

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 580**

51 Int. Cl.:

C08G 65/40 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C08L 79/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2013 PCT/US2013/063444**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.04.2014 WO14055856**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2013 E 13776694 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 2904032**

54 Título: **Procedimientos de fabricación de bis(ftalimida)s y polieterimidias, y bis(ftalimida)s y polieterimidias formadas a partir de los mismos**

30 Prioridad:

04.10.2012 US 201213644633

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

15.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHIONG, HENDRICH;
DALIPARTHI, SURYA PRAKASA RAO;
DESHPANDE, HAREESH SHAMRAO;
GUGGENHEIM, THOMAS LINK;
KHOURI, FARID FOUAD;
KUMAR, MAHESH SRINIVAS;
DE CASTRO, MIGUEL ANGEL NAVARRO;
ODLE, ROY RAY;
P., SIVAKUMAR;
S., DHUMAL SUNIL;
SREERAMAGIRI, SIVA KUMAR y
SMITH, BRENNAN ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 672 580 T3

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

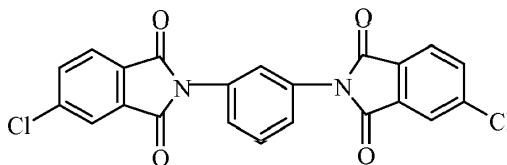
DESCRIPCIÓN

Procedimientos de fabricación de bis(ftalimida)s y polieterimidias, y bis(ftalimida)s y polieterimidias formadas a partir de los mismos.

Antecedentes de la invención

La descripción se refiere a composiciones de bis(ftalimida) y polieterimida, así como a su procedimiento de preparación, y a artículos formados a partir de las composiciones de polieterimida.

Las polieterimidias ("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 elevada resistencia, resistencia al calor, módulo, y una resistencia química amplia, y por lo tanto se usan ampliamente en aplicaciones tan diversas como automoción, telecomunicaciones, aerospacial, eléctrica/electrónica, transporte, y cuidado de la salud. Un procedimiento para la fabricación de polieterimidias es mediante polimerización de sales de metales alcalinos de compuestos hidroxiaromáticos, tales como la sal disódica de bisfenol A ("BPANa₂"), con una bis(ftalimida) sustituida tal como una bis(haloftalimida). Por ejemplo, las polieterimidias se pueden producir mediante polimerización de BPANa₂ con 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno ("4-CIPAMI"), que tiene la siguiente estructura:



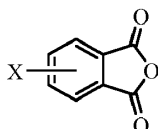
También pueden estar presentes otros isómeros del CIPAMI. Las bis(ftalimidias) sustituidas, tales como bis(haloftalimidias), se pueden producir, a su vez, mediante imidación de un anhídrido sustituido o haloftálico tal como anhídrido 3-cloroftálico ("3-CIPA"), anhídrido 4-cloroftálico ("4-CIPA"), o mezclas de los mismos, con una diamina orgánica tal como m-fenilendiamina ("mPD") o p-fenilendiamina ("pPD").

Un reto en curso asociado con la reacción de imidación es lograr una conversión elevada del anhídrido ftálico sustituido y la diamina orgánica en bis(ftalimida) sustituida, en un tiempo de reacción comercialmente útil. La velocidad de imidación se puede incrementar llevando a cabo la reacción a mayores temperaturas, pero se puede producir la descomposición, o se pueden formar subproductos indeseados. Como alternativa, la imidación se puede llevar a cabo a una menor temperatura en presencia de un catalizador. Por ejemplo, la patente U.S. nº 6.235.866 describe fenilfosfinato sódico ("SPP") como un catalizador útil para la reacción de imidación. Sin embargo, el uso de SPP, como el uso de mayores temperaturas, puede dar como resultado subproductos indeseados que pueden afectar de forma adversa a las propiedades físicas de la polieterimida. Además, la presencia de SPP residual en la polieterimida puede afectar de forma adversa la estabilidad hidrolítica de la polieterimida en ciertas condiciones.

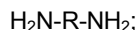
De este modo, todavía existe la necesidad en la técnica de un procedimiento mejorado para la fabricación de polieterimidias que no dé como resultado la descomposición o reacciones secundarias que puedan afectar de forma adversa a las propiedades de las polieterimidias, por ejemplo la estabilidad hidrolítica. Sería una ventaja adicional si tales procedimientos permitiesen la producción de polieterimidias sin afectar significativamente de forma adversa otras propiedades deseables de las polieterimidias. Una ventaja aún adicional sería la escalabilidad del procedimiento hasta niveles de producción industrial. También sigue existiendo la necesidad en la técnica de un procedimiento mejorado para fabricar polieterimidias en el que se pueda usar un catalizador tanto para las fases de imidación como de polimerización de los procedimientos de fabricación.

Sumario de la invención

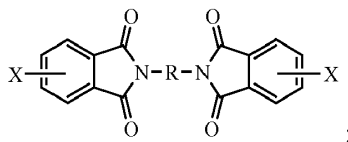
Se describe en la presente memoria un procedimiento de fabricación de una composición de bis(ftalimida), comprendiendo el procedimiento catalizar la imidación de un anhídrido ftálico sustituido y una diamina orgánica con un catalizador, en presencia de un disolvente, seleccionándose el catalizador de sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolio, y sus combinaciones; en el que el anhídrido ftálico sustituido tiene una fórmula



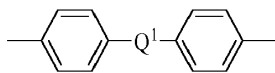
y la diamina orgánica tiene una fórmula:



- 5 para proporcionar la composición de bis(ftalimida) que comprende un residuo del catalizador, y una bis(ftalimida) de la fórmula

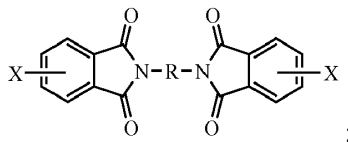


- 10 en la que, en las fórmulas anteriores, X se selecciona de entre flúor, cloro, bromo, yodo, nitro, y sus combinaciones, y R se selecciona de entre un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 27 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene 2 a 10 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalquileo que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, $-(\text{C}_6\text{H}_{10})_z-$, en el que z es un número entero de 1 a 4, un resto de hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos, y un grupo divalente de la fórmula

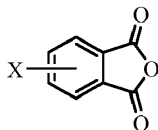


- 20 en la que Q^1 es un miembro seleccionado de entre el grupo de un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, $-\text{SO}_2-$, -SO-, $-\text{C}_y\text{H}_{2y}$, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones; en el que la conversión en la bis(ftalimida) está terminada en un 99%, en base a los moles del anhídrido ftálico sustituido, en menos de 6 horas.

- 25 También se describe en la presente memoria una composición de bis(ftalimida), que comprende una bis(ftalimida) que tiene una fórmula



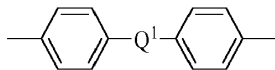
- 30 y un residuo de un catalizador seleccionado de entre sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolio, y sus combinaciones, en la que la bis(ftalimida) es un producto de imidación de un anhídrido ftálico sustituido y una diamina orgánica que se catalizan con el catalizador; teniendo el anhídrido ftálico sustituido una fórmula



- 35 teniendo la diamina orgánica una fórmula

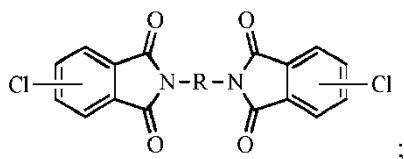


- 40 en la que, en las fórmulas anteriores, X se selecciona de entre flúor, cloro, bromo, yodo, nitro, y sus combinaciones, y R se selecciona de entre un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 27 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene 2 a 10 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalquileo que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, $-(\text{C}_6\text{H}_{10})_z-$, en el que z es un número entero de 1 a 4, un resto de hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos, y un grupo divalente de la fórmula

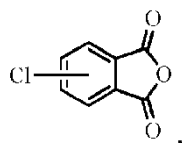


- 50 en la que Q^1 es un miembro seleccionado de entre el grupo de un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, $-\text{SO}_2-$, -SO-, $-\text{C}_y\text{H}_{2y}$, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones.

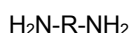
También en la presente memoria una composición de bis(cloroftalimida), que comprende una bis(cloroftalimida) de la fórmula



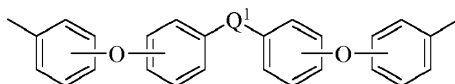
5 y un residuo de un catalizador seleccionado de entre sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolio, y sus combinaciones, en la que la bis(cloroftalimida) es un producto de imidación de un anhídrido cloroftálico y una diamina orgánica que se catalizan con el catalizador; teniendo el anhídrido cloroftálico sustituido una fórmula



teniendo la diamina orgánica una fórmula

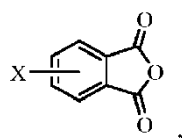


en la que, en las fórmulas anteriores, R se selecciona de entre m-fenileno, p-fenileno, diarilsulfona, y un grupo de la fórmula



en la que Q^1 es un miembro seleccionado de entre el grupo de un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones.

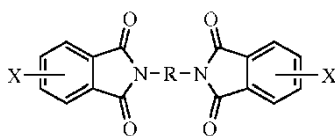
También se describe en la presente memoria un procedimiento para la fabricación de una composición de polieterimida, comprendiendo el procedimiento catalizar la imidación de un anhídrido ftálico sustituido y una diamina orgánica con un catalizador en presencia de un disolvente, seleccionándose el catalizador de sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolio, y sus combinaciones, en el que el anhídrido ftálico sustituido tiene una fórmula



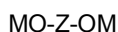
y la diamina orgánica tiene una fórmula



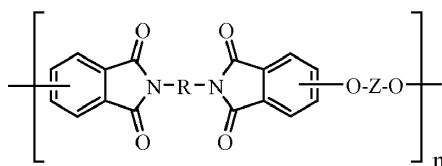
para proporcionar una composición de bis(ftalimida) que comprende un residuo del catalizador y una bis(ftalimida) de la fórmula



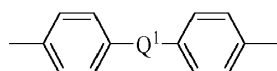
en el que la conversión en la bis(ftalimida) está terminada en un 99%, en base a los moles del anhídrido ftálico sustituido, en menos de 6 horas, y catalizar la polimerización de la bis(ftalimida) y una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxiaromático de la fórmula



en presencia del catalizador que cataliza la imidación del anhídrido ftálico sustituido y la diamina, para formar la composición de polieterimida que comprende un residuo del catalizador y una polieterimida de la fórmula

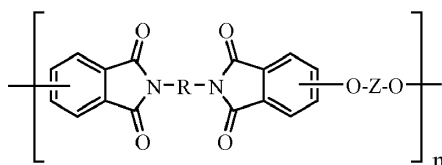


5 en la que, en las fórmulas anteriores, X se selecciona de entre flúor, cloro, bromo, yodo, nitro, y sus combinaciones; R se selecciona de entre un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 27 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada que tiene 2 a 10 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalqueno que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, $-(C_6H_{10})_z-$, en el que z es un número entero de 1 a 4, un resto de hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos, y un grupo divalente de la fórmula

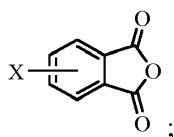


15 en la que Q^1 se selecciona de entre $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}$, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones; M es un metal alcalino; Z es un resto monocíclico o policíclico de C_{6-24} aromático opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo de C_{1-8} , 1 a 8 átomos de halógeno, y sus combinaciones; y n es un número entero mayor que 1.

20 También se describe en la presente memoria una composición de polieterimida que comprende (i) una polieterimida de la fórmula



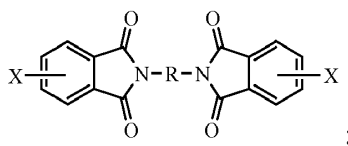
25 y (ii) un residuo de un catalizador seleccionado de sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolio, y sus combinaciones; siendo la polieterimida un producto de reacción de polimerización catalizado de (1) una composición de bis(ftalimida) que comprende un producto de imidación catalizado de un anhídrido ftálico sustituido y una diamina orgánica, y (2) una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxiaromático, catalizándose el producto de imidación por el catalizador; en la que el anhídrido ftálico sustituido tiene una fórmula



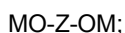
35 la diamina orgánica tiene una fórmula



la bis(ftalimida) tiene una fórmula

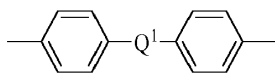


40 y la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático tiene una fórmula



45 en la que, en las fórmulas anteriores, X se selecciona de entre flúor, cloro, bromo, yodo, nitro, y sus

5 combinaciones; R se selecciona de entre un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 27 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene 2 a 10 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalquileo que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, $-(C_6H_{10})_z$, en el que z es un número entero de 1 a 4, un resto de hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos, y un grupo divalente de la fórmula

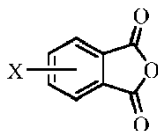


10 en la que Q^1 se selecciona de entre -O-, -S-, -C(O)-, $-SO_2$ -, $-SO$ -, $-C_yH_{2y}$, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones; M es un metal alcalino; Z es un resto monocíclico o policíclico de C_{6-24} aromático opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo de C_{1-8} , 1 a 8 átomos de halógeno, y sus combinaciones; y n es un número entero mayor que 1.

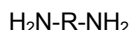
15 También se describen artículos que comprenden las composiciones de polieterimida anteriores.

Un procedimiento para formar los artículos anteriores comprende conformado, extrusión, moldeo por soplado, o moldeo por inyección de las composiciones de polieterimida anteriores para formar los artículos.

