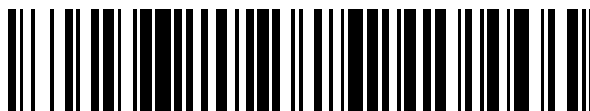


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 083**

51 Int. Cl.:

C08G 73/10 (2006.01)

C08G 65/40 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2014** **PCT/US2014/055328**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.03.2015** **WO15038859**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2014** **E 14771745 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017** **EP 3044248**

54 Título: **Polieterimidas, procedimientos de fabricación, y artículos formados a partir de las mismas**

30 Prioridad:

13.09.2013 US 201314026320

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KUHLMAN, MATTHEW L.

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 658 083 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polieterimidas, procedimientos de fabricación, y artículos formados a partir de las mismas.

5 Antecedentes de la invención

La presente divulgación se refiere a polieterimidas y composiciones que contienen las polieterimidas, así como a su procedimiento de fabricación, y a artículos formados a partir de las composiciones de polieterimidas.

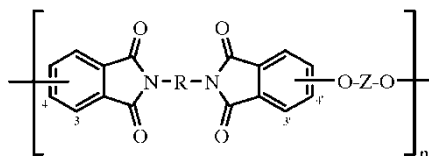
10 Las polieterimidas ("PEI") son polímeros amorfos, transparentes, de altas prestaciones, que tienen una temperatura de transición vítrea ("Tg") mayor que 180°C. Las PEI tienen además una resistencia, resistencia térmica y módulo elevados, y una resistencia química ancha, y de este modo se usan ampliamente en aplicaciones tan diversas como automoción, telecomunicaciones, aeroespacial, eléctrica/electrónica, transporte, y para la asistencia sanitaria.

15 Las polieterimidas se pueden fabricar comercialmente mediante un "proceso de halodesplazamiento". Un anhídrido sustituido con halógeno se hace reaccionar con una diamina para formar una bishaloftalmida. La bishaloftalmida se hace reaccionar entonces con una sal metálica de un compuesto dihidroxilado. A pesar de la gran investigación en la fabricación de polieterimidas producidas usando el proceso de halodesplazamiento, no obstante sigue existiendo la necesidad de una mejora adicional. Por ejemplo, algunas polieterimidas se fabrican actualmente usando una relación 95:5 del 4-isómero al 3-isómero del anhídrido haloftálico, lo que produce un producto que tiene una excelente ductilidad. El incremento de la relación relativa del 3-isómero puede potenciar el flujo y la Tg de las polieterimidas, pero las relaciones de 90:10, o por debajo, dan como resultado una pérdida drástica de la ductilidad.

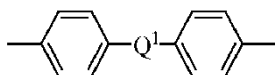
25 En consecuencia, sigue existiendo la necesidad en la técnica de polieterimidas y de procedimientos para la fabricación de polieterimidas que tengan propiedades mejoradas, en particular polieterimidas que tengan una Tg y un caudal mejorados, sin afectar de forma significativamente adversa a la ductilidad. Sería una ventaja adicional si tales mejoras se obtuvieran sin afectar de forma significativamente adversa otras propiedades deseables de las polieterimidas, por ejemplo una o más de la temperatura de desviación térmica, Vicat, y elevada resistencia a la tracción en la fluencia.

Sumario de la invención

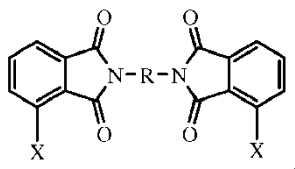
35 En una forma de realización, una composición polimérica comprende una polieterimida que tiene la fórmula



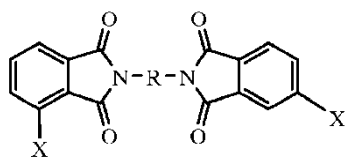
40 en la que n es mayor que 1, cada R es igual o diferente, y se selecciona de un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 30 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada que tiene 2 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene 3 a 10 átomos de carbono, o un grupo divalente de la fórmula



45 en la que Q¹ se selecciona de -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}-, en el que y es 1 a 5 y un derivado halogenado del mismo, cada Z es igual o diferente, y es un resto monocíclico o policíclico de C₆₋₂₄ aromático opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo de C₁₋₁₈, 1 a 8 átomos de halógeno, o una combinación de los mismos, y los enlaces divalentes entre el grupo -O-Z-O- y los sustituyentes fenilo están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', y 4,4', estando formados los enlaces divalentes del grupo -O-Z-O- de una composición de bis(haloftalmida) que comprende, basado en el peso de la composición de bis(haloftalmida), al menos 90% en peso hasta menos de 100% en peso de una 3,3'-bis(haloftalmida) de la fórmula



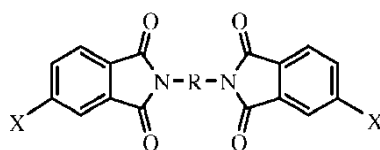
al menos 1% en peso de una 4,3'-bis(haloftalimida) de la fórmula



5

y

de más de 0% en peso a menos de 2% en peso de una 4,4'-bis(haloftalimida) de la fórmula



10

en las que cada X es independientemente fluoro, cloro, bromo, o yodo, y R es como se define anteriormente, y en la que la polieterimida tiene: un contenido menor de 2 por ciento en peso del subproducto cíclico n = 1 de 3,3-bis(haloftalimida) y una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxiaromático de la fórmula MO-Z-OM, en la que M es un metal alcalino y Z es un resto monocíclico o policíclico de C₆₋₂₄ aromático opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo de C₁₋₈, 1 a 8 átomos de halógeno, o una combinación de los mismos; una Tg mayor que 230°C; y una viscosidad a una baja velocidad de cizallamiento: viscosidad a alta velocidad de cizallamiento que es al menos 30% mayor que la viscosidad a baja velocidad de cizallamiento: viscosidad a alta velocidad de cizallamiento de una polieterimida obtenida a partir de un componente de CIPAMI que tiene 3,4-CIPAMI en una cantidad que es menor que 10%.

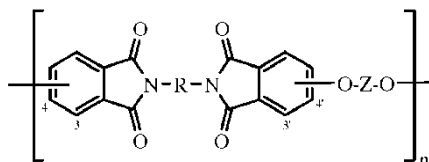
15

20

En otra forma de realización, la polieterimida tiene un contenido cíclico total (n cíclico = 1, 2, y 3) menor que 3,5% en peso, basado en el peso total del polímero, y no muestra ningún depósito ("plate-out") observable en las condiciones de temperatura de moldeo.

25

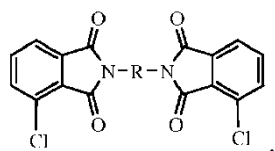
En todavía otra forma de realización, la polieterimida presenta la fórmula



30

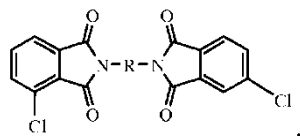
en la que n es mayor que 1, cada R es para-fenileno, cada Z es igual o diferente, y es un resto monocíclico o policíclico de C₆₋₂₄ aromático opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo de C₁₋₁₈, 1 a 8 átomos de halógeno, o una combinación de los mismos, y los enlaces divalentes entre el grupo -O-Z-O- y los sustituyentes fenilo están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', y 4,4', estando formados los enlaces divalentes del grupo -O-Z-O- de una composición de bis(haloftalimida) que comprende de 92% en peso a 98% en peso de una 3,3'-bis(cloroftalimida) de la fórmula

35



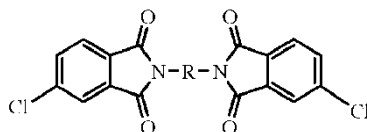
de más de al menos 1% en peso de una 4,3'-bis(cloroftalimida) de la fórmula

40



y

de más de 0% en peso a menos de 2% en peso de una (4,4'-bis(cloroftalimida) de la fórmula



5

en las que R es como se define anteriormente.

10

En otra forma de realización, un procedimiento para la fabricación de la polieterimida comprende añadir la composición de bis(haloftalimida) a un reactor cargado con una sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático a la vez que se mantiene al menos un exceso de 50% en moles de la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático con respecto a la bis(haloftalimida), y una cantidad catalíticamente activa de un catalizador de transferencia de fase, y hacer reaccionar la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático con la composición de bis(haloftalimida).

15

En una forma de realización adicional, un procedimiento para la fabricación de la polieterimida comprende hacer reaccionar una primera porción de la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático con la composición de bis(haloftalimida) para formar una primera composición de polieterimida que tiene un primer peso molecular; y después añadir una segunda porción de la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático a la primera polieterimida para formar una segunda composición de polieterimida que tiene un segundo peso molecular mayor que el primer peso molecular.

20

Se describen composiciones que comprenden las polieterimidas anteriores.

25

Un procedimiento de fabricación de las composiciones anteriores incluye mezclar en fundido las composiciones de la composición mencionada anteriormente.

30

También se describen artículos que comprenden las composiciones anteriores. En una forma de realización, el artículo se selecciona de un reflector, una lente óptica, un conector de fibra óptica, y un adhesivo, específicamente un adhesivo para adherir un metal a un fluoropolímero tal como poli(tetrafluoroetileno). En otra forma de realización, un artículo comprende (i) un sustrato de politetrafluoroetileno que tiene una primera superficie, (ii) un sustrato metálico que tiene una segunda superficie, y (iii) la composición polimérica de la invención situada entre el sustrato de politetrafluoroetileno y el sustrato metálico.

35

Un procedimiento para formar los artículos anteriores incluye conformar, extruir, moldear por soplado, o moldear por inyección las composiciones anteriores para formar el artículo.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los dibujos, descripción detallada, y ejemplos.

40

Breve descripción del dibujo

La figura 1 representa una gráfica de la viscosidad frente a la frecuencia medida a 340°C para cuatro polieterimidas, dos polieterimidas dentro del alcance de nuestra invención y dos polieterimidas usadas en ejemplos comparativos.

45

Descripción detallada de la invención

50

La invención se basa, en parte, en la observación de que ahora es posible obtener un polímero de polieterimida que tiene una combinación de (i) propiedades de temperatura de transición vítrea (T_g) elevada, por ejemplo una T_g que es mayor que 230°C, (ii) una viscosidad mejorada que es sustancialmente menor que la viscosidad de una polieterimida obtenida de un componente de CIPAMI que tiene 3,4-CIPAMI en una cantidad que es menor que 10%, y (iii) un contenido residual cíclico muy bajo, de manera que los artículos obtenidos a partir del polímero no exhiben un depósito observable en las condiciones de temperatura de moldeo. El polímero se obtiene a partir de mezclas de isómeros específicos, por ejemplo mezclas de isómeros de 3,3'-bis(haloftalimida), 4,3'-bis(haloftalimida), y 4,4'-bis(haloftalimida).

55

Más particularmente, la presente invención se basa, en parte, en la observación de que ahora se puede usar un proceso de halodesplazamiento para producir polímeros derivados de composiciones de bishaloftalimida que tienen 90% en peso a menos de 100% en peso de la 3,3'-bis(haloftalimida), específicamente de 92% en peso a 98% en peso de la 3,3'-bis(haloftalimida).

60

Los presentes inventores han encontrado que cuando se añade lentamente 3,3'-bis(haloftalimida) a una suspensión de Na_2BPA , un procedimiento que ellos denominan como el procedimiento de adición inversa (RA),

esto da como resultado una reducción del $n = 1$ cíclico hasta, por ejemplo, 1,8 por ciento en peso (% en peso), que es suficientemente baja para evitar problemas de defectos superficiales y de depósito durante el moldeo. También, la reducción del $n = 1$ cíclico mejora la Tg, sin una reducción en el flujo elevado del material. El procedimiento de RA se puede mejorar adicionalmente con respecto a la reducción del $n = 1$ cíclico mediante adición de un agente de terminación de cadena ("chain stopper"), tal como para-cumilfenol, a la reacción; una disminución adicional hasta 1,8% en peso a 1,3% en peso.

También se descubrió otro procedimiento del procedimiento (denominado en la presente memoria como la adición lenta modificada de sal o MSSA) para reducir el nivel de $n = 1$ cíclico de 15% en peso a 8% en peso modificando el proceso de control. Como se señala anteriormente, el proceso de control añade inicialmente 95% de la sal a la suspensión de CIPAMI, dando como resultado un Mw bajo de 20 K, y entonces se añaden 2 a 4 por ciento en moles de más sal para incrementar el Mw hasta 45-55 K. El procedimiento modificado añade inicialmente 60 a 85 por ciento en moles, específicamente 70 a 80 por ciento en moles de la Na₂BPA a la suspensión de CIPAMI, dando como resultado un Mw de 7.000 uma. Una vez que la reacción está terminada, se añade la mayoría del resto de la Na₂BPA (por ejemplo, 13 a 38% en moles; específicamente 18 a 28% en moles) a la disolución polimérica, dando como resultado un Mw de 45.000 a 55.000 uma, con un nivel de $n = 1$ cíclico de 2,75% en peso. El $n = 1$ cíclico se puede reducir entonces adicionalmente añadiendo 2 a 4 por ciento en moles de un agente de terminación de cadena, tal como una sal sódica de para-cumilfenol, por ejemplo al final de la reacción, dando como resultado un $n = 1$ cíclico de 1,8% en peso.

En resumen, se proporcionan dos nuevos procedimientos (RA y MSSA) para obtener una polieterimida a partir de una mezcla de monómeros con un contenido elevado de 3-CIPA. Este procedimiento proporciona una polieterimida que tiene un incremento en Tg y una disminución de un orden de magnitud en la viscosidad, con menos de 2% en peso de $n = 1$ cíclico. Esto da como resultado una mejora drástica en la reducción del depósito y del defecto superficial cuando se moldean piezas.

Aparte de en los ejemplos de operación, o allí donde se indique de otro modo, todos los números o expresiones que se refieran a cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, y similares, usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se han de entender como modificados en todos los casos por la expresión "alrededor de". En esta solicitud de patente se describen diversos intervalos numéricos. Debido a que estos intervalos son continuos, incluyen cada valor entre los valores mínimo y máximo. Excepto que se indique expresamente de otro modo, los diversos intervalos numéricos especificados en esta solicitud son aproximaciones. Los puntos finales de todos los intervalos dirigidos a la misma composición o propiedad son inclusivos del punto final, e independientemente combinables.

Todos los pesos moleculares en esta solicitud se refieren a pesos moleculares medios ponderales, excepto que se indique de otro modo. Todos los citados pesos moleculares mencionados se expresan en uma.

Los términos "un" y "una" no representan una limitación de la cantidad, sino más bien representan la presencia de al menos uno de los apartados citados. Como se usa en la presente memoria, "su combinación" es inclusiva de uno o más de los elementos citados, opcionalmente junto con un elemento similar no citado. La referencia a lo largo de la memoria descriptiva a "una forma de realización", "otra forma de realización", "una forma de realización", "algunas formas de realización", etc., significa que un elemento particular (por ejemplo, rasgo, estructura, propiedad, y/o característica) descrito en relación con la realización está incluido en al menos una forma de realización descrita en la presente memoria, y puede estar presente o no en otras formas de realización. Además, se ha de entender que el elemento o elementos descritos se pueden combinar de cualquier manera adecuada en las diversas formas de realización.

Los compuestos se describen usando nomenclatura estándar. Por ejemplo, se entiende que cualquier posición no sustituida por cualquier grupo indicado tiene su valencia llena mediante un enlace como se indica, o un átomo de hidrógeno. Para indicar un punto de unión para un sustituyente, se usa un guion ("-") que no está entre dos letras o símbolos. Por ejemplo, -CHO está unido a través de carbono del grupo carbonilo.

El término "alquilo" incluye grupos hidrocarbonados alifáticos insaturados de C₁₋₃₀ de cadena tanto ramificada como lineal, que tienen el número específico de átomos de carbono, por ejemplo 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. "Alquilenilo" significa un grupo hidrocarbonado alifático divalente, saturado, de cadena lineal o ramificada (por ejemplo, metileno (-CH₂-) o propileno (-CH₂)₃-). "Alcoxi" significa un grupo alquilo que está enlazado vía un oxígeno (es decir, alquil-O-), por ejemplo grupos metoxi, etoxi, y sec-butiloxi.

"Alquenilo" significa un grupo hidrocarbonado monovalente, de cadena lineal o ramificada, que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono (por ejemplo, etenilo (-HC=CH₂)).

"Cicloalquilenilo" significa un grupo alquilenilo cíclico divalente, -C_nH_{2n-x}, en el que x representa el número de hidrógenos sustituidos por la ciclación o ciclaciones. "Cicloalquenilo" significa un grupo monovalente que tiene uno o más anillos y uno o más dobles enlaces carbono-carbono en el anillo, en el que todos los miembros del

anillo son carbono (por ejemplo, ciclopentilo y ciclohexilo).

El término "arilo" significa un resto aromático que contiene el número específico de átomos de carbono, tal como fenilo, tropona, indanilo, o naftilo.

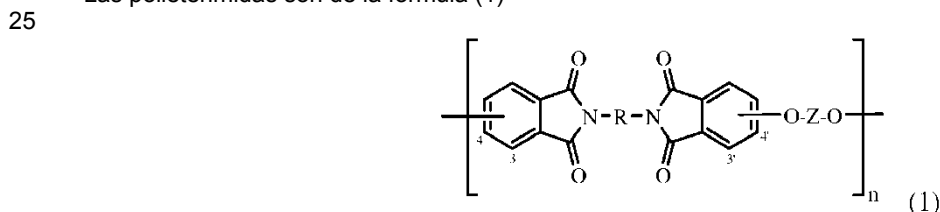
5 El prefijo "halo" significa un grupo o compuesto que incluye uno o más de un sustituyente fluoro, cloro, bromo, yodo, y astatino. Puede estar presente una combinación de diferentes grupos halo (por ejemplo, bromo y fluoro). En una forma de realización, solamente están presentes los grupos cloro.

10 El prefijo "hetero" significa que el compuesto o grupo incluye al menos un anillo que es un heteroátomo (por ejemplo, 1, 2, o 3 heteroátomos), en el que el heteroátomo o heteroátomos es cada uno independientemente N, O, S, Si, o P.

15 "Sustituido" significa que el compuesto o grupo está sustituido con al menos un (por ejemplo, 1, 2, 3, o 4) sustituyentes seleccionados independientemente de un alcoxi de C₁₋₉, un haloalcoxi de C₁₋₉, un nitro (-NO₂), un ciano (-CN), un alquilsulfonilo de C₁₋₆ (-S(=O)₂-alquilo), un arilsulfonilo de C₆₋₁₂ (-S(=O)₂-arilo), un tiol (-SH), un tiociano (-SCN), un tosilo (CH₃C₆H₄SO₂-), un cicloalquilo de C₃₋₁₂, un alqueno de C₂₋₁₂, un cicloalqueno de C₅₋₁₂, un arilo de C₆₋₁₂, un arilalqueno de C₇₋₁₃, un heterocicloalquilo de C₄₋₁₂, o un heteroarilo de C₃₋₁₂, en lugar de hidrógeno, con la condición de que no se supere la valencia normal del átomo sustituido.

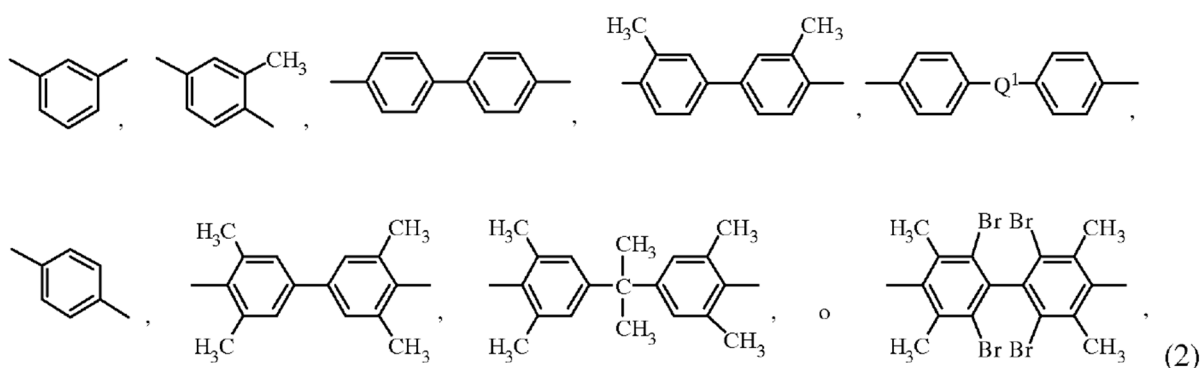
20 Todos los ensayos de ASTM se basan en la edición de 2003 del Annual Book of ASTM Standards, excepto que se indique de otro modo.

Las polieterimididas son de la fórmula (1)



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

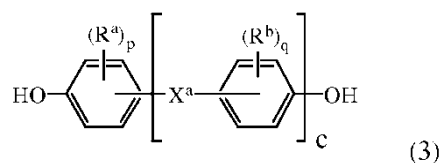
30 El grupo R en la fórmula (1) es un grupo orgánico divalente sustituido o no sustituido, tal como un grupo hidrocarbonado aromático de C₆₋₃₀ o C₆₋₂₀ o un derivado halogenado del mismo, un grupo alqueno de C₂₋₂₀ de cadena lineal o ramificada o un derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalqueno de C₃₋₈ o un derivado halogenado del mismo, o un grupo divalente de la fórmula (2)



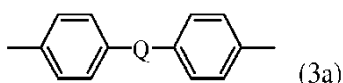
en la que Q¹ es -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}-, y un derivado halogenado del mismo (que incluye grupos perfluoroalqueno), en el que y es un número entero de 1 a 5. En una forma de realización específica, R es m-fenileno o p-fenileno.

40 El grupo Z en la fórmula (1) es también un grupo orgánico divalente sustituido o no sustituido, y puede ser un resto monocíclico o policíclico de C₆₋₂₄ aromático opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo de C₁₋₈, 1 a 8 átomos de halógeno, o una combinación de los mismos, con la condición de que no se supere la valencia de Z. Los grupos Z ejemplares incluyen grupos derivados de un compuesto dihidroxílico de fórmula (3)

45



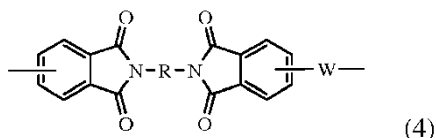
en la que R^a y R^b representan cada uno un átomo de halógeno o un grupo hidrocarbonado monovalente, y pueden ser iguales o diferentes; p y q son cada uno independientemente números enteros de 0 a 4; c es 0 a 4; y X^a es un grupo puente que conecta los grupos aromáticos sustituidos con hidroxilo, en el que el grupo puente y el sustituyente hidroxilo de cada grupo arileno de C_6 están dispuestos en orto, meta, o para (específicamente, para) entre sí en el grupo arileno de C_6 . El grupo puente X^a puede ser un enlace sencillo, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}(\text{O})-$, $-\text{S}(\text{O})_2-$, $-\text{C}(\text{O})-$, o un grupo orgánico de C_{1-18} . El grupo puente orgánico de 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 de C_{1-18} se puede disponer de tal manera que los grupos arileno de C_6 conectados al mismo estén cada uno conectados a un carbono alquilidénico común, o a diferentes carbonos del grupo puente orgánico de C_{1-18} . Un ejemplo específico de un grupo Z es un grupo divalente de fórmula (3a)



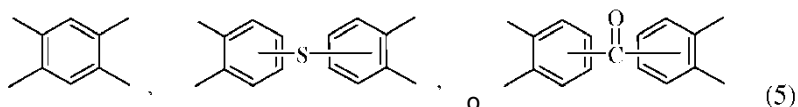
en la que Q es $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}-$, y $-\text{C}_y\text{H}_{2y}-$, y un derivado halogenado del mismo (incluyendo un grupo perfluoroalquileo), en el que y es un número entero de 1 a 5. En una forma de realización específica, Z derivado de bisfenol A, en el que Q es 2,2-isopropilideno.

En otra forma de realización específica, la polieterimida comprende más de 1, específicamente 10 a 1.000, o más específicamente, 10 a 500 unidades estructurales, de fórmula (1), en la que R es un grupo divalente de fórmula (2) en la que Q^1 es $-\text{C}_y\text{H}_{2y}-$, en el que y es un número entero de 1 a 5, o un derivado halogenado del mismo, y Z es un grupo de fórmula (3). En una forma de realización específica, R es m-fenileno, p-arilendifenilsulfona, o una combinación de los mismos, y Z es 2,2-(4-fenileno)isopropilideno. Por ejemplo, una polieterimida sulfona comprende unidades estructurales de fórmula (1) en las que al menos 50% en moles de los grupos R tienen la fórmula (2), en la que Q^1 es $-\text{SO}_2-$, 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 es 2,2-(4-fenileno)isopropilideno.

La polieterimida puede ser un copolímero, y se pueden usar combinaciones de polieterimidas. En una forma de realización, la polieterimida comprende opcionalmente unidades imídicas estructurales adicionales, por ejemplo unidades imídicas de fórmula (4)

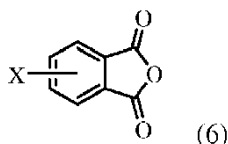


en la que R es como se describe en la fórmula (1), y W es un enlazador de fórmulas (5)

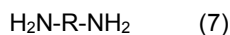


Estas unidades imídicas estructurales adicionales pueden estar presentes en cantidades que oscilan de 0 a 10% en moles del número total de unidades, específicamente 0 a 5% en moles, más específicamente 0 a 2% en moles. En una forma de realización, en la polieterimida no hay unidades imídicas adicionales.