20 Todavía se describe adicionalmente una composición que comprende un catalizador seleccionado de sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolio, y sus combinaciones; un disolvente; un anhídrido ftálico sustituido de la fórmula

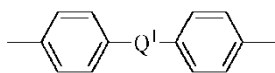


25 en la que X se selecciona de entre flúor, cloro, bromo, yodo, nitro, y sus combinaciones; y una diamina orgánica de la fórmula



30 en la que R se selecciona de entre un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 27 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene 2 a 10 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalquileo que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, $-(C_6H_{10})_z$, en el que z es un número entero de 1 a 4, un resto de hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos, y un grupo divalente de la fórmula

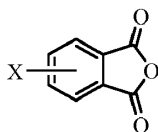
35



40 en la que Q^1 se selecciona de entre -O-, -S-, -C(O)-, $-SO_2$ -, $-SO$ -, y $-C_yH_{2y}$, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones.

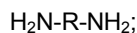
45 También se describe en la presente memoria un procedimiento para la fabricación de una composición de bis(ftalimida), comprendiendo el procedimiento catalizar la imidación de un anhídrido ftálico sustituido y una diamina orgánica con un catalizador, en presencia de un disolvente, seleccionándose el catalizador de sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolio, y sus combinaciones;

en el que el anhídrido ftálico sustituido tiene una fórmula



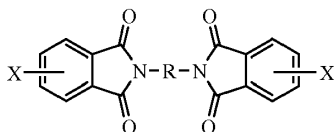
50

y la diamina orgánica tiene una fórmula



55 para proporcionar la composición de bis(ftalimida) que comprende un residuo del catalizador, y una bis(ftalimida)

de la fórmula



5 en la que, en las fórmulas anteriores,

X se selecciona de entre flúor, cloro, bromo, yodo, nitro, y sus combinaciones, y

10 R se selecciona de entre un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 27 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene 2 a 10 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalquileo que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, $-(C_6H_{10})_z-$, en el que z es un número entero de 1 a 4, un resto de hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos, y un grupo divalente de la fórmula

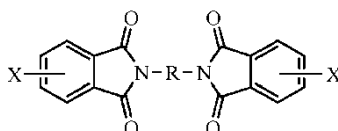


en la que Q^1 es un miembro seleccionado del grupo de un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones;

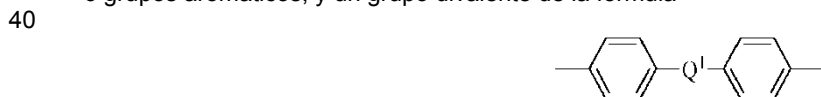
20 en el que la conversión en la bis(ftalimida) está terminada en un 99%, en base a los moles del anhídrido ftálico sustituido, en menos de 6 horas, y

25 en el que la bis(ftalimida) comprende menos de o igual a 0,5 por ciento en moles de anhídrido ftálico sustituido residual, y menos de o igual a 2 por ciento en moles de monoamina (20), en base a los moles totales del anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, y un reactante monofuncional, si se usa.

30 En todavía otra forma de realización, se describe en la presente memoria una composición que comprende un residuo de un catalizador procedente de la fabricación de una bisftalimida, en la que el catalizador se selecciona de entre sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, y sus combinaciones; un disolvente; una bisftalimida que tiene la fórmula



35 en la que X se selecciona de entre flúor, cloro, bromo, yodo, nitro, y sus combinaciones, y R se selecciona de entre un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 27 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene 2 a 10 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalquileo que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, $-(C_6H_{10})_z-$, en el que z es un número entero de 1 a 4, un resto de hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos, y un grupo divalente de la fórmula



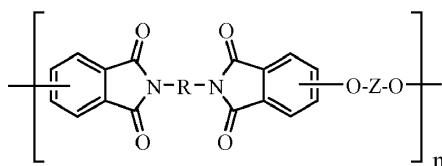
45 en la que Q^1 se selecciona de entre -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones; una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxiaromático de la fórmula

MO-Z-OM

50 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, y sus combinaciones; y opcionalmente una cantidad catalíticamente activa de un catalizador de la polimerización y opcionalmente una cantidad catalíticamente activa de un catalizador de la polimerización seleccionado de sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolio, y sus combinaciones.

55 En otra forma de realización, se describe en la presente memoria una composición de polieterimida que comprende

(i) una polieterimida de la fórmula

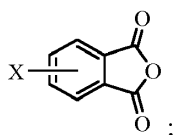


5
y

(ii) un residuo de un catalizador seleccionado de sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolio, y sus combinaciones;

10
siendo la polieterimida un producto de reacción de polimerización catalizado de (1) una composición de bis(ftalimida) que comprende un producto de imidación catalizado de un anhídrido ftálico sustituido y una diamina orgánica, y (2) una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxiaromático, catalizándose el producto de imidación por el catalizador; comprendiendo la composición de bis(ftalimida) menos de o igual a 0,5 por ciento en moles de anhídrido ftálico sustituido residual, y menos de o igual a 2 por ciento en moles de monoamina (20), en base a los moles totales del anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, y un reactante monofuncional, si se usa;

15
20 en la que el anhídrido ftálico sustituido tiene una fórmula



la diamina orgánica tiene una fórmula

25 $H_2N-R-NH_2$;

la bis(ftalimida) tiene una fórmula



30 y la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático tiene una fórmula

$MO-Z-OM$;

35 en la que, en las fórmulas anteriores,

X se selecciona de entre flúor, cloro, bromo, yodo, nitro, y sus combinaciones;

40 R se selecciona de entre un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 27 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene 2 a 10 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalquileo que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, $-(C_6H_{10})_z-$, en el que z es un número entero de 1 a 4, un resto de hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos, y un grupo divalente de la fórmula



en la que Q¹ se selecciona de entre -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -CₓH₂ₓ, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones;

50 M es un metal alcalino;

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, y sus combinaciones; y

5 n es un número entero mayor que 1.

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

Breve descripción de los dibujos

10 La figura 1 es una gráfica que muestra 4-CIPA residual como una función del tiempo de reacción para reacciones de imidación sin catalizar y catalizadas con SPP.

15 La figura 2 es una gráfica que muestra la cantidad de 4-CIPA residual como una función del tiempo de reacción.

La figura 3 es una gráfica que muestra la cantidad de 4-CIPA residual y MA como una función del tiempo de reacción.

20 La figura 4 es una gráfica de Mw frente al tiempo de polimerización.

La figura 5 es una gráfica que muestra la cantidad de 4-CIPA residual y MA como una función del tiempo de reacción.

25 La figura 6 es una gráfica de Mw como una función del tiempo de polimerización.

La figura 7 es una gráfica que muestra la cantidad de 4-CIPA residual y MA como una función del tiempo de reacción.

30 La figura 8 es una gráfica de Mw como una función del tiempo de polimerización.

La figura 9 es una gráfica que muestra Mw de polieterimidias como una función de los tiempos para reacciones de policondensación sin catalizar y catalizadas con HEGCl entre DDS y BPADA.

35 La figura 10 es una gráfica que muestra Mw de polieterimidias como una función de los tiempos para reacciones de policondensación sin catalizar y catalizadas con HEGCl entre BPADA y mPD.

Descripción detallada de la invención

40 La presente invención se basa en el descubrimiento de que ahora es posible obtener polieterimidias que tienen menor cantidad de subproductos, y por tanto propiedades mejoradas, tales como estabilidad hidrolítica en un marco industrial. En particular, en el contexto de la presente invención se ha descubierto que hacer reaccionar un anhídrido ftálico sustituido y una diamina orgánica en presencia de un catalizador de imidación de esta descripción es eficaz para proporcionar una bis(ftalimida) con rendimientos elevados en un tiempo de reacción comercialmente útil. Además, se encuentra que el catalizador se puede usar para las fases tanto de imidación como de polimerización de los procedimientos de fabricación, a pesar de que la reacción de imidación y la reacción de polimerización sean fundamentalmente diferentes entre sí. Los catalizadores pueden ser una sal de amonio cuaternario, una sal de fosfonio cuaternario, una sal de guanidinio, una sal de piridinio, una sal de imidazolio, y sus combinaciones. El uso del catalizador de esta descripción disminuye o elimina la descomposición y/u otras reacciones secundarias que pueden conducir a la formación de subproductos indeseables que afectan de forma adversa las propiedades de la polieterimida. En todavía una ventaja adicional, las polieterimidias producidas mediante los procedimientos de esta descripción pueden exhibir una estabilidad hidrolítica mejorada. En particular, las polieterimidias exhiben una retención de la velocidad de flujo del fundido y una retención de la resistencia a la tracción mejoradas con el envejecimiento en condiciones hidrolíticas. Además, las polieterimidias tienen una buena viscosidad del fundido y un índice de amarilleamiento aceptable.

Además de en los ejemplos de operación o 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 que están 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 propiedad son inclusivos del punto final, e independientemente combinables.

65 Todos los pesos moleculares en esta solicitud se refieren a los pesos moleculares medios ponderales, excepto

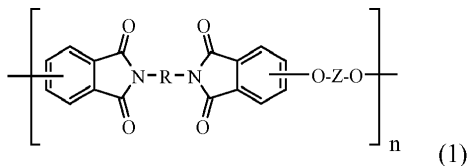
que se indique de otro modo. Todos los citados pesos moleculares mencionados se expresan en Daltons.

Como se usan en la presente memoria, los términos “un” y “una” no representan una limitación de la cantidad, sino más bien representan la presencia de al menos uno de los números citados. “O” significa “y/o”. La expresión “sus combinaciones” 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 “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 en 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 con cualquier grupo indicado tiene su valencia completa mediante un enlace como se indica, o un átomo de hidrógeno. Un guión (“-”) que no está entre dos letras o símbolos se usa para indicar un punto de unión para un sustituyente. Por ejemplo, -CHO está unido a través del carbono del grupo carbonilo. El término “alquilo” incluye grupos hidrocarbonados alifáticos insaturados de C₁₋₃₀ tanto de cadena lineal como ramificada, que tienen el número especificado de átomos de carbono. Los ejemplos de alquilo incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, n-pentilo, s-pentilo, n- y s-hexilo, n- y s-heptilo, y n- y s-octilo. El término “arilo” significa un resto aromático que contiene el número especificado de átomos de carbono, tal como fenilo, tropona, indanilo, o naftilo. La expresión “resto hidrocarbilo” significa un grupo que comprende carbono e hidrógeno, opcionalmente que comprende además 1 a 6 heteroátomos, por ejemplo oxígeno, nitrógeno, halógeno, silicio, azufre, o una combinación de los mismos.

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

Las polieterimididas producidas mediante los procedimientos descritos en la presente memoria son de la fórmula (1)

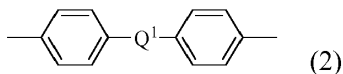


30

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

El grupo R en la fórmula (1) es un grupo hidrocarbonado aromático de C₆₋₂₇ o un derivado halogenado del mismo, un grupo alqueno de C₂₋₂₀, específicamente C₂₋₁₀, de cadena lineal o ramificada, o un derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalqueno de C₃₋₂₀, o un derivado halogenado del mismo, -(C₆H₁₀)_z, en el que z es un número entero de 1 a 4, un resto de hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos, y un grupo de fórmula (2)

35

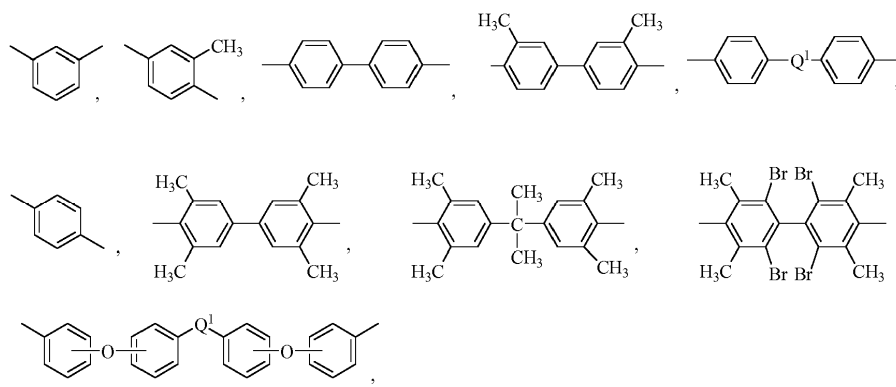


40

en la que Q¹ se selecciona de entre -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones.

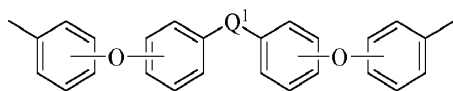
En otra forma de realización, R es -(C₆H₁₀)_z, en el que z es un número entero de 1 a 4, o un grupo divalente de las fórmulas (3)

45



(3)

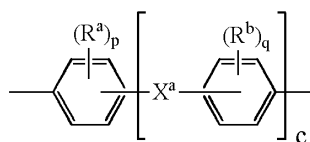
en las que Q^1 es -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}-, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones. En algunas formas de realización, R es el resto aromático de diéter de fórmula (3) que tiene cuatro grupos fenileno, en el que Q^1 es un enlace directo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}-, en el que y es un número entero de 1 a 5. En algunas formas de realización, R es m-fenileno, p-fenileno, o diarilsulfona. La diarilsulfona puede ser, por ejemplo, 4,4'-difenilsulfona. También se pueden mencionar específicamente formas de realización en las que R es un éter de arileno divalente, por ejemplo un éter de arileno de la fórmula



(3a)

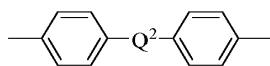
en la que Q^1 se selecciona de entre un enlace directo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}-, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones. En una forma de realización, Q^1 en la fórmula (3a) es -O-.