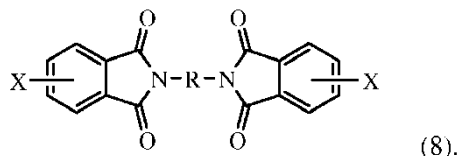
Las polieterimidas se preparan mediante el denominado procedimiento de "halodesplazamiento" o "clorodesplazamiento". En este procedimiento, un anhídrido haloftálico de fórmula (6)



en la que X es un halógeno, se condensa con una diamina orgánica de la fórmula (7)



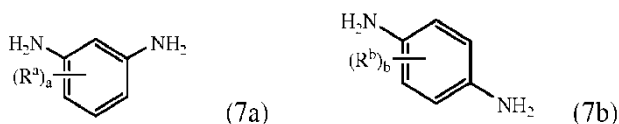
en la que R es como se describe en la fórmula (1), para formar una bis(haloftalimida) de fórmula (8)



En una forma de realización, X es un halógeno, específicamente fluoro, cloro, bromo, o yodo, más específicamente cloro. Se puede usar una combinación de diferentes halógenos.

Los ejemplos ilustrativos de compuestos amínicos de fórmula (7) incluyen etilendiamina, propilendiamina, trimetilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, 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, éter bis(p-b-amino-t-butilfenílico), bis(p-b-metil-o-aminofenil)benceno, bis(p-b-metil-o-aminopentil)benceno, 1,3-diamino-4-isopropilbenceno, éter bis(4-aminofenílico) y 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxano. Se pueden usar combinaciones de estas aminas. Los ejemplos ilustrativos de compuestos amínicos de fórmula (7) que contienen grupos sulfona incluyen diamino difenil sulfona (DDS) y bis(aminofenoxifenil)sulfonas (BAPS). Se pueden usar combinaciones que comprenden cualquiera de las aminas anteriores.

En una forma de realización específica, la diamina (7) es una meta-fenilendiamina (7a) o una para-fenilendiamina (7b)



en las que R^1 y R^2 son, cada uno independientemente, un átomo de halógeno, nitro, ciano, grupo alifático de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, grupo aromático de $\text{C}_2\text{-C}_{40}$, y a y b son, cada uno independientemente, 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, o 1,3-diamino-4-isopropilbenceno. Se pueden usar combinaciones que comprenden cualquiera de las aminas anteriores.

La condensación de anhídrido haloftálico (6) y amina (7) (imidación) se puede realizar en ausencia o en presencia de un catalizador. Los catalizadores de transferencia de fases ejemplares para la imidación incluyen fenilfosfinato de sodio (SPP), ácido acético, hexaetilguanidinio, ácido benzoico, ácido ftálico, o derivados sustituidos de los mismos. En una forma de realización, como catalizador de la imidación, se usa fenilfosfinato de sodio. Si se usa, el catalizador está presente en una cantidad eficaz para acelerar la reacción, por ejemplo de aproximadamente 0,1% en peso a 0,3% en peso, basado en el peso de la diamina.

La reacción se lleva a cabo generalmente en presencia de un disolvente relativamente no polar, preferiblemente con un punto de ebullición por encima de aproximadamente 100°C , específicamente por encima de alrededor de 150°C , por ejemplo o-diclorobenceno, diclorotolueno, 1,2,4-triclorobenceno, difenilsulfona, un monoalcoxibenceno tal como anisol, veratrol, éter difenílico, o fenetol. Se pueden mencionar particularmente orto-diclorobenceno y anisol.

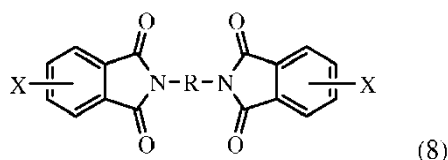
Las bis(haloftalimidas) (8) se preparan generalmente al menos 110°C , específicamente 150° a 275°C , más específicamente 175° a 225°C . A las temperaturas por debajo de 110°C , las velocidades de reacción pueden ser demasiado lentas para una operación económica. Se pueden usar presiones atmosféricas o superatmosféricas, por ejemplo hasta 5 atmósferas, para facilitar el uso de temperaturas elevadas sin provocar que el disolvente se pierda por evaporación.

El disolvente, la diamina (7), y el anhídrido haloftálico (6) se pueden combinar en cantidades de manera que el

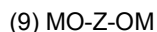
contenido de sólidos total durante la reacción para formar bis(haloftalimida) (8) no supere alrededor de 25% en peso, o alrededor de 17% en peso. El "contenido de sólidos total" expresa la proporción de los agentes reaccionantes como un porcentaje del peso total que comprende líquidos presentes en la reacción en cualquier momento dado.

Se usa una relación molar de anhídrido haloftálico (6) a diamina (7) de 1,98:1 a 2,04:1, específicamente 2:1. Aunque se pueden emplear otras relaciones, puede ser deseable un ligero exceso de anhídrido o de diamina. Se mantiene un balance estequiométrico apropiado entre el anhídrido haloftálico (6) y la diamina (7) para evitar subproductos indeseables que puedan limitar el peso molecular del polímero, y/o dar como resultado polímeros con grupos terminales amínicos. En consecuencia, en una forma de realización, la imidación transcurre añadiendo diamina (7) a una mezcla de anhídrido haloftálico (6) y disolvente para formar una mezcla de reacción que tiene una relación molar inicial buscada de anhídrido haloftálico a diamina; calentando la mezcla de reacción hasta una temperatura de al menos 100°C (opcionalmente en presencia de un catalizador de imidación); analizando la relación molar de la mezcla de reacción calentada, para determinar la relación molar inicial real de anhídrido haloftálico (6) a diamina (7); y, si es necesario, añadiendo anhídrido haloftálico (6) o diamina (7) a la mezcla de reacción analizada, para ajustar la relación molar de anhídrido haloftálico (6) a diamina (7) a 2,01 a 2,3.

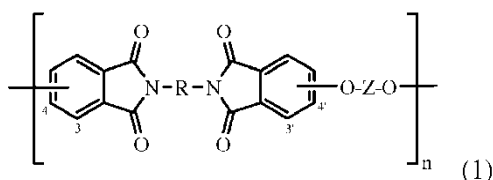
Tras la imidación, el grupo halógeno X de la bis(haloftalimida) (8)



se desplaza por reacción con una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxiaromático de fórmula (9)

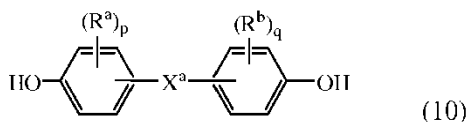


en la que M es un metal alcalino y Z es como se describe en la fórmula (1), para proporcionar la polieterimida de fórmula (1)



en la que n, R y Z son como se definen anteriormente.

El metal alcalino M puede ser cualquier metal alcalino, y es típicamente potasio o sodio. La sal de metal alcalino se puede obtener mediante reacción del metal con un compuesto dihidroxilado monocíclico o policíclico de C₆₋₂₄ aromático opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo de C₁₋₈, 1 a 8 átomos de halógeno, o una combinación de los mismos, por ejemplo un compuesto de fórmula (3), más específicamente, un compuesto dihidroxilado que corresponde a uno de los grupos de fórmulas (3a), y todavía más específicamente, un compuesto bisfenólico de fórmula (10)



en la que R^a, R^b, y X^a son como se describen en la fórmula (3). Por ejemplo, se puede usar 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano ("bisfenol A" o "BPA").

La polimerización mediante reacción de bis(haloftalimida) (8) con una sal de metal alcalino (9) se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de un catalizador de transferencia de fase que es sustancialmente estable en las condiciones de reacción usadas, en particular temperatura. Los catalizadores de transferencia de fases ejemplares para la polimerización incluyen sales de hexaalquilguanidinio y de α,ω-bis(pentaalquilguanidinio)alcano. Ambos tipos de sales se denominan en la presente memoria como "sales de guanidinio".

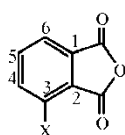
La polimerización se lleva a cabo generalmente en presencia de un disolvente relativamente no polar, preferiblemente con un punto de ebullición por encima de alrededor de 100°C, específicamente por encima de alrededor de 150°C, por ejemplo o-diclorobenceno, diclorotolueno, 1,2,4-triclorobenceno, difenilsulfona, un monoalcoxibenceno tal como anisol, veratrol, éter difenílico, o fenetol. Se pueden mencionar particularmente

La polimerización se puede llevar a cabo a una temperatura de al menos 110°C, específicamente 150° a 275°C, más específicamente 175° a 225°C. A las temperaturas por debajo de 110°C, las velocidades de reacción pueden ser demasiado lentas para una operación económica. Se pueden usar presiones atmosféricas o superatmosféricas, por ejemplo hasta 5 atmósferas, para facilitar el uso de temperaturas elevadas sin provocar que el disolvente se pierda por evaporación.

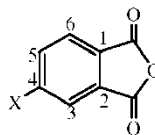
En una forma de realización, se añade sal de metal alcalino (9) al disolvente orgánico, y el agua se elimina de la mezcla, por ejemplo como su azeótropo. Entonces se añade la bis(haloftalimida) (8), y el agua se elimina de la mezcla, por ejemplo como su azeótropo, seguido de la adición de un catalizador en una disolución previamente seca en disolvente orgánico. La eliminación del agua del sistema se puede lograr en procedimientos discontinuos, semicontinuos o continuos, usando medios conocidos en la técnica tales como una columna de destilación junto con uno o más reactores. En una forma de realización, una mezcla de agua y líquido orgánico no polar que destila de un reactor se envía a una columna de destilación en la que el agua se extrae por la parte superior y el disolvente se recicla nuevamente al reactor a una velocidad para mantener o incrementar la concentración deseada de sólidos. Otros procedimientos para eliminar el agua incluyen hacer pasar el destilado condensado a través de un techo secante para la adsorción química o física del agua.

La relación molar de la bis(haloftalimida) (8) a la sal de metal alcalino (9) puede ser alrededor de 1,0:0,9 a 0,9:1,0. Un contenido de sólidos de la bis(haloftalimida) (8) en la polimerización puede ser 15% en peso a 40% en peso, basado en el peso total de la mezcla de polimerización.

De este modo, un procedimiento para la fabricación de las polieterimidias a partir de la composición de bis(haloftalimida) comprende hacer reaccionar, en presencia de una cantidad catalíticamente activa de un catalizador de transferencia de fase, la sal de metal alcalino (9) con una bis(haloftalimida) (8). Se ha descubierto por los inventores de la presente que se pueden obtener propiedades deseables de la polieterimida mediante una selección cuidadosa de los regioisómeros de las bis(haloftalimidias) (8) usadas para fabricar las polieterimidias. En particular, las bis(haloftalimidias) (8) se pueden formar a partir del anhídrido 3-haloftálico (6a) y/o el anhídrido 4-haloftálico (6b)

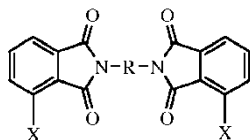


(6a)

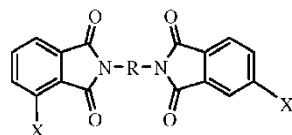


(6b)

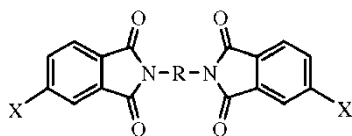
para proporcionar la 3,3'-bis(haloftalimida) (8a), la 3,4'-bis(haloftalimida) (8b), y/o la 4,4'-bis(haloftalimida) (8c).



(8a)



(8b)

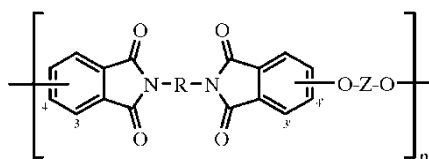


(8c)

Como se puede observar de la fórmula (8b), cuando R es simétrico (por ejemplo, un 1,3-fenileno o 1,4-fenileno),

los isómeros de 3,4' y 3,4' son iguales, pero cuando R no es simétrico (por ejemplo, 1-metil-2,3-fenileno) los regioisómeros de 3,4' y 4,3' no son iguales. La referencia al isómero 3,4', en la presente memoria y en las reivindicaciones, incluye específicamente el isómero 4,3', independientemente de si R es simétrico. En una forma de realización específica, se hace reaccionar una combinación de anhídrido 3-cloroftálico (3-CIPA), anhídrido 4-cloroftálico (4-CIPA), y una diamina (7) (por ejemplo, meta-fenilendiamina) para producir la composición de bis(cloroftalimida) (CIPAMI) como una mezcla de la 3,3'-bis(cloroftalimida) (3,3'-CIPAMI) (1,3-bis[N-(3-cloroftalimido)]benceno), la 3,4'-bis(cloroftalimida) (3,4'-CIPAMI) (1,1,3-bis[N-(3-cloroftalimido), 4-cloroftalimido]benceno), y la 4,4'-bis(cloroftalimida) (4,4'-CIPAMI) (1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno).