El grupo Z en la fórmula (1) es un grupo orgánico divalente sustituido o no sustituido, y puede ser un resto monocíclico o policíclico de C₆₋₂₄ aromático 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 exceda la valencia de Z. Los grupos Z ejemplares incluyen grupos de fórmula (4):



(4)

en la que R^a y R^b son, cada uno independientemente, 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 cero o 1; y X^a es un grupo formador de puente que conecta los dos grupos aromáticos, en el que el grupo formador de puente y el punto de unión de cada grupo arileno de C₆ están dispuestos orto, meta, o para (específicamente para) entre sí en el grupo arileno de C₆. El grupo X^a formador de puente puede ser un enlace sencillo, -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -C(O)-, o un grupo formador de puente orgánico de C₁₋₁₈. El grupo formador de puente orgánico de C₁₋₁₈ 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 C₁₋₁₈ se puede disponer de forma que los grupos arileno de C₆ conectados a él estén conectados cada uno a un carbono alquilidénico común, o a diferentes carbonos del grupo formador de puente orgánico de C₁₋₁₈. Un ejemplo específico de un grupo Z es un grupo divalente de fórmula (4a)



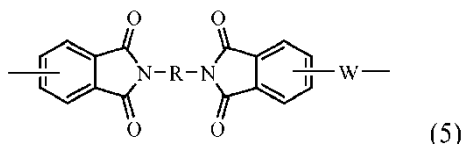
(4a)

en la que Q² es -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}-, y un derivado halogenado del mismo, en el que y es un número entero de 1 a 5, incluyendo grupos perfluoroalquilo. En una forma de realización específica, Q² es 2,2-isopropilideno.

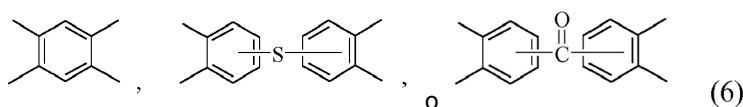
En otra forma de realización específica, la polieterimida comprende más de 1, específicamente 10 a 1.000, o más específicamente, 10 a 500 unidades estructurales, de fórmula (1), en la que R es un grupo divalente de fórmula (2) en la que Q^1 es -C_yH_{2y}-, en el que y es un número entero de 1 a 5, y Z es un grupo de fórmula (4a), en la que Q² es -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}-, o un derivado halogenado del mismo, en el que y es un número entero de 1 a 5. En algunas formas de realización, R es m-fenileno, p-fenileno, difenilsulfona, y sus

combinaciones, y Z es 2,2-(4-fenileno)isopropilideno. En algunas formas de realización, la polieterimida es una polieterimida sulfona. Una polieterimida sulfona específica comprende unidades estructurales de fórmula (1) en la que al menos 50 por ciento en moles de los grupos R son de fórmula (4a), en la que Q² es -SO₂-, 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.

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

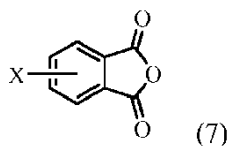


en la que R es como se describe en la fórmula (1), y W es un enlazador de fórmulas (6).

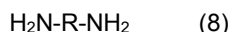


Estas unidades de imida estructurales adicionales pueden estar presentes en cantidades que oscilan de 0 a 10% en moles del número total de unidades, específicamente 0 a 5% en moles, más específicamente 0 a 2% en moles. En una forma de realización, no hay unidades de imida adicionales en las polieterimidas.

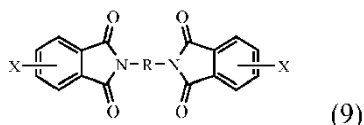
Las polieterimidas se preparan en primer lugar mediante imidación de un anhídrido ftálico sustituido con una diamina orgánica para formar una bis(ftalimida), seguido de la polimerización de la bis(ftalimida) en la posición sustituida. En este procedimiento, un anhídrido ftálico sustituido de fórmula (7)



en la que X es un grupo saliente (tal como un grupo nitro o un halógeno), se condensa (imidiza) con una diamina orgánica de fórmula (8)



en la que R es como se describe en la fórmula (1), para formar una bis(ftalimida) de fórmula (9)



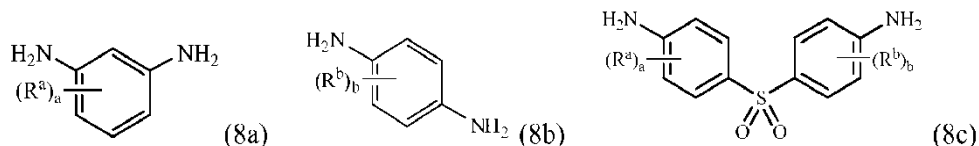
en la que X es un grupo saliente como en la fórmula (7), y R es un enlazador como se describe en la fórmula (1).

En una forma de realización, X es un grupo nitro o un halógeno, específicamente flúor, cloro, bromo, yodo, más específicamente cloro. Se puede usar una mezcla de diferentes grupos X.

Los ejemplos ilustrativos de compuestos amínicos de fórmula (8) 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, bis(3-aminopropil)sulfuro, 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-fenileno-diamina, 5-metil-4,6-dietil-1,3-fenileno-diamina, 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 mezclas de estas aminas. ejemplos ilustrativos de compuestos amínicos de fórmula (8) que contienen grupos sulfona incluyen diaminodifenilsulfona (DDS) y bis(aminofenoxifenil)sulfonas (BAPS). Se pueden usar combinaciones que comprenden cualquiera de las aminas anteriores.

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



10 en las que R^a y R^b son, cada uno independientemente, un átomo de halógeno, nitro, ciano, grupo alifático de C_2-C_{20} , grupo aromático de C_2-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, 1,3-diamino-4-isopropilbenceno, y 4,4'-diaminodifenilsulfona. En algunas formas de realización de bis(ftalimida) (9), X es cloro o flúor, específicamente cloro, y R es m-fenileno, p-fenileno, una diarilsulfona, o una combinación de los mismos.

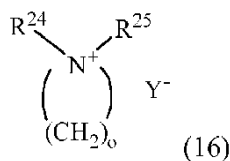
La condensación de un anhídrido ftálico sustituido de fórmula (7) y una diamina orgánica de fórmula (8) (imidación) se lleva a cabo en presencia de catalizadores de imidación específicos. Los catalizadores de imidación se seleccionan de sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolio, y sus combinaciones. Los inventores han descubierto que un catalizador de imidación seleccionado de estos catalizadores, en lugar de un catalizador tal como SPP, es muy eficaz catalizando la reacción de un anhídrido ftálico sustituido con una diamina orgánica para formar una bis(ftalimida). En particular, el catalizador de imidación proporciona niveles elevados de conversión en un tiempo de reacción comercialmente útil, y el procedimiento es escalable para la producción industrial. Además, el uso del catalizador de imidación disminuye o elimina la descomposición y/o reacciones secundarias que pueden formar subproductos indeseables, que a su vez afectan de forma adversa a las propiedades de la polieterimida. En todavía una ventaja adicional, las polieterimidias producidas usando este catalizador exhiben estabilidad hidrolítica mejorada, en particular retención de la velocidad de flujo del fundido y retención de la resistencia a la tracción mejoradas con el envejecimiento en condiciones hidrolíticas. Además, las polieterimidias tienen una buena viscosidad y un índice de amarilleamiento aceptable.

El catalizador de imidación se selecciona de sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolio, y sus combinaciones. Se puede usar una combinación de sales diferentes. Las sales anteriores incluyen un componente aniónico, que no está particularmente limitado. Los ejemplos de aniones incluyen cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, fosfato, acetato, mesilato, tosilato, y similares. Se puede usar una combinación de diferentes aniones. Las sales se denominan frecuentemente mediante la identidad del anión, y como tales, la sal de amonio cuaternario, de fosfonio cuaternario, de guanidinio, de piridinio o de imidazolio puede ser una sal de haluro, sal de nitrato, sal de nitrito, sal que contiene boro, sal que contiene antimonio, sal de fosfato, sal de carbonato, sal de carboxilato, o una combinación de dos o más de las anteriores. Las sales anteriores son de la fórmula $G_4N^+Y^-$ y $G_4P^+Y^-$, en las que cada Y es independientemente un componente aniónico, que no está particularmente limitado, y cada G es independientemente acilo de C_{1-32} , alquenilo o alquinilo de C_{2-32} , cicloalquilo de C_{3-8} , arilo de C_{6-24} , arilalquileo de C_{7-24} (por ejemplo, bencilo), di(alquilo C_{1-32})amino, y heteroarilo de C_{3-9} que contiene 1 a 3 heteroátomos (N, P, O, S, o una combinación de los mismos). Cada uno de los grupos anteriores puede estar opcionalmente sustituido con 1 a 4 sustituyentes, tales como alquilo de C_{1-6} , alcoxi de C_{1-6} , nitro, ciano, halógeno, di(alquilo C_{1-32})amino, alquilcarbonilo de C_{1-6} (por ejemplo, $H_3CC(O)O^-$), alquenilo o alquinilo de C_{2-32} , cicloalquilo de C_{3-8} , arilo de C_{6-24} , arilalquileo de C_{7-24} , o heteroarilo de C_{3-9} , con la condición de que no se exceda la valencia del grupo G.

50 Los ejemplos de sales de amonio cuaternario incluyen sales de tetra(alquilo C_{1-16})amonio, sales de tetraaril(C_{6-24})amonio, y sales de tetra(arilalquileo de C_{7-24})amonio.

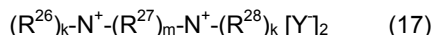
Los ejemplos de sales de tetra(alquilo C_{1-16})amonio específicas incluyen bromuro de tetraetilamonio, bromuro de tetrapropilamonio, yoduro de tetrabutilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, fluoruro de tetrabutilamonio, acetato de tetrabutilamonio, cloruro de tetrahexilamonio, cloruro de tetraheptilamonio, bromuro de benciltrietilamonio, bromuro de hexadeciltrimetilamonio, ALIQUAT 336 (cloruro de metiltrioctilamonio), ADOGEN 464 (metiltricloruro de (alquilo C_8-C_{10})amonio), y dibromuro de 1,6-bis(tributilamonio)hexano. Los ejemplos de sales de tetraaril(C_{6-24}) amonio incluyen bromuro de tetrafenilamonio.

60 Se pueden usar sales dialquilo heterocicloalifáticas (16):



en las que R²⁴ y R²⁵ son, cada uno independientemente, un grupo alquilo que tiene 1 a 4 carbonos, y n es igual a 4 a 6, o es un número entero de 1 a 12, e Y⁻ es como se define anteriormente.

Se pueden usar sales de bis-alquilamonio cuaternario (17):



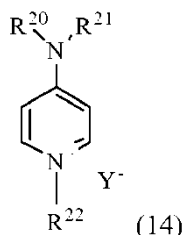
en las que R²⁶ y R²⁸ son, cada uno independientemente, alquilo que tiene 1 a 12 carbonos, cada R²⁷ es un grupo hidrocarbilo que tiene 1 a 12 carbonos, con la condición de que todos los grupos R²⁷, tomados juntos, tengan 4 a 12 carbonos, k es un número entero de 1 a 3, y m es 4-k, con la condición de que al menos tres de los R²⁶, R²⁷ y R²⁸ sean alifáticos o alicíclicos, e Y⁻ es como se define anteriormente.

Las sales de fosfonio cuaternario incluyen sales de tetraalquil (C₁₋₁₆)fosfonio, tetraaril (C₆₋₂₄)fosfonio, (arilalquileno de C₇₋₂₄)(alquilo de C₁₋₁₆)fosfonio mixtas, y (arilo de C₆₋₂₄)(alquilo de C₁₋₁₆)fosfonio mixtas, y sales de fosfazeno. Los ejemplos de sales de fosfonio cuaternario incluyen bromuro de tetrabutilfosfonio, cloruro de tetrabutilfosfonio, bromuro de metilbenciltrifenilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, y cloruro de trihexil-tetradecilfosfonio.

Las sales de piridinio cuaternario incluyen sales de alquil C₁₋₈ piridinio, sales de N-(alquil C₁₋₁₀)-4-dialquil (C₁₋₁₀)aminopiridinio, sales de bis(alquil (C₁₋₁₂)piridinio).

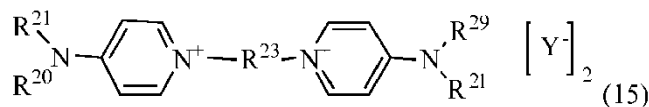
Los ejemplos de sales de N-alquil (C₁₋₁₀)-4-dialquil (C₁₋₁₀)piridinio incluyen cloruro de N-butil-4-dimetilaminopiridinio, cloruro de N-2-etilhexil-4-dimetilaminopiridinio, cloruro de N-2-etilhexil-4-metilpiperidinilpiridinio, cloruro de N-2-etilhexil-4-dibutilaminopiridinio, cloruro de N-2-etilhexil-4-dihexilaminopiridinio, y bromuro de N-neopentil-4-dihexilaminopiridinio. Los ejemplos de sales de bis(alquil (C₁₋₁₂) piridinio) incluyen bismetanosulfonato de tetraetilenglicol bis-(4-dimetilaminopiridinio), dibromuro de 1,8-bis(4-dimetilaminopiridinio)octano, dibromuro de 1,6-bis(4-dihexilaminopiridinio)hexano, dibromuro de 1,8-bis(4-dihexilaminopiridinio)octano, y dibromuro de 1,10-bis(4-dihexilaminopiridinio)decano. Los ejemplos de sales de (alquil C₁₋₈) imidazolio incluyen cloruro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio y tetrafluoroborato de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio.

Se pueden usar sales de dialquilaminopiridinio (14):



en la que R²⁰ y R²¹ son grupos hidrocarbilo que tienen 1 a 13 carbonos. Los grupos hidrocarbilo pueden estar sustituidos o no sustituidos, y pueden estar ramificados o no ramificados. R²⁰ y R²¹, juntos, pueden formar un grupo hidrocarbilo cíclico. R²² es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 4 a 12 carbonos. Y⁻ es como se define anteriormente.

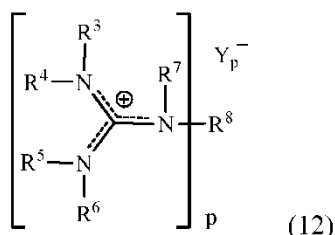
También se pueden usar sales de dialquilaminopiridinio (15):



en la que R²⁰, R²¹, e Y⁻ son como se definen anteriormente. R²³ es un hidrocarbilo lineal que tiene 4 a 25 átomos de carbono.

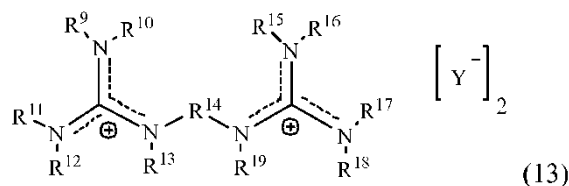
Las sales de imidazolinio incluyen sales de alquil (C₁₋₈)imidazolio, y sales de bencimidazolio.

Se pueden usar sales de guanidinio (12)



5 en la que cada uno de R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 es un radical de alquilo primario de C_{1-12} , y R^8 es un radical de alquilo primario de C_{1-12} o alquileno primario de C_{2-12} , o al menos una de las combinaciones $\text{R}^3\text{-R}^4$, $\text{R}^5\text{-R}^6$ y $\text{R}^7\text{-R}^8$ con el átomo de nitrógeno conector forma un radical heterocíclico; Y^- es un anión; y n es 1 o 2. Los radicales de alquilo adecuados como $\text{R}^3\text{-R}^6$ incluyen radicales de alquilo primario, que contienen generalmente alrededor de 1-12 átomos de carbono. R^7 es habitualmente un radical de alquilo de la misma estructura que $\text{R}^3\text{-R}^6$, o un radical de alquileno de C_{2-12} en el que los carbonos terminales son primarios; lo más preferible, es alquilo de C_{2-6} o alquileno de cadena lineal de C_{4-8} . Como alternativa, cualquier combinación de $\text{R}^3\text{-R}^8$ y el átomo o átomos de nitrógeno correspondientes puede formar un radical heterocíclico tal como piperidino, pirrolo, o morfolino. Y^- puede ser cualquier anión, por ejemplo la base conjugada de un ácido fuerte. Los ejemplos específicos de Y^- son cloruro, bromuro, y metanosulfonato. El valor de p es 1 o 2, dependiendo de si R^7 es alquilo o alquileno. Las sales de guanidinio específicas incluyen hexaalquil (C_{1-6})guanidinio y α,ω -bis(pentaaquil (C_{1-6})guanidinio)alcano (C_{1-6}), y sales tales como cloruro de hexaetilguanidinio, bromuro de hexaetilguanidinio, bromuro de hexa-*n*-butilguanidinio, y bromuro de tris(piperidino)guanidinio, dibromuro de 1,6-bis($\text{N,N',N'',N''',N''''}$ -penta-*n*-butilguanidinio)hexano y dibromuro de 1,6-bis(N-n -butil- N',N'',N''',N'''' -tetraetilguanidinio)hexano.

20 Las sales de guanidinio incluyen sales de bis-guanidinio alcano de estructura (13):



25 en la que $\text{R}^9\text{-R}^{13}$ y $\text{R}^{15}\text{-R}^{19}$ se seleccionan, cada uno independientemente, del grupo que comprende alquilo, cicloalquilo, arilo, y arilalquilo, y tiene 1 a 20 carbonos. R^{14} es un grupo alquileno que tiene 2 a 12 carbonos, o, más específicamente, 4 a 8 carbonos. En algunas formas de realización, $\text{R}^9\text{-R}^{13}$ y $\text{R}^{15}\text{-R}^{19}$ son, cada uno independientemente, grupos alquilo que tienen 1 a 12, o, más específicamente, 2 a 6 carbonos. En algunas formas de realización, R^9 no está ramificado. Y^- puede ser cualquier anión adecuado, denominado en el párrafo anterior y en algunas formas de realización es el anión de un ácido fuerte, tal como cloruro o bromuro.

30 Una cantidad catalíticamente activa de un catalizador de imidación se puede determinar por un experto en la materia sin experimentación excesiva, y puede ser, por ejemplo, más de 0 a 5 por ciento en moles, específicamente 0,01 a 2 por ciento en moles, y más específicamente 0,1 a 1,5 por ciento en moles, y todavía más específicamente 0,2 a 1,0 por ciento en moles, en base a los moles de la diamina orgánica (8). El catalizador para la composición de bis(ftalimida) puede consistir esencialmente, o consistir, en las sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolio, y sus combinaciones, anteriores. En algunas formas de realización, las composiciones de bis(ftalimida) anteriores tienen menos de 100 partes por millón (ppm) en peso de la composición de una sal de arilfosfinato sódico, o ninguna cantidad detectable de una sal de arilfosfinato sódico. Como se usa en la presente memoria, cantidad no detectable significa que la cantidad no es detectable mediante HPLC, que tiene un límite de detección de 25 ppm.

45 Específicamente, el catalizador de la composición de bis(ftalimida) puede consistir esencialmente, o consistir, en una sal de guanidinio, tal como una sal de hexaetilguanidinio. En algunas formas de realización, estas composiciones de bis(ftalimida) tienen menos de 100 ppm en peso de la bis(ftalimida) de una sal de arilfosfinato de sodio, o ninguna cantidad detectable de arilfosfinato de sodio. Las sales de guanidinio tienen mayor estabilidad con respecto a otras sales de amonio cuaternario. Sin estar atados por la teoría, se cree que la naturaleza deslocalizada de la carga positiva (que se extiende a lo largo de los tres átomos de nitrógeno y el átomo de carbono que los conecta) estabiliza el catalizador frente a la descomposición a las temperaturas de reacción usadas, y de ese modo incrementa la cantidad eficaz para la catálisis presente a lo largo de la reacción en comparación con otras sales de amonio cuaternario. También, una ruta de descomposición importante en sales de amonio cuaternario es la deshidroaminación para formar una amina y una olefina. Cuando la sal de amonio cuaternario es una sal de guanidinio, el grupo saliente es una guanidina, una base más fuerte, y por lo

tanto un grupo saliente más débil, que la amina que se forma en la descomposición de otras sales de amonio cuaternario. De este modo, la descomposición de las sales de guanidinio está energéticamente menos favorecida que la descomposición de otras sales de amonio cuaternario.

5 El catalizador de imidación se puede añadir en cualquier momento durante la reacción de imidación, entre el anhídrido ftálico sustituido y la diamina orgánica. Por ejemplo, el catalizador de imidación se puede añadir al comienzo de la reacción, al final de la reacción, o en cualquier momento durante la reacción. El catalizador de imidación también se puede añadir de forma continua o en porciones durante el transcurso de la reacción. Una cantidad de catalizador de imidación eficaz para catalizar la imidación del anhídrido ftálico sustituido y la diamina orgánica se puede añadir al comienzo de la reacción, por ejemplo alrededor de 0,2% en moles, en base a los moles de la diamina orgánica, y se puede añadir una cantidad adicional al final de la reacción, para que sirva como el catalizador de la polimerización para la fabricación de la polieterimida.

15 La reacción de imidación se lleva a cabo generalmente en presencia de un disolvente relativamente no polar, específicamente con un punto de ebullición por encima de alrededor de 100°C, y más 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.

20 La bis(ftalimida) o bis(ftalimidias) (9) se preparan generalmente a al menos 110°C, específicamente 150° a 275°C, más específicamente 175 a 225°C. A 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 se pierda disolvente por evaporación.

25 La reacción del anhídrido ftálico sustituido (7) con la diamina orgánica (8) para formar bis(ftalimida) (9) se lleva a cabo generalmente durante alrededor de 0,5 a alrededor de 30 horas, específicamente alrededor de 1 a alrededor de 20 horas, más específicamente alrededor de 1 a alrededor de 10 horas, todavía más específicamente alrededor de 2 a alrededor de 8 horas, y aún más específicamente alrededor de 3 a alrededor de 7 horas. Ventajosamente, la conversión en la bis(ftalimida) está terminada en un 99%, en base a los moles del anhídrido ftálico sustituido, en menos de 6 horas.

35 El disolvente, la diamina orgánica (8) y el anhídrido ftálico sustituido (7) se pueden combinar en cantidades tales que el contenido total de sólidos durante la reacción para formar bis(ftalimida) (9) no exceda alrededor de 25 por ciento en peso (% en peso), o alrededor de 17% en peso. El "contenido total de sólidos" expresa la proporción de los reactantes como un porcentaje del peso total, incluyendo líquidos, presentes en la reacción en cualquier momento dado.

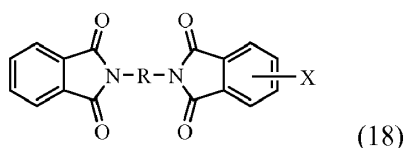
40 Puede ser deseable tener un contenido bajo de agua en la mezcla de reacción de imidación. De este modo, en algunas formas de realización, el anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, el disolvente, y la sal de amonio cuaternario, de fosfonio, de guanidinio, de piridinio o de imidazolio combinados (mezcla de reacción) pueden comprender menos de o igual a 200 partes por partes por millón del peso de componentes combinados (ppm) de agua, más específicamente, menos de o igual a 100 ppm de agua, todavía más específicamente, menos de o igual a 50 ppm de agua, o, todavía más específicamente, menos de o igual a 25 ppm de agua. En algunas formas de realización, el anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, el disolvente, y la sal de amonio cuaternario, de fosfonio, de guanidinio, de piridinio, o de imidazolio combinados comprenden menos de o igual a 100 ppm de agua.

50 Se puede usar una relación molar de anhídrido ftálico sustituido (7) a diamina (8) de 1,98:1 a 2,04:1, específicamente alrededor de 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 ftálico sustituido (7) y la diamina (8) para prevenir subproductos indeseables que puedan limitar el peso molecular del polímero de polieterimida preparado a partir de la bis(ftalimida), y/o que den como resultado polímeros con grupos terminales de amina. En consecuencia, en una forma de realización, el proceso de imidación catalítica incluye añadir diamina (8) a una combinación de anhídrido ftálico sustituido (7) y disolvente para formar una mezcla de reacción que tiene una relación molar inicial buscada de anhídrido ftálico sustituido a diamina; calentar la mezcla de reacción hasta una temperatura de al menos 100°C (opcionalmente en presencia de un catalizador de imidación); analizar la relación molar de la mezcla de reacción calentada, para determinar la relación molar inicial real de anhídrido ftálico sustituido (7) a diamina (8); y, si es necesario, añadir anhídrido ftálico sustituido (7) o diamina (8) a la mezcla de reacción analizada, para ajustar la relación molar de anhídrido ftálico sustituido (7) a diamina (8) a 1,98:1 a 2,04:1.

65 En algunas formas de realización, durante la imidación se forma un agente de encaperuzamiento del extremo, o la imidación se lleva a cabo en presencia de un agente de encaperuzamiento del extremo. El agente de encaperuzamiento del extremo se puede formar antes o durante la imidación por adición de un reactante monofuncional que reacciona con uno de los grupos amínicos de la diamina (8), "encaperuzando" de ese modo

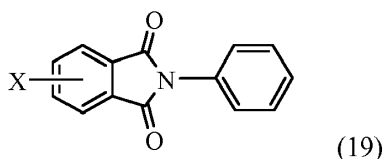
el grupo terminal de amina. Tales diaminas monoencaperuzadas encaperuzan el extremo del polímero durante la polimerización, y de este modo se pueden usar para controlar el peso molecular del polímero o los grupos terminales del polímero. Como alternativa, o además, el reactante monofuncional puede ser un reactante monofuncional que reacciona con el grupo anhídrido del anhídrido ftálico sustituido (7) para formar ftalimidas, "encaperuzando" de ese modo los grupos terminales de anhídrido ftálico sustituido. En consecuencia, el reactante monofuncional tiene un grupo funcional que reacciona con una amina de la diamina (8), o con un grupo anhídrido del anhídrido ftálico sustituido (7), por ejemplo un anhídrido ftálico, haluro de acilalquilo, haluro de acilarilo, aldehído, cetona, éster, isocianato, cloroformiato, cloruro de sulfonilo, una amina primaria de C₁₋₁₂, y similar. Puede estar presente una combinación de diferentes reactantes monofuncionales.

En una forma de realización, el reactante monofuncional es un anhídrido ftálico sin un halógeno, nitrógeno, u otra sustitución con grupo saliente. Por ejemplo, cuando se hace reaccionar una combinación de anhídrido ftálico sustituido (7) y anhídrido ftálico no sustituido con una diamina orgánica (8), el producto comprende bis(ftalimida) (9) y bis(ftalimida) monofuncional (18)



en la que R y X son como se definen en la fórmula (9).