La composición de bis(haloftalimida) se polimeriza entonces con una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxilado aromático (9) como se describe anteriormente. Las polieterimiditas fabricadas a partir de estas composiciones tienen los grupos -O-Z-O- en la polieterimida en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', y 4,4' en la misma o sustancialmente en la misma relación que en las composiciones de bis(haloftalimida). En una forma de realización, la polieterimida es de la fórmula (1)



en la que n, R, y Z son como se definen anteriormente. Además, en base al porcentaje en moles totales de los grupos -O-Z-O- en la polieterimida, las polieterimiditas tienen de más de 45 a menos de 75 por ciento en moles de los enlaces divalentes de los grupos -O-Z-O- en la posición 3,3', más de 0 y menos de 10 por ciento en moles de los enlaces divalentes de los grupos -O-Z-O- en las posiciones 3,4', y 4',3, y de más de 45 a menos de 75 por ciento en moles de los enlaces divalentes de los grupos -O-Z-O- en la posición 4,4'; o más de 45 a menos de 55 por ciento en moles de los enlaces divalentes de los grupos -O-Z-O- están en la posición 3,3', menos de 10 por ciento en moles de los grupos -O-Z-O- están en las posiciones 3,4' y 4',3, y más de 45 a menos de 55 por ciento en moles de los grupos -O-Z-O- están en la posición 4,4'. Se pueden usar otros porcentajes en moles, que reflejan los porcentajes en peso en las composiciones de bis(haloftalimida) descritas en la presente memoria. Por supuesto, estas polieterimiditas pueden tener una cualquiera o más de las propiedades y características descritas en la presente memoria, por ejemplo una o más de menos de 3.000 partes por millón de un haluro, en base a las partes totales de la polieterimida; menos de 5% en peso de un subproducto cíclico, en base al peso total de la polieterimida.

En la reacción se añade un agente de terminación de cadena. Preferentemente, el agente de terminación de cadena se añade antes o después de que se logra la meseta del Mw, y el agente de terminación de cadena es de 2 a 6% en moles de un derivado de fenóxido sódico. En una forma de realización, la cantidad de agente de terminación de cadena es 3 a 4% en moles. En otra forma de realización, el derivado agente de terminación de cadena de fenóxido sódico es para-cumilfenol sódico, o fenol sódico.

Las composiciones pueden comprender además opcionalmente una carga de refuerzo, por ejemplo una carga plana, similar a una lámina, y/o fibrosa. Típicamente, la carga plana, similar a una lámina, tiene una longitud y anchura al menos diez veces mayor que su grosor, en la que el grosor es de 1 a 1.000 micrómetros (μm). Las cargas de refuerzo ejemplares de este tipo incluyen escamas de vidrio, mica, carburo de silicio en escamas, diboruro de aluminio, escamas de aluminio, y escamas de acero; wollastonita, que comprende wollastonita tratada superficialmente; carbonato de calcio, que comprende tiza, caliza, mármol y carbonatos de calcio sintéticos y precipitados, generalmente en forma de partículas molidas; talco, que comprende talco fibroso, modular, en forma de agujas, y laminar; caolín, que comprende caolín duro, blando, calcinado, y caolín que comprende diversos revestimientos conocidos en la técnica para facilitar la compatibilidad con la resina de la matriz polimérica; mica; y feldespatos.

Las cargas de refuerzo ejemplares también incluyen cargas fibrosas tales como fibras inorgánicas cortas, cargas fibrosas minerales naturales, fibras de cristal un solo cristal, 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 mezclas que comprenden al menos uno de silicatos de aluminio, óxidos de aluminio, óxidos de magnesio, y sulfato cálcico hemihidratado. Las fibras de un solo cristal o "triquitos" incluyen carburo de silicio, alúmina, carburo de boro, fibras de un solo cristal de hierro, níquel, y cobre. También se pueden usar fibras de vidrio, que comprenden fibras de vidrio tales como vidrios E, ECR, S, y NE y cuarzo, y similares.

Tales cargas de refuerzo se pueden proporcionar en forma de fibras monofilamentosas o multifilamentosas, y se pueden usar solas o en combinación con otros tipos de fibra, mediante, por ejemplo, construcciones de co-trenzado o núcleo/vaina, lado a lado, de tipo naranja o matriz y fibrillas, o mediante otros procedimientos conocidos por un experto en la técnica de fabricación de fibras. Las estructuras cotejadas 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 se pueden suministrar en forma de, por ejemplo, mechas, refuerzos fibrosos tejidos, tales como tejidos de 0-90 grados, refuerzos fibrosos no tejidos tales como fieltro de hebra continua, fieltro de hebra cortada, tejidos, papeles y fieltros, y refuerzos tejidos tridimensionalmente, preformas y trenzas.

- 5 Las fibras de refuerzo pueden tener un diámetro de 5 a 25 micrómetros, específicamente diámetros de 9 a 15 micrómetros. Al preparar composiciones de moldeo, es conveniente usar fibras de refuerzo tales como fibra de vidrio en forma de hebras cortadas de 3 milímetros a 15 milímetros de longitud. En artículos moldeados a partir de estas composiciones, por otro lado, se encontrarán típicamente longitudes más cortas, debido a que durante la formación de la composición se puede producir una fragmentación considerable. Se pueden usar combinaciones de cargas fibrosas rígidas con cargas planas, similares a láminas, por ejemplo para reducir el combado de un artículo moldeado.

15 En algunas aplicaciones, puede ser deseable tratar la superficie de la carga con un agente de acoplamiento químico para mejorar la adhesión a una resina termoplástica en la composición. Los ejemplos de agentes de acoplamiento útiles son alcoxisilanos y alcoxircirconatos. Son especialmente útiles los alcoxisilanos amino, epoxi, amido o tiofuncionales. Se prefieren los revestimientos de fibras con una elevada estabilidad térmica, para prevenir la descomposición del revestimiento, lo que podría dar como resultado la espumación o la generación de gas durante el procesamiento a las temperaturas elevadas de la masa fundida requeridas para formar las composiciones en piezas moldeadas.

20 La cantidad de carga de refuerzo usada en las composiciones de polieterimida pueden variar ampliamente, y es aquella cantidad eficaz para proporcionar las propiedades físicas y resistencia a la llama deseadas. En algunos casos, la carga de refuerzo está presente en una cantidad de más de 10% en peso a 60% en peso, más específicamente 15% en peso a 40% en peso, e incluso más específicamente 20% en peso a 35% en peso, cada uno basado en el peso total de la composición.

30 Las composiciones de polieterimida pueden comprender además opcionalmente uno o más tipos de cargas en partículas. Las cargas en partículas ejemplares incluyen polvo de sílice, tal como sílice pirolizada y sílice cristalina; polvo de nitruro de boro y polvos de silicato de boro; alúmina, y óxido de magnesio (o magnesia); esferas de silicato; carbonilla; cenosferas; aluminosilicato (armosferas); arena de sílice natural; cuarzo; cuarcita; perlita; trípoli; tierra de diatomeas; sílice sintética; y sus combinaciones. Todas las cargas anteriores se pueden tratar superficialmente con silanos para mejorar la adhesión y dispersión con la resina de la matriz polimérica. Cuando está presente, la cantidad de carga en partículas adicional en la composición de polieterimida puede variar ampliamente, y es aquella cantidad eficaz para proporcionar las propiedades físicas y resistencia a la llama deseadas. En algunos casos, la carga en partículas está presente en una cantidad de 1% en peso a 80% en peso, específicamente 5% en peso a 30% en peso, más específicamente 5% en peso a 20% en peso, cada uno basado en el peso total de la composición.

40 Las composiciones de polieterimida pueden incluir diversos aditivos incorporados normalmente en las composiciones poliméricas de este tipo, con la condición de que cualquier aditivo se seleccione para no afectar de forma significativamente adversa las propiedades deseadas de la composición. Los aditivos ejemplares incluyen catalizadores (por ejemplo, para facilitar la reacción entre un modificador de impacto y el poliéster), antioxidantes, estabilizantes térmicos, estabilizantes de la luz, aditivos que absorben la luz ultravioleta (UV), extintores, plastificantes, lubricantes, agentes de liberación del molde, agentes antiestáticos, aditivos de efectos visuales tales como colorantes, pigmentos, y aditivos de efectos de la luz, resistencias a la llama, agentes antigoteo, y estabilizantes de la radiación. Se pueden usar combinaciones de aditivos. Los aditivos anteriores (excepto cualesquiera cargas) están presentes generalmente en una cantidad de 0,005% en peso a 20% en peso, específicamente 0,01% en peso a 10% en peso, basado en el peso total de la composición.

50 Los antioxidantes adecuados pueden ser compuestos tales como fosfitos, fosfonitos, y fenoles impedidos, o sus mezclas. Los estabilizantes que contienen fósforo, que comprenden fosfitos de triarilo y fosfonatos de arilo, son aditivos útiles. Tampoco se pueden descartar compuestos que contienen fósforo difuncional. Los estabilizantes preferidos pueden tener un peso molecular mayor o igual a 300. Algunos compuestos ejemplares son fosfito de tris-di-terc-butilfenilo, disponible de Ciba Chemical Co. como IRGAPHOS® 168, y difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol, disponible comercialmente de Dover Chemical Co. como DOVERPHOS® S-9228.

60 Los ejemplos de fosfitos y fosfonitos incluyen: fosfito de trifenilo, fosfitos de difenilo y alquilo, fosfitos de fenilo y dialquilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de trilauro, fosfito de trioctadecilo, difosfito de diestearilpentaeritritol, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), difosfito de diisodocilpentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)-pentaeritritol, difosfito de diisodociloxipentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4,6-tris(terc-butilfenil)pentaeritritol, trifosfito de triestearilsorbitol, difosfonito de tetraquis(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"-nitrilo[tris(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito de trietilo], (3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito de 2-etilhexilo, y 5-butil-5-etil-2-(2,4,6-tri-terc-butilfenoxi)-1,3,2-dioxafosfirano.

Se contemplan combinaciones que comprenden más de un compuesto de organofósforo. Cuando se usan en combinación, los compuestos de organofósforo pueden ser del mismo tipo o de tipos diferentes. Por ejemplo, una combinación puede comprender dos fosfitos, o una combinación puede comprender un fosfito y un fosfonito. En algunas formas de realización son útiles los estabilizantes que contienen fósforo con un peso molecular mayor o igual a 300. Los estabilizantes que contienen fósforo, por ejemplo un fosfito de arilo, pueden estar presentes en la composición en una cantidad de 0,005% en peso a 3% en peso, específicamente 0,01% en peso a 1,0% en peso, basado en el peso total de la composición.

También se pueden usar fenoles impedidos como antioxidantes, por ejemplo monofenoles alquilados, y bisfenoles alquilados o polifenoles. Los monofenoles alquilados ejemplares 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-di-nonil-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 sus mezclas. Los alquilidenbisfenoles ejemplares incluyen 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(alfa-metilciclohexil)-fenol], 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenbis[6-(alfa-metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis[6-(alfa, alfa-dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenbis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilenbis(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-hidroxi-bencil)-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, bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)butirato de etilenglicol], bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)diciclopentadieno, tereftalato de bis[2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenol], 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 sus mezclas.

El compuesto de fenol impedido puede tener un peso molecular mayor o igual a 300 g/mol. El peso molecular elevado puede ayudar a retener el resto de fenol impedido en la masa fundida del polímero a temperaturas elevadas de procesamiento, por ejemplo mayores o iguales a 300°C. Los estabilizantes de fenoles impedidos están presentes habitualmente en la composición en una cantidad de 0,005% en peso a 2% en peso, específicamente 0,01% en peso a 1,0% en peso, basado en el peso total de la composición.

Los ejemplos de agentes de liberación del molde incluyen ácidos carboxílicos tanto alifáticos como aromáticos y sus ésteres de alquilo, por ejemplo, ácido esteárico, ácido behénico, tetraestearato de pentaeritritol, triestearato de glicerina, y diestearato de etilenglicol. También se pueden usar como agentes de liberación del molde las poliolefinas tales como polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad, y homopolímeros y copolímeros de poliolefinas similares. Los agentes de liberación del molde están presentes típicamente en la composición en 0,05% en peso a 10% en peso, basado en el peso total de la composición, específicamente 0,1% en peso a 5% en peso. Los agentes de liberación del molde preferidos tendrán un peso molecular elevado, típicamente mayor que 300, para prevenir la pérdida del agente de liberación desde la mezcla polimérica fundida durante el procesamiento de la masa fundida.

En particular, se puede añadir una poliolefina opcional para modificar las características de resistencia química y las características de liberación del molde de la composición. Se pueden usar homopolímeros tales como polietileno, polipropileno, polibuteno, ya sea separadamente o en combinación. El polietileno se puede añadir como polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), o polietileno ramificado. Las poliolefinas también se pueden usar en forma copolimérica con compuestos que contienen radicales de ácido carbónico, tales como ácido maleico o ácido cítrico, o sus anhídridos, compuestos ácidos que contienen 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 HDPET, se usa en una cantidad de más de 0% en peso a 10% en peso, específicamente 0,1% en peso a 8% en peso, más específicamente de 0,5% en peso a 5% en peso, todos basados en el peso total de la composición.

En algunas formas de realización, las composiciones pueden incluir además al menos un polímero adicional. Los ejemplos de tales polímeros adicionales incluyen, y no se limitan a, PPSU (polifenilensulfona), polieterimidaz, PSU (polisulfona), PPET (polifeniléneter), PFA (perfluoroalcoxicano), MFA (copolímero de TFE tetrafluoroetileno y PFVE éter vinílico perfluorado), FEP (polímeros fluorados de etileno y propileno), PPS (poli(sulfuro de fenileno)), PTFE (politetrafluoroetileno), PA (poliamida), PBI (polibencimidazol) y PAI (poli(amida-imida)), poli(étersulfona), poli(arilsulfona), polifenilenos, polibenzoxazoles, polibenzotiazoles, así como sus mezclas y copolímeros. Cuando está presente, el polímero se usa en una cantidad de más de 0% en peso a 20% en peso, específicamente 0,1% en peso a 15% en peso, más específicamente de 0,5% en peso a 10% en peso, todos ellos basados en el peso total de la composición. En una forma de realización, no está presente en la composición ningún otro polímero distinto de la polieterimida como se describe en la presente memoria.

También pueden estar presentes de forma opcional los colorantes tales como aditivos pigmentarios y/o tintóreos. Los pigmentos útiles pueden incluir, por ejemplo, pigmentos inorgánicos tales como óxidos metálicos y óxidos de metales 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, o similares de sodio; negros de humo; ferritas de cinc; azul ultramarino; pigmentos orgánicos tales como azos, diazos, quinacridonas, perilenos, ácidos naftalentetracarboxílicos, flavantronas, isoindolinonas, tetracloroisoindolinonas, antraquinonas, entronas, dioxazinas, ftalocianinas, y azolacas; Rojo Pigmentario 101, Rojo Pigmentario 122, Rojo Pigmentario 149, Rojo Pigmentario 177, Rojo Pigmentario 179, Rojo Pigmentario 202, Violeta Pigmentario 29, Azul Pigmentario 15, Azul Pigmentario 60, Verde Pigmentario 7, Amarillo Pigmentario 119, Amarillo Pigmentario 147, Amarillo Pigmentario 150, y Marrón Pigmentario 24; o combinaciones que comprenden al menos uno de los pigmentos anteriores. Los pigmentos se usan generalmente en una cantidad de 0% en peso a 10% en peso, específicamente 0% en peso a 5% en peso, basado en el peso total de la composición. En algunos casos, cuando se desea un impacto mejorado, los pigmentos tales como dióxido de titanio tendrán un tamaño medio de partículas menor que 5 μm .

La composición también puede incluir opcionalmente un fluoropolímero, en una cantidad eficaz para proporcionar propiedades antigoteo u otras propiedades beneficiosas a la composición de resina. En un caso, el fluoropolímero está presente en una cantidad de 0,01% en peso a 5,0% en peso de la composición. En las patentes US n° 3.671.487, n° 3.723.373, y n° 3.383.092, por ejemplo, se exponen ejemplos de fluoropolímeros adecuados y procedimientos para obtener tales fluoropolímeros. Los fluoropolímeros adecuados incluyen homopolímeros y copolímeros que comprenden unidades estructurales derivadas de uno o más monómeros alfa-olefínicos fluorados, por ejemplo $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CHF}=\text{CF}_2$, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ y $\text{CH}_2=\text{CHF}$, y fluoropropilenos tales como, por ejemplo, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$, $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$ y $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$.

También se pueden usar 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 más monómeros fluorados y uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados no fluorados que son copolimerizables con los 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, prefiriéndose el homopolímero de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE).

El fluoropolímero se puede premezclar de alguna manera con un polímero, tal como una resina de policarbonato aromático o de polieterimida. Por ejemplo, una dispersión acuosa de fluoropolímero y una resina de policarbonato se puede precipitar por vapor para formar un concentrado de fluoropolímero para uso como un aditivo inhibidor del goteo en composiciones de resina termoplásticas, como se describe, por ejemplo, en la patente U.S. n° 5.521.230. Como alternativa, el fluoropolímero puede estar encapsulado.

En algunos casos, se desea tener composiciones de polieterimida que estén esencialmente libres de bromo y cloro. "Esencialmente libres" de bromo y cloro significa que la composición tiene menos de 3% en peso de bromo y cloro, y en otras formas de realización, menos de 1% en peso de bromo y cloro por peso de la composición. En otras formas de realización, la composición está libre de halógenos. "Libre de halógenos" se define por tener un contenido de halógeno (cantidad total de flúor, bromo, cloro y yodo) menor o igual a 1.000 partes en peso de halógeno por partes por millón en peso de la composición total (ppm). La cantidad de halógeno se puede determinar mediante análisis químico normal, tal como absorción atómica.

Las composiciones de polieterimida se pueden preparar mezclando los ingredientes en condiciones para la formación de una mezcla íntima. Tales condiciones incluyen a menudo mezclar en estado fundido en extrusoras de tipo de un solo tornillo o de doble tornillo, cubeta de mezclamiento, o dispositivos de mezclamiento similares que pueden aplicar un cizallamiento a los componentes. A menudo se prefieren extrusoras de doble tornillo debido a su capacidad de mezclamiento más intenso y a su capacidad de autolimpieza, con respecto a las extrusoras de un solo tornillo. A menudo es ventajoso aplicar vacío a la mezcla a través de al menos un puerto de escape en la extrusora, para eliminar impurezas volátiles en la composición. A menudo, es ventajoso secar los polímeros de polieterimida antes de la fusión. El procesamiento de la masa fundida se lleva a cabo a menudo a 320° hasta 380°C para evitar la degradación excesiva del polímero mientras que todavía se permite una fusión suficiente para obtener una mezcla polimérica íntima libre de cualesquiera componentes no fundidos. La mezcla polimérica también se puede filtrar en estado fundido usando un filtro de vela o de tamiz de 40 a 100 micrómetros, para eliminar los puntos negros indeseables u otros contaminantes heterogéneos.

En un procedimiento ejemplar, los diversos componentes se colocan en un formulador de extrusión para producir una hebra continua, que se enfría y luego se corta en peletes. En otro procedimiento, los componentes se mezclan mediante mezclamiento en seco, y entonces se hacen fluir a un molino y se desmenuzan, o se extruyen y se cortan. La composición, y cualesquiera componentes opcionales, también se puede mezclar y moldear directamente, por ejemplo mediante técnicas de moldeado por inyección o por transferencia. Preferiblemente, todos los componentes se liberan de tanta agua como sea posible. Además, se lleva a cabo la formulación del

compuesto para asegurar que el tiempo de residencia en la máquina es corto; la temperatura se controla cuidadosamente; se utiliza el calor de fricción; y se obtiene una mezcla íntima entre los componentes.

5 La composición se puede moldear entonces en cualquier equipo usado convencionalmente para composiciones termoplásticas, tal como una máquina de moldeo por inyección de tipo Newbury o van Dorn, con temperaturas del cilindro convencionales, a 350° a 400°C, y temperaturas del molde convencionales a 100° a 170°C.

Las propiedades físicas de la composición de polieterimida se pueden variar para lograr las propiedades de comportamiento deseadas.

10 También, las polieterimidas pueden tener una relación de una viscosidad a baja velocidad de cizallamiento a una viscosidad a alta velocidad de cizallamiento que es al menos 30% mayor que la misma relación de la misma polieterimida fabricada usando la composición de bis(haloftalimida) que comprende más de 10% en peso de la 3,4'-bis(haloftalimida), determinada cada una mediante reometría de placas paralelas.

15 En una característica ventajosa adicional, las polieterimidas pueden tener niveles reducidos de subproductos cíclicos que surgen de la reacción intramolecular de la sal de metal alcalino (9) y las bis(haloftalimidas) (8). En una forma de realización, las polieterimidas fabricadas como se describe anteriormente comprenden, basado en partes de la polieterimida, menos de 5% en peso, específicamente menos de 3% en peso, más específicamente menos de 1,5% en peso de los subproductos cíclicos de la sal de metal alcalino (9) y la bis(haloftalimida) (8), específicamente la bis(cloroftalimida).

20 Las polieterimidas que tienen subproductos cíclicos bajos no tienen un depósito observable en las condiciones de la temperatura de moldeo, que produce productos moldeados de mayor calidad y aceptabilidad en aplicaciones eléctricas/electrónicas.

25 Las polieterimidas pueden tener un peso molecular medio ponderal (Mw) de 5.000 a 100.000 gramos por mol (g/mol), según se mide mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). En algunas formas de realización, el Mw puede ser 10.000 a 80.000. Los pesos moleculares como se usan en la presente memoria se refieren al peso molecular medio ponderal absoluto (Mw), referenciado a patrones de poliestireno.

30 Las polieterimidas pueden tener una temperatura de transición vítrea mayor que 180°C, específicamente 200° a 315°C, según se mide usando calorimetría de barrido diferencial (DSC) por el ensayo D3418 de la American Society for Testing Materials (ASTM). En una forma de realización, la polieterimida tiene una temperatura de transición vítrea de 220° a 240°C, más específicamente 230° a 235°C.

35 También se describen artículos que comprenden las composiciones de polieterimida descritas anteriormente. El artículo puede ser una lámina, película, lámina de múltiples capas, película de múltiples capas, pieza moldeada, perfil extruido, pieza revestida, o fibra. También, el artículo puede ser una pieza moldeada que tiene un grosor de 0,1 a 100 mm, específicamente 1 a 10 mm, más específicamente 1 a 5 mm.

40 Las composiciones de polieterimida se pueden conformar en artículos mediante cualquier número de procedimientos, por ejemplo conformado, extrusión (incluyendo extrusión de perfiles), termoconformado, o moldeo, incluyendo moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo asistido por gas, moldeo de espuma estructural, y moldeo por soplado. En una forma de realización, un procedimiento para conformar un artículo comprende conformar, extruir, moldear por soplado, o moldear por inyección la composición para conformar el artículo. Las composiciones de polieterimida también se pueden conformar en artículos usando procedimientos termoplásticos tales como extrusión de película y de lámina, por ejemplo moldeo en estado fundido, extrusión de película soplada y calandrado. Los procedimientos de coextrusión y laminación se pueden usar para formar películas o láminas de múltiples capas compuestas.

45 Los ejemplos de aplicaciones incluyen: servicio alimentario, médico, iluminación, lentes, gafas de visión, ventanas, cierres, pantallas de seguridad, y similares. El elevado flujo del fundido permite que la composición sea moldeada en piezas intrincadas con formas complejas y/o secciones delgadas y longitudes de flujo prolongado.

50 Los ejemplos de otros artículos incluyen, pero no se limitan a, utensilios para cocinar, dispositivos médicos, bandejas, placas, asas, cascos, jaulas para animales, conectores eléctricos, recintos para equipo eléctrico, piezas del motor, piezas del motor de automoción, enchufes y reflectores de luz, piezas de motores eléctricos, equipo de distribución de energía, equipo de comunicación, ordenadores y similares, que comprenden dispositivos que se han moldeado en conectores de ajuste a presión. Las composiciones de polieterimida también se pueden obtener en película y lámina, así como composiciones de sistemas en láminas. Otros artículos incluyen, por ejemplo, fibras, láminas, películas, láminas de múltiples capas, películas de múltiples capas, piezas moldeadas, perfiles extruidos, piezas revestidas, y espumas: ventanas, estantes para el equipaje, paneles de pared, piezas de sillas, paneles iluminadores, difusores, pantallas, particiones, lentes, tragaluces, dispositivos iluminadores, reflectores, conductos, bandejas de cables, conductos, tuberías, ataduras de cables, revestimientos de cables, conectores eléctricos, dispositivos de manipulación del aire, ventiladores, persianas, aislamientos, cestos, recipientes de almacenamiento, puertas, bisagras, asas, sumideros, bastidores de espejos,

espejos, asientos de cuartos de baño, colgadores, ganchos de abrigos, estanterías, escaleras, pasamanos, escalones, carretillas, bandejas, utensilios para cocinar, equipo de servicio de alimentos, equipo de comunicaciones y paneles de instrumentos.

Las composiciones son especialmente útiles para artículos tales como reflectores, por ejemplo reflectores de automóviles, lentes ópticas, un conector de fibra óptica, y un adhesivo. Cuando las composiciones se usan como adhesivo, el artículo comprende un primer sustrato que tiene una primera superficie, un segundo sustrato que tiene una segunda superficie, y una capa de una composición polimérica que comprende la polieterimida dispuesta entre y en contacto con la primera superficie y la segunda superficie. Por ejemplo, el adhesivo se puede usar para adherir dos sustratos poliméricos, dos sustratos metálicos, o un sustrato metálico y un sustrato polimérico. No hay ninguna limitación particular en cuanto al tipo de metales o polímeros en los sustratos. En una forma de realización, el adhesivo es especialmente útil en un artículo que tiene un sustrato metálico y un sustrato fluoropolimérico (tal como un sustrato de politetrafluoroetileno (PTFE)), y una composición adhesiva que comprende la poli(eterimida) dispuesta entre una superficie del sustrato metálico y una superficie del sustrato fluoropolimérico. En una forma de realización específica, un artículo comprende (i) un sustrato de politetrafluoroetileno que tiene una primera superficie, (ii) un sustrato metálico que tiene una segunda superficie, y (iii) la composición polimérica de la invención, situada entre el sustrato de politetrafluoroetileno y el sustrato metálico. La capa adhesiva que contiene la composición polimérica puede estar en contacto directo con las superficies de los adherendos, o puede estar presente una capa adicional, por ejemplo un apresto.