Alternativamente, un reactante monofuncional puede incluir una amina orgánica primaria que se puede usar para encaperuzar el anhídrido ftálico sustituido (7). Por ejemplo, cuando el reactante monofuncional es anilina, se hace reaccionar una combinación de diamina (8), anilina, y anhídrido ftálico sustituido (7) para formar bis(ftalimida) (9) y ftalimida monofuncional (19)

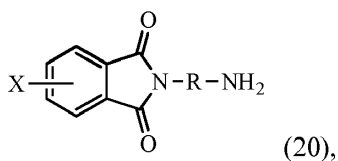


en la que X es como se define en la fórmula (7).

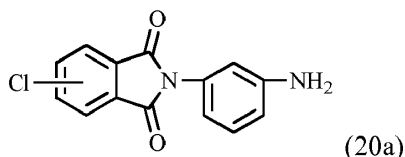
La cantidad de reactante monofuncional añadida dependerá de la cantidad deseada de agente de encaperuzamiento del extremo. Por ejemplo, la cantidad de reactante monofuncional presente en la reacción de imidación puede ser más de 0 a 10 por ciento en moles, específicamente 1 a 10 por ciento en moles, y más específicamente, 2 a 10 por ciento en moles, en base a los moles totales de diamina (8) y anhídrido ftálico sustituido (7). El reactante monofuncional se puede añadir en cualquier momento, por ejemplo a la diamina (8), al anhídrido ftálico sustituido (7), al disolvente, o a una combinación de los mismos, antes o después de que haya comenzado la imidación, en presencia o ausencia del catalizador de imidación.

Alternativamente, o además de los reactantes monofuncionales anteriores, se pueden añadir como agentes de encaperuzamiento del extremo ftalimidas monofuncionales o bis(ftalimidas) monofuncionales. De este modo, en algunas formas de realización, el procedimiento comprende además la adición de un agente de encaperuzamiento, tal como una bis(ftalimida) monofuncional (18) o una ftalimida monofuncional (19). De este modo, la imidación se puede llevar a cabo por etapas, simultánea o esencialmente de forma simultánea combinando los reactantes, es decir, anhídrido ftálico sustituido (7), amina orgánica (8), disolvente, catalizador de imidación, y el reactante monofuncional y/o agente de encaperuzamiento del extremo tal como una ftalimida monofuncional o una bis(ftalimida) monofuncional. Se ha encontrado por los inventores en el contexto de la presente invención que la combinación simultánea o esencialmente simultánea de los reactantes da como resultado menores residuos de materiales de partida, subproductos, y/o intermedios, en las composiciones de bis(ftalimida) y/o de polieterimida. Por ejemplo, el procedimiento de imidación puede incluir: combinar el anhídrido ftálico sustituido y la diamina orgánica en el disolvente, añadir un reactante monofuncional y/o una ftalimida monofuncional a la combinación del anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, y el disolvente; y añadir el catalizador a la combinación del anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, el disolvente, y el reactante monofuncional y/o la ftalimida monofuncional.

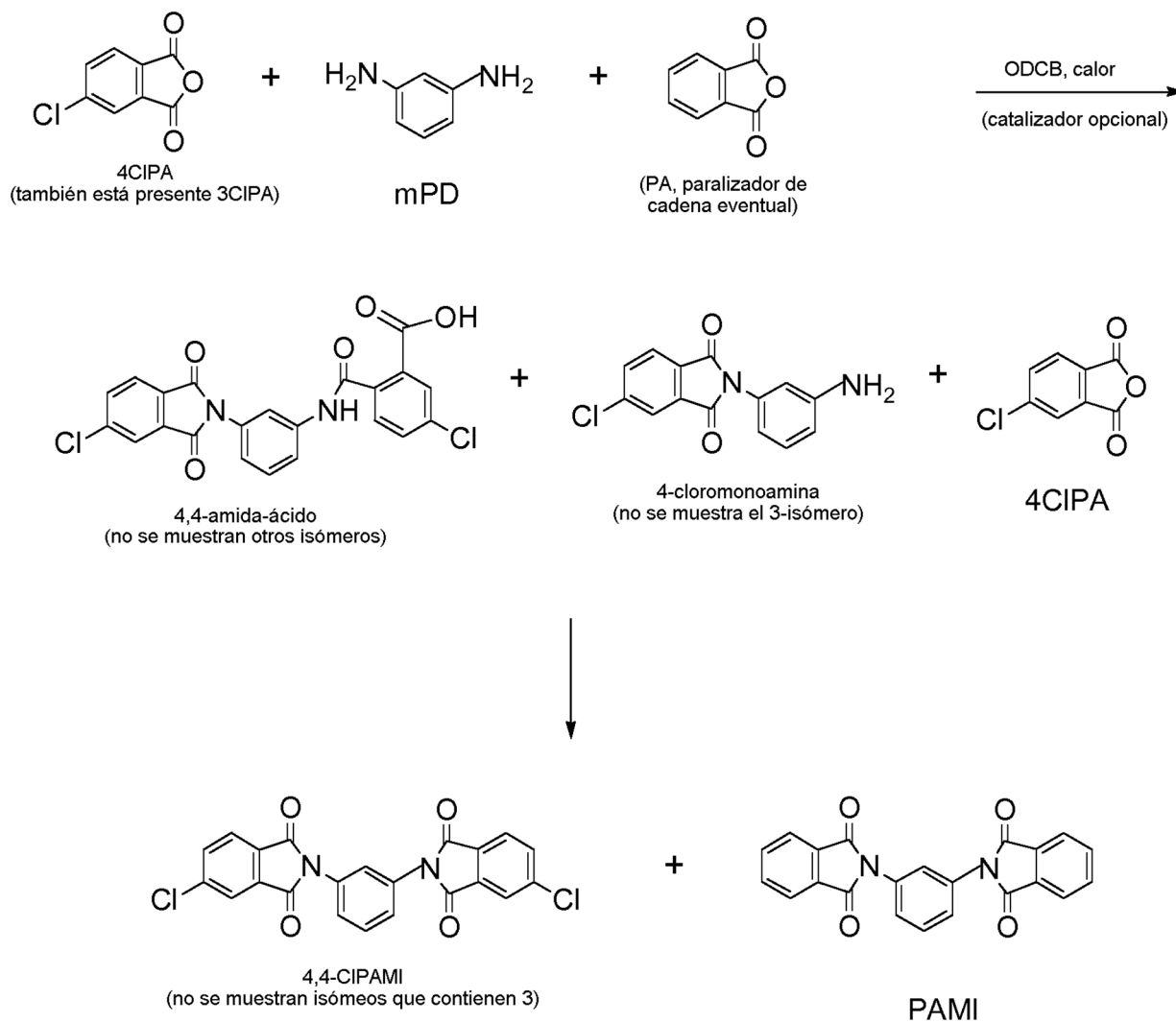
Se forman productos intermedios en la reacción de imidación del anhídrido ftálico sustituido y la diamina orgánica. Uno de los intermedios es una monoamina que tiene la fórmula (20)



5 que se forma por la reacción de anhídrido ftálico sustituido (7) con un equivalente de diamina orgánica (8). Cuando el anhídrido ftálico sustituido es CIPA (X es Cl, y R es meta-fenileno), la monoamina tiene la fórmula (20a)



10 (1-amino-3-N-(cloroftalimido)benceno). El esquema de reacción de imidación, en el que el anhídrido ftálico sustituido es 4-CIPA y la diamina orgánica es meta-fenilendiamina, se proporciona en el esquema 1 a continuación:



Esquema 1

15 La bis(ftalimida) (9) se forma por reacción de anhídrido ftálico sustituido (7) con dos equivalentes de diamina orgánica (8). De este modo, cuando está presente la monoamina (15), también estará presente anhídrido ftálico sustituido sin reaccionar. Es indeseable tener niveles elevados de monoamina y anhídrido ftálico sustituido

residuales en la composición de bis(ftalimida). El anhídrido ftálico sustituido residual puede servir como un agente de encaperuzamiento del extremo al reaccionar con la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático (10) en la reacción de polimerización. Esto da como resultado la dificultad de obtener el peso molecular deseado del polímero de polieterimida. También puede dar como resultado una mayor cantidad de compuesto dihidroxiaromático residual (11) que está presente en el polímero. Además del efecto adverso sobre el peso molecular de la composición de polieterimida, el anhídrido ftálico sustituido residual elevado se puede volatilizar y ensuciar el equipo de vacío usado para eliminar el disolvente, dando como resultado la dificultad operacional. El anhídrido ftálico sustituido residual y la monoamina elevados pueden dar como resultado grupos terminales amínicos indeseables en la polieterimida. Un contenido elevado de grupos terminales amínicos en la polieterimida puede dar como resultado una polieterimida térmicamente inestable y con mucho color, en comparación con una polieterimida que tiene un menor contenido de grupos terminales amínicos.

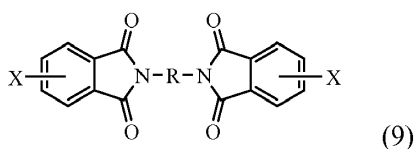
En el contexto de la presente invención se ha descubierto que cuando se selecciona el catalizador de imidación de sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolio, y sus combinaciones, la reacción de imidación da ventajosamente niveles bajos de anhídrido ftálico sustituido residual y monoamina (20). De este modo, en algunas formas de realización, la bis(ftalimida) comprende menos de o igual a 0,5 por ciento en moles, 0,4 por ciento en moles, 0,3 por ciento en moles, 0,2 por ciento en moles, 0,15 por ciento en moles, 0,1 por ciento en moles, o 0,05 por ciento en moles del anhídrido ftálico sustituido, y menos de o igual a 2 por ciento en moles, 1,5 por ciento en moles, 1 por ciento en moles, 0,5 por ciento en moles, 0,4 por ciento en moles, 0,3 por ciento en moles, 0,2 por ciento en moles, 0,1 por ciento en moles, o 0,05 por ciento en moles de monoamina (20), en base al contenido total de monómero. Por contenido total de monómero se quiere decir los moles totales del anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, y cualquier reactante monofuncional, por ejemplo anhídrido ftálico, y ftalimida monofuncional usados. En algunas formas de realización, si el catalizador reacciona en presencia del disolvente en alrededor de cinco horas después de que se hayan hecho reaccionar el anhídrido ftálico sustituido y la diamina, la bis(ftalimida) comprende menos de o igual a 0,15 por ciento en moles del anhídrido ftálico sustituido y menos de o igual a 1,0 por ciento en moles de monoamina, en base al contenido total de monómero.

La composición de bis(ftalimida) comprende un residuo del catalizador de imidación. Un residuo del catalizador de imidación, como se define en la presente memoria, es aquella porción del catalizador de imidación que permanece en la composición de bis(ftalimida) después de la reacción. El residuo del catalizador de imidación puede ser el propio catalizador de imidación, un producto de descomposición o de reacción del catalizador de imidación, o combinaciones de los mismos. Cuando el catalizador de imidación es una sal de guanidinio, el residuo de sal de guanidinio se elimina fácilmente de la composición de bis(ftalimida). De este modo, en algunas formas de realización, un residuo de la sal de guanidinio está presente en la composición de bis(ftalimida) en una cantidad menor que 1000 ppm, en base a partes en peso de la composición de bis(ftalimida). En otras formas de realización, un residuo de la sal de guanidinio está presente en la composición de bis(ftalimida) en una cantidad que oscila de 0,05 a 1% en moles, en base a los moles de la diamina orgánica.

Como se describe anteriormente, las sales de arilfosfinato de sodio, tal como fenilfosfinato de sodio (SPP), son conocidas en la técnica como un catalizador de imidación para la preparación de bis(ftalimida) (9). El procedimiento de la invención para la fabricación de la bis(ftalimida) no usa una sal de arilfosfinato de sodio. De este modo, la composición de bis(ftalimida) puede tener menos de 100 ppm en peso de la composición de bis(ftalimida) de una sal de arilfosfinato de sodio, específicamente una cantidad no detectable de una sal de arilfosfinato de sodio.

Como se ha descubierto en el contexto de la presente memoria, los catalizadores de imidación anteriores proporcionan una elevada conversión de anhídrido ftálico sustituido (7), diamina orgánica (8), y la monoamina intermedia (20) en bis(ftalimida) (9) en tiempos de reacción comercialmente útiles, de manera que están presentes en la composición de bis(ftalimida) (9) niveles relativamente bajos, o ningún nivel, de anhídrido ftálico sustituido residual (7), diamina orgánica (8), y monoamina (20). De este modo, la composición de bis(ftalimida) puede tener menos de 1000 ppm total de la combinación de anhídrido ftálico sustituido (7), diamina orgánica (8), y monoamina (20), en base a partes en peso de la composición de bis(ftalimida). El nivel bajo de residuos significa que la composición de bis(ftalimida) que comprende bis(ftalimida) (9), disolvente, anhídrido ftálico sustituido (7), diamina orgánica (8), y monoamina (20), se puede usar para la etapa de polimerización subsiguiente, descrita más abajo, sin purificación para eliminar o reducir los niveles de residuos. Como alternativa, la composición de bis(ftalimida) se puede someter a purificación adicional como es conocido en la técnica, antes de la polimerización.