Sin elaboración adicional, se cree que un experto en la materia puede, utilizando la descripción en la presente memoria, utilizar la presente invención. Los siguientes ejemplos se incluyen para proporcionar una guía adicional a los expertos en la materia para poner en práctica las reivindicaciones. En consecuencia, estos ejemplos no pretenden limitar la invención de ninguna manera.

Ejemplos

Los materiales usados en los ejemplos se dan en la tabla 1. Las cantidades dadas en los ejemplos están en porcentaje en peso (% en peso), basado en el peso total de la composición identificada.

Tabla 1.

Material	Descripción química	Fuente
Mezcla 1 de CIPAMI 95 % en peso de 3,3' CIPAMI 1 % en peso de 4,4'-CIPAMI 4 % en peso de 3,4'-CIPAMI	1,3-bis[N-(3-cloroftalimido)]benceno 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno 1,3-[N-(4-cloroftalimido)][N-(3-cloroftalimido)]benceno	SABIC
Mezcla 2 de CIPAMI 95 % en peso de 3,3' CIPAMI 1 % en peso de 4,4'-CIPAMI 4 % en peso de 3,4'-CIPAMI	1,3-bis[N-(3-cloroftalimido)]benceno 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno 1,3-[N-(4-cloroftalimido)][N-(3-cloroftalimido)]benceno	SABIC
Mezcla 3 de CIPAMI 25 % en peso de 3,3' CIPAMI 25 % en peso de 4,4'-CIPAMI 50 % en peso de 3,4'-CIPAMI	1,3-bis[N-(3-cloroftalimido)]benceno 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno 1,3-[N-(4-cloroftalimido)][N-(3-cloroftalimido)]benceno	SABIC
Mezcla 4 de CIPAMI 1 % en peso de 3,3' CIPAMI 90 % en peso de 4,4'-CIPAMI 9 % en peso de 3,4'-CIPAMI	1,3-bis[N-(3-cloroftalimido)]benceno 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno 1,3-[N-(4-cloroftalimido)][N-(3-cloroftalimido)]benceno	SABIC
Mezcla 5 de CIPAMI 95 % en peso de 3,3' CIPAMI 1 % en peso de 4,4'-CIPAMI 4 % en peso de 3,4'-CIPAMI	1,3-bis[N-(3-cloroftalimido)]benceno 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno 1,3-[N-(4-cloroftalimido)][N-(3-cloroftalimido)]benceno	SABIC
MPD	meta-Fenilendiamina	DuPont
4-CIPA	Anhídrido 4-cloroftálico	SABIC
3-CIPA	Anhídrido 3-cloroftálico	SABIC
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico	Fischer
Na ₂ BPA	bisfenol A disódico	SABIC
oDCB	Orto-diclorobenceno	Fischer
HEGCI	Cloruro de hexaetilguanidinio	Atul
SPP	Fenilfosfinato sódico	Fisher
NaPCP	para-cumil fenol sódico	SABIC

Técnicas y procedimientos

Procedimiento de ensayo de cromatografía de permeación en gel (GPC)

- 5 Las muestras de GPC se prepararon disolviendo 5-10 miligramos (mg) de una muestra en 10 mililitros (ml) de diclorometano. Se añadieron tres a cinco gotas de la disolución polimérica a una disolución diclorometánica de 10 ml con ácido acético (1-2 gotas). La disolución de la muestra se filtró entonces y se hizo pasar por el cromatógrafo, y el análisis se llevó a cabo referenciando el pico polimérico al pico de oDCB. El instrumento fue un módulo de separación Waters 2695, que se calibró con patrones de poliestireno de Aldrich Chemical Company. Los cíclicos se analizaron troceando las trazas de GPC para $n = 2$ y 3 cíclicos, pero el $n = 1$ cíclico se resolvió suficientemente bien de manera que se pudo integrar de forma separada.

Procedimiento para el ejemplo 1

- 15 Procedimiento de preparación para una mezcla de 3,3'-CIPAMI, 3,4'-CIPAMI, y 4,4'-CIPAMI

- Un matraz de tres bocas, de 250 ml, equipado con un tapón y una válvula de gas, se cargó con 3,0 gramos (0,0275 moles) de mPD, 0,204 gramos (0,0011 moles) 4-CIPA, 9,839 gramos (0,054 moles) de 3-CIPA, 0,014 gramos (0,05 mmoles) de HEGCl, y 70 gramos de oDCB. El matraz se equipó entonces con una varilla agitadora y un soporte, un adaptador de nitrógeno, y un receptor de trampa de Dean Stark con un condensador de reflujo en su parte superior. Se estableció un barrido suave de nitrógeno a través del espacio superior de la vasija. La reacción se calentó entonces hasta 100°C, y después se fue elevando hasta 200°C a lo largo de una hora. El oDCB se eliminó de la mezcla hasta que alcanzó 16% en peso de sólidos (10 gramos aproximadamente de oDCB). La reacción aleatoria de esta mezcla de CIPA generó una relación 95:4:1 de 3,3'-CIPAMI, 3,4'-CIPAMI, y 4,4'-CIPAMI, respectivamente. Después de 2 a 3 horas, se tomó una muestra: 30 mg en 20 ml de acetonitrilo (sonicado 15 minutos y filtrado), y se analizó en una HPLC calibrada para monoamina, (la monoamina es la monoimida de anhídrido haloftálico con una diamina, tal como mPD) 3-CIPA, 4-CIPA, y mPD. Una vez que se conocieron las cantidades de los analitos, se realizó la corrección apropiada a partir de mPD o 3-CIPA. Este proceso se repitió hasta que la 3-monoamina, 4-monoamina, 3-CIPA y 4-CIPA estuvieron dentro del límite de especificación de la reacción, 0,2 por ciento en moles. La reacción se enfrió entonces y se mantuvo en una atmósfera de estática nitrógeno.

- Las mezclas de isómeros distintas de la distribución aleatoria 95:4:1 ilustrada anteriormente se pueden producir según técnicas conocidas en la técnica, por ejemplo usando un procedimiento similar para preparar por separado los isómeros de 3,3' y 4,4'-CIPAMI, y/o empleando diferentes proporciones de materiales de partida de 3- y 4-CIPA para producir un producto que contiene una proporción diferente de los tres isómeros, mezclando después los productos de composiciones isoméricas diferentes para producir otra proporción deseada de isómeros en una mezcla polimérica.

- 40 Procedimiento de polimerización de adición inversa (RA)

- Las polieterimididas se obtuvieron como sigue. Un matraz de tres bocas, de 250 ml, equipado con un tapón y una válvula de gas, se cargó con 7,257 gramos (0,0267 moles) de Na₂BPA, 0,2187 gramos (0,0009345 moles) de NaPCP y 40 gramos de oDCB. La reacción se calentó entonces hasta 200°C con un barrido suave de nitrógeno, para eliminar algo de oDCB que seca la mezcla. oDCB se eliminó de la mezcla hasta que alcanzó 22% en peso de sólidos (4 gramos aproximadamente de oDCB). Una vez que las partes superiores estuvieron secas mediante análisis de Karl Fischer (menos de 50 ppm), se añadieron 29 miligramos (0,109 mmoles) de HEGCl a la suspensión de sal; después, la suspensión de CIPAMI preparada anteriormente se transfirió lentamente a la vasija de la suspensión de Na₂BPA a lo largo de 90 minutos. Después de 90 minutos, la disolución tenía un color dorado. La mezcla se concentró hasta 36% en peso de sólidos a lo largo de los 90 minutos de la adición de CIPAMI. La mezcla se muestreó después de 2 horas para medir el Mw; después, el análisis de Mw se repitió cada hora hasta que la reacción alcanzó la meseta (meseta = 3 muestras con 300 uma). Si el Mw estaba por debajo de 45.000 uma, se realizó una corrección de CIPAMI, hasta que se alcanzó el Mw deseado. La reacción se paralizó entonces con 134 mg (1% en moles respecto al polímero) de H₃PO₄ (85% acuoso) concentrado. Una vez que se añadió el ácido, se añadió una purga de nitrógeno para eliminar cualquier agua (5 minutos). La reacción se calentó durante otra hora. La reacción se enfrió entonces y se diluyó hasta 10% en peso con oDCB (aproximadamente 70 ml). La mezcla se filtró entonces en un embudo Buchner usando un disco de GF (filtro de vidrio) de 1 micrómetro de Whatman. La disolución dorada se transfirió entonces a un embudo de separación de 1 litro, con un volumen igual de agua ácida, y se agitó vigorosamente. Una vez que los contenidos del embudo de separación se dividieron en fases, la disolución polimérica dorada se transfirió a una mezcladora con un volumen igual de hexano, y se mezcló. La mezcla se filtró y se secó a vacío a 165°C durante 24 horas.

Procedimiento para el ejemplo 2

- 65 Procedimiento de preparación para una mezcla de 3,3'-CIPAMI, 3,4'-CIPAMI, y 4,4'-CIPAMI

Un matraz de tres bocas, de 250 ml, equipado con un tapón y una válvula de gas, se cargó con 3,0 gramos (0,0275 moles) de mPD, 0,204 gramos (0,0011 moles) 4-CIPA, 9,839 gramos (0,054 moles) de 3-CIPA, 0,014 gramos (0,05 mmoles) de HEGCl, 0,2187 gramos (0,0009345 moles) de NaPCP y 70 gramos de oDCB. También, se añadieron 0,32 gramos de ULTEM grado 1000 a la mezcla de reacción. El matraz se equipó entonces con una varilla agitadora y un soporte, un adaptador de nitrógeno, y un receptor de trampa de Dean Stark al que se le colocó en la parte superior un condensador de reflujo. Se estableció un barrido suave de nitrógeno a lo largo de la parte superior de la vasija. La reacción se calentó entonces hasta 100°C, y después se elevó gradualmente hasta 200°C a lo largo de una hora. El oDCB se eliminó de la mezcla hasta que se alcanzó un 28% en peso de sólidos (40 gramos aproximadamente de oDCB). La reacción aleatoria de esta mezcla de CIPA generó una relación 95:4:1 de 3,3'-CIPAMI, 3,4'-CIPAMI, y 4,4'-CIPAMI, respectivamente. Después de 2 a 3 horas, se tomó una muestra: 30 mg en 20 ml de acetonitrilo (sonicado 15 minutos y filtrado), y se analizó en la HPLC calibrada para monoamina, 3-CIPA, 4-CIPA, y mPD. Una vez que se conocieron las cantidades de los analitos, se realizó la corrección apropiada a partir de mPD o 3-CIPA. Este proceso se repitió hasta que la 3-monoamina, 4-monoamina, 3-CIPA y 4-CIPA estuvieron dentro del límite de especificación de la reacción, 0,2 por ciento en moles. La reacción se enfrió entonces y se mantuvo en una atmósfera estática de nitrógeno.

Se puede usar un procedimiento similar para preparar por separado los isómeros de CIPAMI.

Procedimiento de polimerización por adición lenta modificada de sal (MSSA)

Las polieterimididas se obtuvieron como se expone a continuación. Una vez que se obtuvo la mezcla de isómeros de 3,3'-CIPAMI, 3,4'-CIPAMI, y 4,4'-CIPAMI, la vasija de reacción se transfirió entonces a la caja seca, en la que se añadió la sal de 6,157 gramos (0,02263 moles) de Na₂BPA y 0,2187 gramos (0,0009345 moles) de NaPCP. La reacción se calentó entonces hasta 200°C con un barrido suave de nitrógeno, para eliminar algo de oDCB que seca la mezcla. oDCB se eliminó de la mezcla hasta que alcanzó 45% en peso de sólidos (12 gramos aproximadamente de oDCB). Una vez que las partes superiores estuvieron secas mediante análisis de Karl Fischer (menos de 50 ppm), se cargaron 29 miligramos (0,109 mmoles) de HEGCl a la disolución; en 30 minutos, la disolución se puso parduzca, y finalmente se convirtió en una disolución dorada después de 90 minutos. Después, se añadieron 0,890 gramos (0,00327 moles) de Na₂BPA a la vasija de reacción. Si el Mw estaba por debajo de 45.000 Daltons, se realizó una corrección de Na₂BPA, hasta que se alcanzó el Mw deseado. El análisis se repitió cada hora hasta que la reacción alcanza la meseta (meseta = 3 muestras en 300 uma). La reacción se paralizó entonces con 134 mg (1% en moles respecto al polímero) de H₃PO₄ (85% acuoso) concentrado. Una vez que se añadió el ácido, se añadió una purga de nitrógeno para eliminar cualquier agua (5 minutos). La reacción se calentó durante otra hora. La reacción se enfrió entonces y se diluyó hasta 10% en peso con oDCB (aproximadamente 70 ml). La mezcla se filtró entonces en un embudo Buchner usando un disco de GF (filtro de vidrio) de 1 micrómetro de Whatman. La disolución dorada se transfirió entonces a un embudo de separación de 1 litro, con un volumen igual de agua ácida, y se agitó vigorosamente. Una vez que la disolución polimérica dorada se hubo separado en fases, se transfirió a una mezcladora con un volumen igual de hexano, y se mezcló. La mezcla se filtró y se secó a vacío a 165°C durante 24 horas.

Procedimiento para los ejemplos 3, 4 y 5 Comparativos

Procedimiento de preparación para una mezcla de 3,3'-CIPAMI, 3,4'-CIPAMI, y 4,4'-CIPAMI

Un matraz de tres bocas, de 250 ml, equipado con un tapón y una válvula de gas, se cargó con 3,0 gramos (0,0275 moles) de mPD, 5,052 gramos (0,0275 moles) 4-CIPA, 5,052 gramos (0,0275 moles) de 3-CIPA, 0,011 gramos (0,1 mmoles) de SPP, 0,2187 gramos (0,0009345 moles) de NaPCP y 60 gramos de oDCB. El matraz se equipó entonces con una varilla agitadora y un soporte, un adaptador de nitrógeno, y un receptor de trampa de Dean Stark al que se le colocó en la parte superior un condensador de reflujo. Se estableció un barrido suave de nitrógeno a lo largo del espacio superior de la vasija. La reacción se calentó entonces hasta 100°C, y después se elevó gradualmente hasta 200°C a lo largo de una hora. La pendiente de temperatura fue hasta 150°C, 180°C, y 200°C. El oDCB se eliminó de la mezcla hasta que alcanzó 20% en peso a 50% en peso de sólidos (20 gramos aproximadamente de oDCB). La mezcla aleatoria de CIPA generó una relación 1:2:1 de 3,3'-CIPAMI, 3,4'-CIPAMI, y 4,4'-CIPAMI, respectivamente. Después de 2 a 3 horas, se tomó una muestra: 30 mg en 20 ml de acetonitrilo (sonicado 15 minutos y filtrado), y se analizó en la HPLC calibrada para monoamina, 4-CIPA, y mPD. Una vez que se conocieron las cantidades de los analitos, se realizó la corrección apropiada a partir de mPD o 4-CIPA. Esto se repitió hasta que la 3-monoamina, 4-monoamina, 3-CIPA y 4-CIPA estuvieron dentro del límite de especificación de la reacción, 0,2 por ciento en moles. La reacción se enfrió entonces y se tapó con un tapón.

Se puede usar un procedimiento similar para preparar por separado los isómeros de CIPAMI.

Procedimiento de polimerización (control)

Las polieterimididas se obtuvieron como sigue. Una vez que se obtuvo la mezcla de isómeros de 3,3'-CIPAMI, 3,4'-CIPAMI, y 4,4'-CIPAMI, la vasija de reacción se transfirió entonces a la caja seca, en la que se añadió la sal

de 7,122 gramos (0,0261 moles) de Na₂BPA. La reacción se calentó entonces hasta 200°C con un barrido suave de nitrógeno, para eliminar algo de oDCB que seca la mezcla. oDCB se eliminó de la mezcla hasta que alcanzó 36% en peso a 40% en peso de sólidos (20 gramos aproximadamente de oDCB). Una vez que las partes superiores estuvieron secas mediante análisis de Karl Fischer (menos de 50 ppm), se cargaron 71 mg (1% en moles) de HEGCl a la disolución; en 30 minutos, la disolución se puso parduzca, y finalmente se convirtió en una disolución dorada después de 90 minutos. La mezcla se muestreó después de 2 horas para medir el Mw, y entonces el análisis de Mw se repitió cada hora hasta que la reacción alcanza la meseta (meseta = 3 muestras en 300 Daltons). Si el Mw estaba por debajo de 45.000 Daltons, se realizó una corrección de Na₂BPA. La reacción se paralizó entonces con 134 mg (1% en moles respecto al polímero) de H₃PO₄ (85% acuoso) concentrado. Una vez que se añadió el ácido, se añadió una purga de nitrógeno para eliminar cualquier agua (5 minutos). La reacción se calentó durante otra hora. La reacción se enfrió entonces y se diluyó hasta 10% en peso con oDCB (aproximadamente 70 ml). La mezcla se filtró entonces en un embudo Buchner usando un disco de filtro de vidrio de 1 micrómetro de Whatman. La disolución dorada se transfirió entonces a un embudo de separación de 1 litro, con un volumen igual de agua ácida, y se agitó vigorosamente. Una vez que los contenidos del embudo de separación se hubieron dividido en fases, la disolución polimérica dorada se transfirió a una mezcladora con un volumen igual de hexano, y se mezcló. La mezcla se filtró y se secó a vacío a 165°C durante 24 horas.

Procedimientos de ensayo

Estudio de defectos superficiales/de posición de n = 1 cíclico de los ejemplos 1-5

Se colocó una muestra de cinco gramos en un tubo de ensayo cerrado herméticamente de 50 ml bajo una atmósfera inerte de nitrógeno. El tubo de ensayo se colocó en un manto calefactor, exponiéndose el 20% superior de la longitud del tubo (todavía cerrado herméticamente) al aire frío (la sección enfriada del tubo de ensayo permitió que los volátiles se liberaran de la muestra para condensarse en la superficie interna, que se denomina como depósito). El tubo de ensayo con el material polimérico se calentó a 360°C durante 15 minutos, y entonces la temperatura se incrementó 5 grados cada 15 minutos hasta 400°C. El tubo se inspeccionó en busca de un depósito polimérico observable, y se registró.

Procedimiento de ensayo de T_g

La temperatura de transición vítrea (T_g) se midió en una muestra de 10 mg vía calorimetría de barrido diferencial a una velocidad de calentamiento de 20°C/min.

Procedimiento de ensayo de la reología

Los datos de viscosidad se midieron usando reometría de placas paralelas a 340°C, y la relación de viscosidades se calculó a partir de las lecturas a 1 rad/s a 316 radianes/s. Esta relación de viscosidades da una medida del adelgazamiento por cizalladura, o propiedades de flujo mejoradas. Cuanto mayor es la relación de viscosidades, mayor es el adelgazamiento por cizalladura, con un flujo resultante mejorado.

Ejemplos 1-5

Propósito: El fin de los ejemplos 1-5 fue obtener polieterimidias con un componente enriquecido en 3,3'-CIPAMI en una cantidad mayor que 90% en peso, y evaluar cómo los diferentes procedimientos de polimerización afectan a las propiedades de los materiales con la misma relación de isómeros de CIPAMI. Las propiedades de comportamiento de estas polieterimidias también se compararon con las polieterimidias obtenidas con 3,3'-CIPAMI en una cantidad menor que 90% en peso y cantidades variables de componentes de 4,4'-CLPAMI y 3,4'-CIPAMI.

Se buscó que los polímeros preparados tuviesen un Mw de 55.000 (se usaron patrones de poliestireno para la calibración), pero algunos tuvieron un Mw ligeramente mayor y menor.

Los pesos moleculares de las polieterimidias fueron similares, como se muestra en la tabla 2, como se evidencia mediante los datos de GPC. El PDI de los polímeros enriquecidos en 3-CIPA fue mayor que el control de grado 1000 debido al n = 1 cíclico (aducto de un BPA y 3,3'-CIPAMI). El n = 1 cíclico es característico de sistemas poliméricos enriquecidos en 3-CIPA, debido a la elevada concentración de 3,3'-CIPAMI.

Tabla 2. Análisis de los ejemplos 1-5

Isómero (% en peso)	Ejemplo 1 (Invención)	Ejemplo 2 (Invención)	Ejemplo 3 (Comparativo)	Ejemplo 4 (Comparativo)	Ejemplo 5 (Comparativo)
3,3'-CIPAMI	95	95	24	1	95
3,4'-CIPAMI	4	4	50	9	4
4,4'-CIPAMI	1	1	26	90	1
Tipo de procedimiento	RA	MSSA	Control	Control	Control
Mw	57103	56377	54027	55000	51902
Mn	24833	23602	19837	24000	16955
Índice de polidispersidad (PDI)	2.30	2.39	2.72	mbod3.06	3.06
Cíclico (n=1) (% en peso) (con NaPCP)	1.3	1.5	1.0	0.01	3.40
Cíclico total (n=1, 2, o 3) (% en peso) (sin NaPCP)	1.8	4.25	1.8	0.5	8.50
Tg (°C)	232	232	227	219	230
Depósito observable	No	No	No	No	Sí
Viscosidad (Pa), medida en rad/s:					
1	3128	3200	7484	38160	3200
2	2692	2777	7165	37625	2777
3	2484	2571	6949	36720	2571
6	2386	2455	6729	35373	2455
10	2246	2346	6436	33384	2346
18	2161	2213	6015	30808	2213
32	1955	2040	5399	27591	2040
56	1795	1851	4564	23792	1851
100	1403	1498	3185	19423	1498
178	915	984	984	14848	984
316	383	475	472	10597	475

Discusión

Los resultados evidencian los materiales obtenidos de acuerdo con nuestra invención (obtenidos a partir de mezclas de isómeros específicas, por ejemplo mezclas de isómeros de 3,3'-bis(haloftalimida), 4,3'-bis(haloftalimida), y 4,4'-bis(haloftalimida)) exhibieron una combinación única de propiedades, a saber, (i) elevada temperatura de transición vítrea, que fue mayor que 230°C, (ii) una viscosidad mejorada, que fue sustancialmente menor que la viscosidad de una polieterimida obtenida a partir de un componente de CIPAMI que tiene 3,4'-CIPAMI en una cantidad que fue menor que 10%, y (iii) un contenido residual cíclico muy bajo, de manera que los artículos obtenidos del polímero no exhibieron depósito observable en las condiciones de la temperatura de moldeo.

Más particularmente, los resultados para el ejemplo 1 muestran que, cuando la PEI se obtuvo con una mezcla que contiene al menos 90% en peso de 3,3'-CIPAMI, y menos de 5% en peso de 3,4'-CIPAMI, y con un máximo de 2% en peso de 4,4'-CIPAMI, la PEI resultante tuvo una Tg de 232°C. Además, la PEI exhibió un mayor flujo, según se mide mediante las lecturas de viscosidad más bajas a todos los valores desde 1 rad/s hasta 316 rad/s, frente a los ejemplos 4 y 3 respectivamente.

La tabla 2 muestra la menor viscosidad mejorada exhibida por composiciones de nuestra invención a 1, 10 y 100 radianes/segundo, como se evidencia restando el ejemplo 3 Comparativo y del ejemplo 1 de la Invención y ejemplo 2 de la Invención, dividiendo entonces estas viscosidades de los materiales entre las viscosidades exhibidas por los materiales en el ejemplo 3 Comparativo y ejemplo 4 Comparativo (que no exhibió propiedades de depósito indeseadas), respectivamente, con las viscosidades de los materiales usados en los ejemplos 1 y 2 de la Invención (que tampoco exhibieron propiedades de depósito). La reducción en la viscosidad observada por nuestros materiales osciló desde 53% hasta aproximadamente 93%. El procedimiento para calcular la viscosidad mejorada se puede resumir mediante la siguiente fórmula: (% de menor viscosidad = 100% * (viscosidad de los ejemplos Comparativos – viscosidad de los ejemplos de la Invención)/viscosidad de los ejemplos Comparativos).

Adicionalmente, la PEI del ejemplo 1 obtenida con al menos 90% en peso de 3,3'-CIPAMI, y menos de 5% en peso de 3,4'-CIPAMI, y con un máximo de 2% en peso de 4,4'-CIPAMI, usando el procedimiento de polimerización de RA, da como resultado un contenido cíclico total (n = 1, 2, y 3 cíclico) menor que 3,5% en peso, basado en el peso total del polímero. También, usando el procedimiento de polimerización de RA en el ejemplo 1, da como resultado un n = 1 cíclico % en peso menor que 1,3, basado en el peso total del polímero, en comparación con el ejemplo 5 Comparativo, que tiene 3,40% en peso de n = 1 cíclico con la misma relación de

isómeros de CIPAMI. Si no se usa ningún agente de terminación de cadena, NaPCP, con el procedimiento de polímero de RA, entonces el $n = 1$ cíclico final fue menor que 1,9% en peso, basado en el peso total del polímero.

- 5 Finalmente, la polieterimida del ejemplo 1, obtenida con el procedimiento de polimerización de RA, no mostró depósito observable en las condiciones de la temperatura de moldeo, mientras que el ejemplo 5 con el mismo isómero de CIPAMI tuvo un depósito observable.