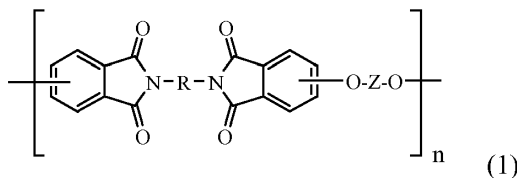
De este modo, tras la imidación, el grupo saliente X de bis(ftalimida) (9)



es desplazado por la reacción con una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxiaromático de fórmula (10)

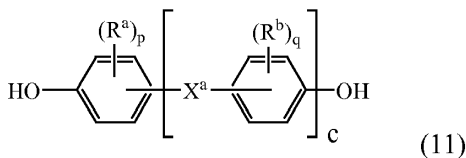


en la que M es un metal alcalino y Z es como se describe en la fórmula (1), para proporcionar la polieterimida de fórmula (1)



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

El metal alcalino M puede ser cualquier metal alcalino, por ejemplo litio, sodio, potasio, y cesio. De este modo, la sal de metal alcalino (10) se selecciona de sales de litio, sales de sodio, sales de potasio, sales de cesio, y una combinación de las mismas. Los metales alcalinos específicos son potasio o sodio. En algunas formas de realización, M es sodio. La sal de metal alcalino se puede obtener mediante reacción del metal con compuesto dihidroxiaromático 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 dihidroxiaromático de fórmula (11):



en la que R^a, R^b, y X^a son como se describen en la fórmula (4). En algunas formas de realización, el compuesto dihidroxiaromático se selecciona de entre bisfenol A, hidroquinona, bisfenol, resorcinol, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el compuesto dihidroxiaromático puede ser 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano ("bisfenol A" o "BPA").

La polimerización de bis(ftalimida) (9) con una sal de metal alcalino (10) se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador de la polimerización. El catalizador de polimerización puede ser el mismo que el catalizador de imidación descrito anteriormente. Los ejemplos de catalizadores de polimerización son las sales de amonio cuaternario, las sales de fosfonio cuaternario, las sales de guanidinio, las sales de piridinio, las sales de imidazolio, descritas anteriormente, en particular las sales de guanidinio. Los ejemplos de sales de guanidinio son sales de hexaalquilguanidinio y de α,ω-bis(pentaalquilguanidinio)alcano, y un ejemplo de una sal de hexaalquilguanidinio es cloruro de hexaetilguanidinio.

En una forma de realización, el catalizador de polimerización es el mismo que el catalizador de imidación. Una cantidad catalíticamente activa del catalizador de polimerización es más de 0 a 5 por ciento en moles, específicamente 0,01 a 2 por ciento en moles, más específicamente 0,1 a 1,5 por ciento en moles, todavía más específicamente, 0,1 a 1 por ciento en moles, y aún más específicamente, 0,2 a 0,5 por ciento en moles, en base a los moles de sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático. Se pueden añadir cantidades adicionales de catalizador a la polimerización para suplementar cualquier catalizador de imidación ya presente. Cuando se usa tanto un catalizador de imidación como catalizador de polimerización adicional, la cantidad total de catalizador de imidación y catalizador de polimerización es mayor que 0 a 8% en moles, más específicamente 0,02 a 4% en moles, y todavía más específicamente 0,3 a 3% en moles, en base a los moles de sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático. En algunas formas de realización, no se añade, o sustancialmente no se añade, catalizador de polimerización a la composición de bis(ftalimida) tras su fabricación para formar la composición de polieterimida. En estas formas de realización, el catalizador de imidación residual procedente de la etapa de imidación puede servir como el catalizador de polimerización.

La polimerización se lleva a cabo generalmente en presencia de un disolvente relativamente no polar, preferentemente con un punto de ebullición por encima de alrededor de 100°C, específicamente por encima de 150°C, por ejemplo o-diclorobenceno, diclorotolueno, 1,2,4-triclorobenceno, difenilsulfona, un monoalcoxilbenceno tal como anisol, veratrol, éter difenílico, o fenetol. Particularmente, se pueden mencionar orto-diclorobenceno y anisol. Como alternativa, se puede usar un disolvente aprótico polar, cuyos ejemplos ilustrativos incluyen dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), dimetilsulfóxido (DMSO), y N-metilpirrolidinona (NMP). Un contenido total de sólidos de la bis(ftalimida) (9) en la polimerización puede ser 15

a 25% en peso, en base al peso total de la mezcla de polimerización. "Contenido total de sólidos" se refiere a la proporción de los reactantes como un porcentaje del peso total de la mezcla de polimerización, incluyendo disolventes.

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

10 La polimerización se puede llevar a cabo durante alrededor de 0,5 a alrededor de 30 horas, específicamente alrededor de 1 a alrededor de 20 horas, más específicamente alrededor de 1 a alrededor de 10 horas, todavía más específicamente alrededor de 2 a alrededor de 8 horas, y aún más específicamente alrededor de 3 a alrededor de 7 horas. El índice de amarilleamiento de la polieterimida (1) puede depender del tiempo de polimerización, de manera que cuanto mayor sea el tiempo de polimerización, mayor es el índice de amarilleamiento. De este modo, generalmente es deseable minimizar el tiempo de polimerización.

15 En algunas formas de realización, la sal de metal alcalino (10) se añade al disolvente orgánico, y el agua se elimina de la mezcla, por ejemplo como su azeótropo. Entonces se añade la bis(ftalimida) (9), y el agua se elimina de la mezcla, por ejemplo como su azeótropo, seguido de la adición de un catalizador en una disolución previamente secada 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 separa 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 lecho secante para la adsorción química o física del agua.

20 La relación molar de la bis(ftalimida) (9) a la sal de metal alcalino (10) puede ser 0,9:1 a 1,1:1, específicamente 0,95:1 a 1:0,95, y más específicamente 0,98:1 a 1,02:1.

30 La composición de bis(ftalimida) y la composición de polieterimida se pueden fabricar en vasijas distintas. Ventajosamente, cuando el catalizador de imidación y el catalizador de polimerización son los mismos, no hay necesidad de eliminar el catalizador de imidación de la bis(ftalimida) antes de la polimerización. De este modo, la composición de bis(ftalimida) y la composición de polieterimida se pueden fabricar en la misma vasija. La fabricación en la misma vasija también se hace posible por los niveles reducidos de anhídrido ftálico sustituido residual (7), de amina orgánica (8), y monoamina (20), y la ausencia de sal de arilfosfinato de sodio, en la composición de bis(ftalimida) (9), como se explica más abajo. Por ejemplo, cuando se usa como catalizador una sal de arilfosfinato de sodio, las cantidades de anhídrido ftálico sustituido residual (7), diamina orgánica (8), monoamina (20) y arilfosfinato de sodio pueden ser tales que la composición de bis(ftalimida) se debe purificar para reducir los niveles de estos residuos antes de que se puedan polimerizar con una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxiaromático para formar la polieterimida. La purificación puede requerir la transferencia de la composición de bis(ftalimida) a una segunda vasija. Por el contrario, cuando se usa el catalizador de imidación de la invención, el contenido de residuos puede ser suficientemente bajo de manera que la bis(ftalimida) se puede polimerizar en la misma vasija que se fabricó, sin etapas de purificación.

45 Como se describe anteriormente, en algunas formas de realización, un agente de encaperuzamiento del extremo se forma durante la imidación, o se añade a la imidación. Como alternativa, la polimerización comprende además la adición de un agente de encaperuzamiento del extremo. El agente de encaperuzamiento del extremo puede ser la bis(ftalimida) monofuncional (18), la ftalimida monofuncional (19). Los agentes de encaperuzamiento del extremo monofuncionales (18) y (19) reaccionan con los grupos terminales de fenóxido de metal alcalino presentes en la etapa de polimerización. Se pueden usar otros agentes de encaperuzamiento del extremo que reaccionan con el compuesto dihidroxiaromático de metal alcalino (10). La cantidad del agente de encaperuzamiento del extremo puede variar. En una forma de realización, por ejemplo, la cantidad puede ser 1 a 2 equivalentes en moles, por equivalente en mol de compuesto dihidroxiaromático de metal alcalino en exceso (10) presente en el sistema. El agente de encaperuzamiento del extremo se puede añadir por etapas, simultáneamente o esencialmente de forma simultánea con la bis(ftalimida) (9) y la sal de metal alcalino (10).

60 La forma de realización de la imidación y la polimerización como se describe anteriormente da como resultado polieterimidias con un número de propiedades ventajosas.

De este modo, en algunas formas de realización, la polieterimida tiene menos de 1000 ppm totales de la combinación del anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático, un reactante monofuncional, y una ftalimida monofuncional, en base a partes en peso de la polieterimida.

65 La composición de polieterimida comprende un residuo del catalizador de imidación, y opcionalmente un residuo

- del catalizador de polimerización. Un residuo del catalizador de imidación o catalizador de polimerización, como se define en la presente memoria, es aquella porción del catalizador de imidación o catalizador de polimerización que permanece en la composición de polieterimida tras la reacción y cualesquiera etapas de aislamiento subsiguientes. El residuo del catalizador de imidación o catalizador de polimerización puede ser el propio catalizador de imidación o catalizador de polimerización, un producto de descomposición o de reacción del catalizador de imidación o catalizador de polimerización, o sus combinaciones. Cuando el catalizador de imidación y/o el catalizador de polimerización son una sal de guanidinio, el residuo de sal de guanidinio se elimina fácilmente de la composición de polieterimida. En algunas formas de realización, no se añade ningún catalizador de polimerización, sirviendo el catalizador de imidación para catalizar tanto la etapa de imidación como la etapa de polimerización. En estas formas de realización, un residuo de la sal de guanidinio está presente en una cantidad menor que 1000 ppm, en base a partes en peso de la composición de polieterimida. En las formas de realización, se añade tanto un catalizador de imidación como un catalizador de polimerización, y ambos catalizadores son una sal de guanidinio, un residuo de la sal de guanidinio está presente en una cantidad menor que 2000 ppm, en base a partes en peso de la polieterimida.
- En algunas formas de realización, la polieterimida tiene menos de 100 ppm en peso, en base a partes en peso de la polieterimida, de una sal de arilfosfinato de sodio. En algunas formas de realización, la polieterimida no tiene ninguna cantidad detectable de una sal de arilfosfinato de sodio.
- La polieterimida tiene propiedades físicas que la hacen útil como una composición de moldeo. Por ejemplo, la polieterimida puede tener un valor R^* que es menor o igual a 2,4, en la que R^* es la relación de viscosidades medidas en nitrógeno a 1 rad/s y 100 rad/s a una temperatura que da una viscosidad de 20.000 poise a 100 rad/s.
- La polieterimida puede tener un índice de amarilleamiento que es menor que 120, medido en una disolución de 0,5 g de la polieterimida en 10 ml de cloruro de metileno, y según ASTM E313.
- La polieterimida puede tener otras propiedades físicas que la hacen útil como una composición de moldeo. Por ejemplo, la polieterimida puede 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 g/mol. Los pesos moleculares como se usan en la presente memoria se refieren al peso molecular medio ponderal absoluto (Mw).
- Durante la extrusión de la polieterimida, el Mw de la polieterimida en la alimentación a la extrusora es generalmente menor que el Mw del material extruido, esto es, la extrusión da como resultado un incremento (aumento) en Mw. El aumento del peso molecular a lo largo de la extrusora es problemático por cuanto el Mw de la polieterimida tras la extrusión no es predecible. De este modo, el Mw deseado de la polieterimida no se obtiene siempre. Se ha encontrado que el aumento de Mw a lo largo de la extrusora es menor cuando el catalizador de imidación es una sal de amonio cuaternario, una sal de fosfonio cuaternario, una sal de guanidinio, una sal de piridinio, o una sal de imidazolio, en comparación con SPP. El aumento de Mw, cuando el catalizador de imidación es una sal de amonio cuaternario, una sal de fosfonio cuaternario, una sal de guanidinio, una sal de piridinio, o una sal de imidazolio, puede ser al menos 10% menor, específicamente al menos 20% menor, y más específicamente, al menos 30% menor, en comparación con el aumento de Mw cuando el catalizador de imidación es SPP. Por ejemplo, la polieterimida formada por polimerización de la bis(ftalimida) y la sal disódica de bisfenol A retiene al menos 80% de su peso molecular medio ponderal, según se mide mediante cromatografía de permeación en gel tras exposición a una temperatura de 134°C durante 4 días bajo vapor y a presión. De este modo, el uso de una sal de amonio cuaternario, una sal de fosfonio cuaternario, una sal de guanidinio, una sal de piridinio, o una sal de imidazolio, como catalizador de imidación, da resina de polieterimida con un Mw más predecible, que elimina la necesidad de manipular la resina de polieterimida producida con un Mw variable.
- La polieterimida puede tener una viscosidad intrínseca mayor o igual a 0,2 decilitros por gramo (dl/g), según se mide en m-cresol a 25°C. Dentro de este intervalo, la viscosidad intrínseca puede ser 0,35 a 1,0 dl/g, según se mide en m-cresol a 25°C.
- La polieterimida puede tener una temperatura de transición vítrea de más de 180°C, específicamente de 200°C a 500°C, según se mide usando calorimetría de barrido diferencial (DSC) mediante el ensayo de ASTM D3418. En algunas formas de realización, la poliimida, en particular una polieterimida, tiene una temperatura de transición vítrea de 240 a 350°C.
- La polieterimida puede tener un índice de fusión de 0,1 a 10 gramos por minuto (g/min.), según se mide mediante ASTM DI 238 a 340 a 370°C, usando un peso de 6,7 kilogramos (kg).
- La polieterimida se puede mezclar en fundido con otros polímeros, cargas, y/o aditivos incorporados normalmente en composiciones poliméricas de este tipo para formar composiciones que tienen las propiedades deseadas, por ejemplo una composición de moldeo, con la condición de que los polímeros, cargas, y/o aditivos se seleccionen de manera que no afecten significativamente de forma adversa a las propiedades deseadas de la

composición de polieterimida.