10 Los resultados para el ejemplo 2 muestran que, cuando la PEI se obtuvo con una mezcla que contiene al menos 90% en peso de 3,3'-CIPAMI, y menos de 5% en peso de 3,4'-CIPAMI, y con un máximo de 2% en peso de 4,4'-CIPAMI, la PEI resultante tuvo una Tg de 232°C. Además, la PEI exhibió un mayor flujo, según se mide mediante las menores lecturas de viscosidad a todos los valores de 1 rad/s a 316 rad/s, frente a los ejemplos 3 y 4, respectivamente.

15 Adicionalmente, la PEI del ejemplo 2 obtenida con al menos 90% en peso de 3,3'-CIPAMI, y menos de 5% en peso de 3,4'-CIPAMI, y con un máximo de 2% en peso de 4,4'-CIPAMI usando el procedimiento de polimerización de MSSA, da como resultado un % en peso cíclico total menor que 3,7, basado en el peso total del polímero ($n = 1, 2$, y 3 cíclico). También, el uso del procedimiento de polimerización de MSSA da como resultado un % en peso de $n =$ cíclico menor que 1,5 (con NaPCP), basado en el peso total del polímero, en comparación con el ejemplo 5 que tiene 3,40% en peso de $n = 1$ cíclico con la misma relación de isómeros de CIPAMI. Si no se usó ningún agente de terminación de cadena, NaPCP, con el procedimiento de polimerización de MSSA, entonces el $n = 1$ cíclico final fue menor que 4,5% en peso, basado en el peso total del polímero.

25 Finalmente, la PEI del ejemplo 2 obtenida con el procedimiento de polimerización de MSSA (con NaPCP) no mostró ningún depósito observable en las condiciones de la temperatura de moldeo, mientras que el ejemplo 5 con el mismo isómero de CIPAMI tuvo un depósito observable.

30 Los resultados del ejemplo 3 Comparativo muestran que cuando la PEI se obtuvo con una mezcla que contiene más de 47% en peso pero menos de 85% en peso de 3,4'-CIPAMI y al menos 15% en peso de 3,3'-CIPAMI, la PEI resultante tuvo una Tg de 227°C; mientras que los ejemplos 1 y 2 tuvieron Tg de 232°C. Además, el ejemplo 3 Comparativo exhibió una viscosidad a una mayor velocidad de cizallamiento frente a los ejemplos 1 y 2.

35 Adicionalmente, la PEI del ejemplo 3 Comparativo obtenida con una mezcla que contiene más de 47% en peso pero menos de 85% en peso de 3,4'-CIPAMI, y al menos 15% en peso de 3,3'-CIPAMI usando el procedimiento de polimerización de control, dio como resultado un % en peso de $n = 1$ cíclico total de menos de 1,1, basado en el peso total del polímero. Finalmente, la polieterimida del ejemplo 3 Comparativo obtenida con la relación de isómeros de CIPAMI anterior no mostró ningún depósito observable en las condiciones de la temperatura de moldeo.

40 Los resultados para el ejemplo 4 Comparativo muestran que cuando la PEI se obtuvo con una mezcla que contiene menos de 10% en peso de 3,4'-CIPAMI y menos de 2% en peso de 3,3'-CIPAMI, la PEI resultante tuvo una Tg de 219°C. En comparación, los ejemplos 1 y 2 tuvieron unas Tg de 232°C. El ejemplo 4 Comparativo exhibió un 60% mayor de viscosidad a la velocidad de cizallamiento frente a los ejemplos 1 y 2.

45 Los resultados muestran que cuando la PEI del ejemplo 5 Comparativo se obtuvo con una mezcla que contiene al menos 90% en peso de 3,3'-CIPAMI, y menos de 5% en peso de 3,4'-CIPAMI, y con un máximo de 2% en peso de 4,4'-CIPAMI, la PEI resultante tuvo una Tg de 230°C.

50 Adicionalmente, la PEI del ejemplo 5 Comparativo obtenida con al menos al menos 90% en peso de 3,3'-CIPAMI, y menos de 5% en peso de 3,4'-CIPAMI, y con un máximo de 2% en peso de 4,4'-CIPAMI usando el procedimiento de polimerización de control, dio como resultado un % en peso cíclico total de 5,40, basado en el peso total del polímero ($n = 1, 2$, y 3 cíclico). También, el uso del procedimiento de polimerización de control en el ejemplo 5 Comparativo dio como resultado un % en peso de $n = 1$ cíclico de 3,4 y 8,5% (con y sin NaPCP, respectivamente), basado en el peso total del polímero, en comparación con los ejemplos 1 y 2 que tienen un % en peso de $n = 1$ cíclico de menos de 1,5% con la misma relación de isómeros de CIPAMI.

55 Finalmente, la PEI del ejemplo 5 Comparativo obtenida con el procedimiento de polimerización de control mostró un depósito observable significativo en las condiciones de la temperatura de moldeo, mientras que los ejemplos 1 y 2 con el mismo isómero de CIPAMI no tuvo depósito observable.

60 Sumario de los resultados

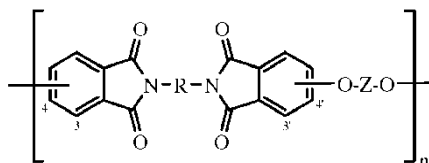
65 El fin de los ejemplos 1-5 fue obtener polieterimidas con un componente de CIPAMI enriquecido en 3,3'-CIPAMI en una cantidad mayor que 90% en peso, evaluar cómo los diferentes procedimientos de polimerización afectaron a las propiedades de los materiales, y comparar las propiedades de comportamiento con polieterimidas obtenidas con 3,3'-CIPAMI en una cantidad menor que 90% en peso y polieterimidas obtenidas con componente

de 4,4'-CIPAMI y 3,4'-CIPAMI en diversas relaciones.

- 5 En resumen, los ejemplos 1 y 2 de la Invención demostraron un incremento en la Tg, al menos 232°C, y un mayor flujo con respecto a los ejemplos 3 y 4 Comparativos. Los ejemplos 1 y 2 de la Invención también tuvieron cíclicos y n = 1 cíclico globales significativamente menores en comparación con el ejemplo 5 Comparativo. También, los ejemplos 1 y 2 según la invención no tuvieron depósito, mientras que el ejemplo 5 Comparativo con las mismas relaciones de isómeros de CIPAMI tuvo un depósito significativo en las condiciones de moldeo normales.

REIVINDICACIONES

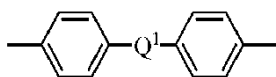
1. Composición de polímero que comprende una polieterimida que presenta la fórmula



en la que

n es superior a 1,

cada R es igual o diferente, y se selecciona de entre un grupo hidrocarbonado aromático que presenta 6 a 30 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que presenta 2 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo que presenta 3 a 10 átomos de carbono, o un grupo divalente de la fórmula

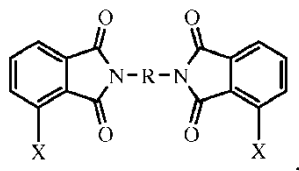


en la que Q¹ se selecciona de entre -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}-, en la que y es 1 a 5 y un derivado halogenado del mismo,

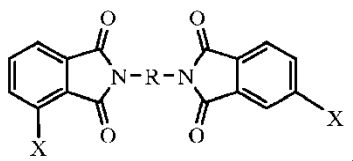
cada Z es igual o diferente, y es un resto monocíclico o policíclico de C₆₋₂₄ aromático opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo de C₁₋₁₈, 1 a 8 átomos de halógeno, o una combinación de los mismos, y

los enlaces divalentes entre el grupo -O-Z-O- y los sustituyentes fenilo están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', y 4,4', estando realizados los enlaces divalentes del grupo -O-Z-O- a partir de una composición de bis(haloftalimida) que comprende, basado en el peso de la composición de bis(haloftalimida),

por lo menos 90% en peso hasta menos de 100% en peso de una 3,3'-bis(haloftalimida) de la fórmula

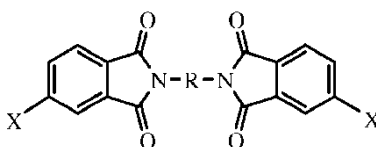


por lo menos 1% en peso de una 4,3'-bis(haloftalimida) de la fórmula



y

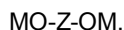
desde más de 0% en peso a menos de 2% en peso de una 4,4'-bis(haloftalimida) de la fórmula



en la que cada X es independientemente fluoro, cloro, bromo, o yodo, y R es como se define anteriormente,

y en la que la polieterimida presenta:

un contenido inferior a 2 por ciento en peso del subproducto cíclico $n = 1$ de 3,3-bis(haloftalimida) y una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxiaromático de la fórmula



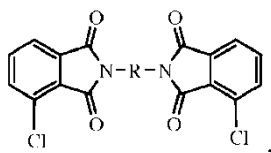
en la que M es un metal alcalino y Z es un resto monocíclico o policíclico de C_{6-24} aromático opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo de C_{1-8} , 1 a 8 átomos de halógeno, o una combinación de los mismos;

una Tg superior a 230°C; y

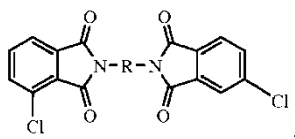
una viscosidad que es por lo menos 30% inferior a la viscosidad de una polieterimida realizada a partir de un componente de CIPAMI que presenta 3,4-CIPAMI en una cantidad que es inferior a 10%.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que la polieterimida presenta un contenido cíclico total ($n = 1, 2$, y 3 cíclico) de menos de 3,5% en peso, basado en el peso total del polímero, y no muestra ningún depósito observable en las condiciones de temperatura de moldeo.

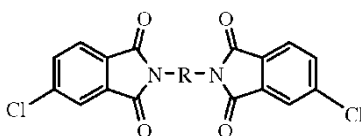
3. Composición según la reivindicación 1, en la que la polieterimida comprende desde 92% en peso a 98% en peso de una 3,3'-bis(cloroftalimida) de la fórmula



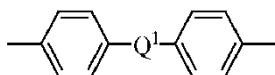
desde más de por lo menos 1% en peso de una 4,3'-bis(cloroftalimida) de la fórmula



y desde más de 0% en peso a menos de 2% en peso de una (4,4'-bis(cloroftalimida) de la fórmula



en la que cada R es igual o diferente, y se selecciona de entre un grupo hidrocarbonado aromático que presenta 6 a 30 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que presenta 2 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo que presenta 3 a 10 átomos de carbono, o un grupo divalente de la fórmula



en la que Q^1 se selecciona de entre -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}-, en la que y es 1 a 5, y un derivado halogenado del mismo.

4. Composición según la reivindicación 1, en la que Z es 2,2-(4-fenilen)isopropilideno, y R es una m-fenilendiarsulfona, p-fenilendiarsulfona, o una combinación de las mismas.

5. Procedimiento para la fabricación de una composición de polieterimida según la reivindicación 1, comprendiendo el procedimiento añadir la composición de bis(haloftalimida) a un reactor cargado con la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático y una cantidad catalíticamente activa de un catalizador de transferencia de fase mientras se mantiene por lo menos un exceso de 50% en moles de la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático con respecto a la bis(haloftalimida) durante las primeras 2 horas de la reacción, y hacer reaccionar la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático con la composición de bis(haloftalimida).

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la composición de bis(haloftalimida) se añade

gradualmente.

- 5 7. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que se añade un agente de terminación de cadena después o antes de que se consiga la meseta de Mw, y el agente de terminación de cadena es desde 2 a 6% en moles de un derivado de fenóxido sódico.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el agente de terminación de cadena es el para-cumilfenol sódico o el fenol sódico.
- 10 9. Procedimiento para la fabricación de la composición de polieterimida según la reivindicación 1, comprendiendo el procedimiento hacer reaccionar una primera parte de la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático con la composición de bis(haloftalimida) para formar una primera composición de polieterimida que presenta un primer peso molecular; y añadir a continuación una segunda parte de la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático a la primera polieterimida para formar una segunda composición de polieterimida
15 que presenta un segundo peso molecular superior al primer peso molecular.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la primera parte de la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático es 60% en moles a 85% en moles, y la segunda parte es 13 a 28% en moles.
- 20 11. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la segunda adición de sal se inicia una vez que la reacción ha alcanzado 45% en peso de sólidos, y es una adición gradual.
12. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la duración de la segunda adición de sal es desde 20 minutos a 2 horas.
25
13. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que se añade un agente de terminación de cadena después o antes de que se consiga la meseta de Mw y el agente de terminación de cadena es desde 2 a 6% en moles de un derivado de fenóxido sódico.
- 30 14. Artículo que comprende la composición según la reivindicación 1.
15. Artículo según la reivindicación 14, seleccionado de entre una lámina, película, lámina de múltiples capas, película de múltiples capas, pieza moldeada, perfil extruido, pieza revestida, y fibra.