Las polieterimidadas se pueden formular para proporcionar una amplia variedad de composiciones de polieterimida para la fabricación de artículos. Las composiciones de polieterimida pueden comprender opcionalmente una carga. En algunos casos, se desea tener composiciones de polieterimida en las que está sustancialmente ausente una carga. "Sustancialmente ausente" significa que la composición tiene menos de 3% en peso de una carga, y en otras formas de realización, menos de 1% en peso de carga por peso de la composición. En otros casos, es ventajoso tener composiciones de polieterimida en las que está ausente una carga.

La carga puede ser una carga reforzante, por ejemplo una carga plana, similar a láminas, y/o fibrosa. Típicamente, la carga plana, similar a láminas, tiene una longitud y anchura al menos diez veces mayor que su grosor, en la que el grosor es de 1 a 1000 micrómetros. Las cargas reforzantes 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, incluyendo wollastonita tratada en la superficie; carbonato de calcio, incluyendo creta, caliza, mármol, y carbonatos de calcio sintéticos, precipitados, generalmente en forma de materiales en partículas molidos; talco, incluyendo talco fibroso, modular, con forma de agujas, y laminar; caolín, incluyendo caolín duro, blando, calcinado, y caolín que comprende diversos revestimientos conocidos en la técnica para facilitar la compatibilidad con la resina de matriz polimérica; mica; y feldespatos.

Las cargas reforzantes ejemplificativas también incluyen cargas fibrosas tales como fibras inorgánicas cortas, cargas fibrosas minerales naturales, fibras de cristal único, fibras de vidrio, fibras cerámicas, y cargas fibrosas reforzantes orgánicas. Las fibras inorgánicas cortas incluyen vidrio de borosilicato, fibras de carbono, y aquellas 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 cristal único o "triquitos" incluyen carburo de silicio, alúmina, carburo de boro, fibras de cristal único de hierro, níquel, y cobre. También se pueden usar fibras de vidrio, incluyendo fibras de vidrio tales como los vidrios E, ECR, S, y NE, y cuarzos, y similares.

Tales cargas reforzantes se pueden proporcionar en forma de fibras de monofilamentos o múltiples filamentos, y se pueden usar solas o en combinación con otros tipos de fibra, por ejemplo construcciones co-tejidas o de núcleo/corteza, lado a lado, de tipo naranja o de matriz y de fibrillas, o mediante otros procedimientos conocidos por el experto en la materia de fabricación de fibras. Las estructuras cotejadas típicas incluyen fibra de vidrio-fibra de carbono, fibra de carbono-fibra de poliamida aromática (aramida), y fibra de poliamida aromática-fibra de vidrio. Las cargas fibrosas se pueden suministrar en forma de, por ejemplo, fibras para hilar, refuerzos fibrosos tejidos, tales como tejidos de 0-90 grados, refuerzos fibrosos no tejidos, tales como estera de hebra continua, estera de hebra cortada, tejidos, papeles y fieltros, y refuerzos tejidos tridimensionalmente, preformas y trenzas.

Las fibras reforzantes pueden tener un diámetro de 5 a 25 micrómetros, específicamente diámetros de 9 a 15 micrómetros. Al preparar las composiciones de moldeo, es conveniente usar fibras reforzantes, tal 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 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 la deformación de un artículo moldeado.

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 alcoxicirconatos. Son especialmente útiles los alcoxisilanos amino, epoxi, amido, o tiofuncionales. Se prefieren los revestimientos de fibras con gran 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 de fusión elevadas requeridas para formar las composiciones en partes moldeadas.

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

La composición de polieterimida puede comprender además opcionalmente uno o más tipos adicionales de cargas en partículas. Las cargas en partículas ejemplares incluyen polvo de sílice, tal como sílice pirolizada y sílice cristalina; polvo de nitrato de boro y polvos de silicato de boro; alúmina, y óxido de magnesio (o magnesia); esferas de silicato; polvo de gas de escape; cenizas; aluminosilicato (armoesferas); arena de sílice natural; cuarzo; cuarcita; perlita; trípoli; tierra de diatomeas; sílice sintética; y sus combinaciones. Todas las cargas anteriores se pueden tratar en la superficie con silanos, para mejorar la adhesión y dispersión con la resina de 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

deseadas y resistencia a la llama. En algunos casos, la carga en partículas está presente en una cantidad de 1 a 80% en peso, específicamente 5 a 30% en peso, más específicamente 5 a 20% en peso, cada una en base al peso total de la composición. Como alternativa, en algunas formas de realización, nuestras composiciones no contienen cantidades apreciables de cargas, y en algunas formas de realización, no hay cantidades detectables de cargas, es decir, las cargas están sustancialmente ausentes o están ausentes de las composiciones. En consecuencia, en algunos casos, la carga está presente en una cantidad de 0% en peso a una cantidad que es menor o igual a una cantidad seleccionada de 80% en peso, 75% en peso, 70% en peso, 65% en peso, 60% en peso, 55% en peso, 50% en peso, 45% en peso, 40% en peso, 35% en peso, 30% en peso, 25% en peso, 20, 15% en peso, 10% en peso, 5% en peso, y 1% en peso, cada una en base al peso total de la composición.

Las composiciones de polieterimida pueden incluir diversos aditivos incorporados normalmente en composiciones poliméricas de este tipo, con la condición de que los aditivos se seleccionen para que no afecten significativamente de forma adversa a las propiedades deseadas de la composición. Los aditivos ejemplificativos incluyen catalizadores, modificadores del impacto, cargas, antioxidantes, estabilizantes térmicos, estabilizantes de la luz, aditivos que absorben la luz ultravioleta (UV), agentes de paralización de la reacción, plastificantes, lubricantes, agentes de liberación del molde, agentes antiestáticos, aditivos de efecto visual, tales como colorantes, pigmentos, y aditivos de efecto de luz, retardantes de la llama, agentes antigoteo, y estabilizantes de la radiación. En algunas formas de realización, la composición de polieterimida comprende un disolvente, y la composición está en forma de un barniz. Se pueden usar combinaciones de aditivos, por ejemplo una combinación de un estabilizante del calor, un agente de liberación del molde, y opcionalmente un estabilizante de la luz ultravioleta. En general, los aditivos se usan en las cantidades generalmente conocidas como eficaces. Los aditivos anteriores (excepto cualesquiera cargas) están presentes generalmente en una cantidad de 0,005 a 20% en peso, específicamente 0,01 a 10% en peso, en base al peso total de la composición. Como alternativa, en algunas formas de realización, nuestras composiciones no contienen cantidades apreciables de aditivos, y en algunas formas de realización, no hay cantidades detectables de aditivos, es decir, los aditivos están sustancialmente ausentes o están ausentes de las composiciones. En consecuencia, los aditivos anteriores (excepto cualesquiera cargas) pueden estar presentes en una cantidad de 0 a menos de o igual a una cantidad seleccionada de 20% en peso, 19% en peso 18% en peso, 17% en peso, 16% en peso, 15% en peso, 14% en peso, 13% en peso, 12% en peso, 11% en peso, 10% en peso, 9% en peso, 8% en peso, 7% en peso, 6% en peso, 5% en peso, 4% en peso, 3% en peso, 2% en peso, 1% en peso, y 0,0001% en peso, en base al peso total de la composición. En otra forma de realización, en las composiciones no hay una cantidad apreciable de ningún aditivo distinto de un estabilizante del calor, un agente de liberación del molde, y opcionalmente un estabilizante de la luz ultravioleta. En todavía otra forma de realización, en las composiciones no hay ninguna cantidad detectable de ningún aditivo salvo un estabilizante del calor, un agente de liberación del molde, y opcionalmente un estabilizante de la luz ultravioleta.

Los antioxidantes adecuados pueden ser compuestos tales como fosfitos, fosfonitos, y fenoles impedidos, o mezclas de los mismos. Los estabilizantes que contienen fósforo, incluyendo fosfitos de triarilo y fosfonatos de arilo, son aditivos útiles. Tampoco se descartan 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.

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 trilaurilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de diestearilpentaeritritol, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), difosfito de diisodocilpentaeritritol, bis(2,4-di-terc-butilfenil) pentaeritritol difosfito de, 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, tri-fosfito de triestearilsorbitol, difosfonito de tetraquis(2,4-di-terc-butil-fenil)-4,4'-bifenileno, fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenilo) y metilo, fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenilo) y etilo, 2,2',2''-nitrido[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 estabilizantes que contienen fósforo con un peso molecular mayor o igual a 300. Los estabilizantes que contienen fósforo, por ejemplo un fosfito de arilo, están presentes habitualmente en la composición en una cantidad de 0,005 a 3% en peso, específicamente 0,01 a 1,0% en peso, en base al peso total de la composición.

También se pueden usar como antioxidantes fenoles impedidos, por ejemplo monofenoles alquilados, y bisfenoles o polifenoles alquilados. 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 mezclas de los mismos. Los alquilidenedisfenoles ejemplares incluyen 2,2'-metilénbis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilénbis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilénbis[4-metil-6-(alfa-metilciclohexil)-fenol], 2,2'-metilénbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilénbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilénbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenedis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenedis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilénbis[6-(alfa-metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilénbis[6-(alfa,alfa-dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilénbis-(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilénbis(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-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, de etilenglicol, bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)butirato] tereftalato, bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)diciclopentadieno, de 15 bis[2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenil], 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano, y mezclas de los mismos.

20 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 polimérica a las temperaturas de procesamiento elevadas, por ejemplo mayores que o igual a 300°C. Los estabilizantes de fenoles impedidos están presentes habitualmente en la composición en una cantidad de 0,005 a 2% en peso, específicamente 0,01 a 1,0% en peso, en base al peso total de la composición.

25 Los ejemplos de agentes de liberación del molde incluyen ácidos carboxílicos tanto alifáticos como aromáticos y sus ésteres alquílicos, por ejemplo ácido esteárico, ácido behénico, tetraestearato de pentaeritrol, triestearato de glicerina, y diestearato de etilenglicol. También se pueden usar como agentes de liberación del molde poliolefinas tales como polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad lineal, 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 a 10% en peso, en base al peso total de la composición, específicamente 0,1 a 5% en peso. Los agentes de liberación del molde preferidos tendrán un peso molecular elevado, típicamente mayor que 300, para evitar la pérdida del agente de liberación desde la mezcla polimérica fundida durante el procesamiento en fundido.

35 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 de polieterimida. 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. También se pueden usar poliolefinas en forma copolimérica con compuestos que contienen radicales de ácido carbónico tales como ácido maleico o ácido cítrico o sus anhídridos, compuestos ácidos que 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 a 10% en peso, específicamente 0,1 a 8% en peso, más específicamente de 0,5 a 45 5% en peso, todas en base al peso total de la composición de polieterimida.

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

También pueden estar presentes opcionalmente colorantes tales como aditivos de pigmentos y/o tintes. Los pigmentos útiles pueden incluir, por ejemplo, pigmentos inorgánicos tales como óxidos de metales y óxidos mixtos de metales 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; Pigmento Rojo 101, Pigmento Rojo 122, Pigmento Rojo 149, Pigmento Rojo 177, Pigmento Rojo 179, Pigmento Rojo 202, Pigmento Violeta 29, Pigmento Azul 15, Pigmento Azul 60, Pigmento Verde 7, Pigmento Amarillo 119, Pigmento Amarillo 147, Pigmento Amarillo 150, y Pigmento Marrón 24;

o combinaciones que comprenden al menos uno de los pigmentos anteriores. Los pigmentos se usan generalmente en una cantidad de 0 a 10% en peso, específicamente 0 a 5% en peso, en base al 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 micrómetros.

5 La composición de polieterimida 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 a 5,0% en peso de la composición. Los ejemplos de fluoropolímeros adecuados y procedimientos para obtener tales fluoropolímeros se exponen, por ejemplo, en las patentes U.S. n^{os} 3.671.487, 3.723.373, y 3.383.092. Los fluoropolímeros adecuados incluyen homopolímeros y copolímeros que comprenden unidades estructurales derivadas de uno o más monómeros de alfa-olefina fluorada, por ejemplo $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CHF}=\text{CF}_2$, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ y $\text{CH}_2=\text{CHF}$, y fluoropropilenos tales como, por ejemplo, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$, $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$ y $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$.

15 También se pueden usar copolímeros que comprenden unidades estructurales derivadas de dos o más monómeros de alfa-olefina 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 de alfa-olefina tales como monómeros de etileno, propileno, buteno, monómeros de acrilato, tales como metacrilato de metilo, acrilato de butilo, y similares, prefiriéndose el homopolímero de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE).

20 El fluoropolímero se puede premezclar en cierta manera con un polímero, tal como una resina de policarbonato aromático o de poliimida. 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 resinas termoplásticas, como se describe, por ejemplo, en la patente US n^o 5.521.230. Alternativamente, el fluoropolímero se puede encapsular.

25 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 como que tiene un contenido de halógeno (cantidad total de flúor, bromo, cloro y yodo) menor o igual a 1000 partes en peso de halógeno por partes por millón en peso de la composición de polieterimida total (ppm). La cantidad de halógeno se puede determinar mediante análisis químico normal, tal como absorción atómica.

30 La composición de polieterimida se puede 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 dos tornillos, boles de mezclamiento, o dispositivos de mezclamiento similares que pueden aplicar un cizallamiento a los componentes. Las extrusoras de dos tornillos son preferidas a menudo debido a su capacidad de mezclamiento más intensa y a su capacidad de autolimpieza, con respecto a extrusoras de un solo tornillo. A menudo es ventajoso aplicar vacío a la mezcla a través de al menos un puerto de ventilación en la extrusora, para eliminar impurezas volátiles en la composición. A menudo es ventajoso secar la composición de polieterimida antes del mezclamiento en fundido. El mezclamiento en fundido se realiza a menudo a 290 a 340°C, para evitar la degradación excesiva del polímero, mientras todavía permite una fusión suficiente para obtener una mezcla polimérica íntima libre de cualesquiera componentes no mezclados. La mezcla polimérica también se puede filtrar en fundido usando un filtro de vela o de tamiz de 40 a 100 micrómetros, para eliminar motas negras indeseables u otros contaminantes heterogéneos.

35 En el procedimiento ejemplificativo, la polieterimida, cualesquiera otros polímeros, y cualesquiera aditivos se colocan en un formulador de extrusión para producir una hebra continua, que se enfría y entonces se corta en peletes. En otro procedimiento, los componentes se mezclan mediante amasado en seco, y después se circulan a un molino y se desmenuzan, o se extruyen y se cortan. La composición y cualesquiera componentes opcionales también se pueden mezclar y moldear directamente, por ejemplo mediante técnicas de moldeo por inyección o transferencia. Preferentemente, todos los componentes se liberan de tanta agua como sea posible. Además, la composición se lleva a cabo para asegurar que el tiempo de residencia en la máquina sea corto; la temperatura se controla cuidadosamente; se utiliza el calor de fricción; y se obtiene una mezcla íntima entre los componentes.

40 La composición de polieterimida se puede formar en un artículo mediante cualquier número de procedimientos, incluyendo conformado, extrusión (incluyendo extrusión de perfil), termoconformado, y moldeo, incluyendo moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo asistido por gas, moldeo de espuma estructural, y moldeo por soplado. En algunas formas de realización, un procedimiento para formar un artículo comprende conformar, extruir, moldear por soplado, o moldear por inyección la composición para formar el artículo. Las composiciones de polieterimida también se pueden formar en artículos usando procedimientos termoplásticos tales como

extrusión de película, extrusión de lámina, colada de masa fundida, extrusión de película soplada, y calandrado. Los procedimientos de coextrusión y laminación se pueden usar para formar películas o láminas de múltiples capas compuestas. El artículo se selecciona de entre una lámina, película, lámina de múltiples capas, película de múltiples capas, parte moldeada, perfil extruido, parte revestida, peletes, polvo, espuma, fibra, fibrillas, fibras en copos, y sus combinaciones.

La composición de polieterimida se puede moldear en un artículo con cualquier equipo usado convencionalmente para moldear composiciones termoplásticas, tal como una máquina de moldeo por inyección de tipo Newbury o van Dorn, con temperaturas de cilindro convencionales de 250°C a 320°C, y temperaturas de molde convencionales de 55°C a 120°C.

Las composiciones de polieterimida exhiben estabilidad hidrolítica mejorada. (El término "hidroestable", como se usa en la presente memoria, significa "hidrolíticamente estable"). En algunas formas de realización, cuando la composición de polieterimida se expone a una temperatura de 110°C durante 10 días bajo vapor y a presión, la composición tiene un incremento de velocidad del flujo del fundido que es menor que 100% mayor que la velocidad del flujo del fundido de la composición a una exposición de vapor y presión de 0 días. El flujo del fundido se puede medir a 295°C y una carga de 6,7 kg según ASTM D1238-10.

En algunas formas de realización, la composición de polieterimida retiene al menos 60% de su resistencia a la tracción inicial, tras la exposición a vapor a 110°C durante 20 días. La resistencia a la tracción inicial de la composición en la fluencia puede ser de 9 a 15 MPa. La resistencia a la tracción se puede medir según ASTM D638-10. En algunas formas de realización, la estabilidad hidrolítica mejorada se obtiene cuando la composición de polieterimida comprende menos de 100 ppm en peso, en base al peso de la composición de polieterimida, de una sal de arilfosfinato de sodio.

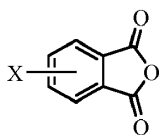
La composición de polieterimida puede exhibir un número de otras propiedades físicas ventajosas. En algunas formas de realización, la composición de polieterimida tiene una viscosidad de la masa fundida de 50 a 20.000 Pascales-segundos, específicamente 100 a 15.000 Pascales-segundos, o más específicamente, 200 a 10.000 Pascales-segundos a 380°C, según se mide mediante el procedimiento D3835 de ASTM usando un reómetro capilar con una velocidad de cizallamiento de 100 a 10.000 1/s.

En otra forma de realización, la composición de polieterimida puede tener una temperatura de deflexión térmica (HDT) mayor o igual a 120°C, específicamente 170°C a 400°C, medida según ASTM D648 en una barra de 3,2 mm a 0,46 MPa (66 psi).

La composición de polieterimida puede tener un índice de fluidez del fundido (MFR) a 360°C de más de 10 gramos por 10 minutos, cuando se mide según ASTM D1238 a 295°C usando una carga de 6,7 kg.

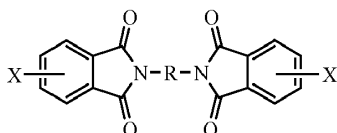
Debido a que las composiciones de polieterimida tienen estabilidad hidrolítica mejorada, son útiles en muchas aplicaciones que requieren tenacidad y transparencia tras la exposición a agua caliente o vapor. Los ejemplos de aplicaciones incluyen: servicio alimentario, médico, iluminación, lentes, gafas de visión, ventanas, cerramientos, escudos de seguridad, y similares. El elevado índice de fluidez de la composición de polieterimida permite que se moldee en partes intrincadas con formas complejas y/o secciones delgadas y que requieren duraciones prolongadas de la fluidez de la masa fundida polimérica. Los ejemplos de artículos incluyen, pero no se limitan a, utensilios para cocinar, dispositivos médicos, bandejas, platos, asas, cascos, jaulas de animales, conectores eléctricos, cajas de protección para equipo eléctrico, partes de motores, partes de motores de automoción, enchufes y reflectores de la luz, partes de motores eléctricos, equipo de distribución de energía, equipo de comunicaciones, ordenadores y similares, incluyendo dispositivos que tienen moldeados en ellos conectores de cierre a presión. Otros artículos incluyen, por ejemplo, fibras, láminas, películas, láminas de múltiples capas, películas de múltiples capas, partes moldeadas, perfiles extruidos, partes revestidas y espumas: ventanas, portaequipajes, paneles de pared, partes de sillas, paneles de iluminación, difusores, pantallas, particiones, lentes, claraboyas, dispositivos de iluminación, reflectores, conductos, bandejas de cables, conductos, tuberías, retenciones de cables, revestimientos de alambres, conectores eléctricos, dispositivos de manipulación del aire, ventiladores, celosías, aislamiento, tolvas, recipientes de almacenamiento, puertas, bisagras, asas, sumideros, alojamiento de espejos, espejos, asientos de inodoro, colgadores, colgadores 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 de polieterimida también se pueden obtener en película y lámina, así como componentes de sistemas laminados.

En resumen, un procedimiento para la fabricación de una composición de bis(ftalimida) comprende catalizar la imidación de un anhídrido ftálico sustituido y una diamina orgánica con un catalizador, en presencia de un disolvente, seleccionándose el catalizador de sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolio, y sus combinaciones; en el que el anhídrido ftálico sustituido tiene una fórmula



y la diamina orgánica tiene una fórmula $H_2N-R-NH_2$; para proporcionar la composición de bis(ftalimida) que comprende un residuo del catalizador, y una bis(ftalimida) de la fórmula

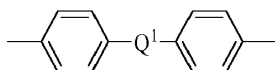
5



en la que, en las fórmulas anteriores, X se selecciona de entre flúor, cloro, bromo, yodo, nitro, y sus combinaciones, específicamente X es cloro, flúor, bromo, o nitro, más específicamente, X es cloro; y R se selecciona de entre un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 27 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene 2 a 10 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalquileo que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, $-(C_6H_{10})_z-$, en el que z es un número entero de 1 a 4, un resto de hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos, y un grupo divalente de la fórmula

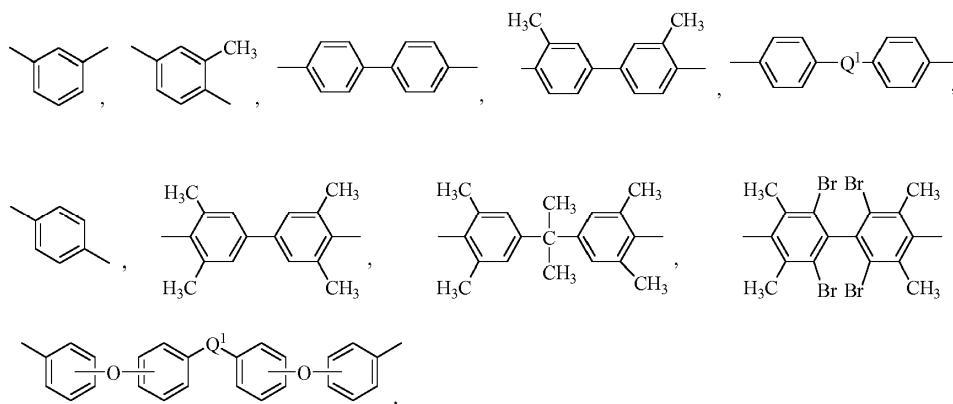
10

15



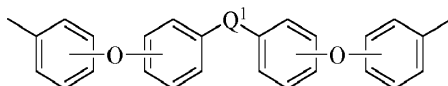
en la que Q^1 es un miembro seleccionado de entre el grupo de un enlace sencillo, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}$, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones; específicamente, R es un radical divalente de la fórmula $-(C_6H_{10})_z-$, en el que z es un número entero de 1 a 4,

20



y sus combinaciones, en las que Q^1 se selecciona de entre un enlace sencillo, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}$, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones, más específicamente, R es m-fenileno, p-fenileno, diarilsulfona, un grupo de la fórmula

25



30

en la que Q^1 es un miembro seleccionado de entre el grupo de un enlace sencillo, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}$, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones; en el que la conversión en la bis(ftalimida) está terminada en un 99%, en base a los moles del anhídrido ftálico sustituido, en menos de 6 horas.

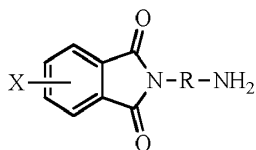
35

En el procedimiento anterior para la fabricación de una composición de bis(ftalimida), se aplica al menos una de las siguientes condiciones: una polieterimida formada catalizando la polimerización de la bis(ftalimida) y una sal de dimetal alcalino de un compuesto dihidroxiaromático tal como bisfenol A, hidroquinona, bisfenol, resorcinol, y sus combinaciones, con el catalizador que cataliza la imidación del anhídrido ftálico sustituido y la diamina, tiene:

40

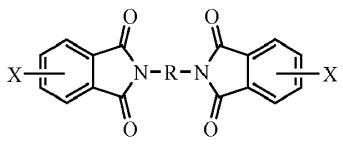
(i) un R^* menor o igual a 2,4, en el que R^* es la relación de viscosidades medidas en nitrógeno a 1 rad/s y 100 rad/s a la temperatura que da una viscosidad de 20.000 poise a 100 rad/s; y/o (ii) un índice de amarilleamiento

que es menor que 120, medido en una disolución de 0,5 gramos de la polieterimida en 10 ml de cloruro de metileno, y según ASTM E313; una polieterimida formada mediante polimerización de la bis(ftalimida) y la sal disódica de bisfenol A retiene al menos 80% de su peso molecular medio ponderal, según se mide mediante cromatografía de permeación en gel tras la exposición a una temperatura de 134°C durante 4 días bajo vapor y a presión; la relación estequiométrica del anhídrido ftálico sustituido a la diamina es 1,98:1 a 2,04:1; el procedimiento comprende además determinar la relación estequiométrica del anhídrido ftálico sustituido a la diamina orgánica durante la imidación del anhídrido ftálico sustituido y la diamina orgánica; y opcionalmente ajustar la relación estequiométrica añadiendo anhídrido ftálico sustituido adicional o diamina orgánica; el procedimiento comprende combinar el anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, el disolvente, y el catalizador, antes de calentar la combinación; el procedimiento comprende además combinar el anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, y el disolvente, calentar el anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, y el disolvente combinados, y añadir entonces el catalizador a la combinación calentada; el procedimiento comprende además añadir un reactante monofuncional al anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, el disolvente, y sus combinaciones, antes de añadir el catalizador, o añadir una ftalimida monofuncional al anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, el disolvente, y sus combinaciones, antes de añadir el catalizador; el procedimiento comprende combinar el anhídrido ftálico sustituido y la diamina orgánica en el disolvente; añadir un reactante monofuncional o una ftalimida monofuncional a la combinación del anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, y el disolvente; y añadir el catalizador a la combinación del anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, el disolvente, y el reactante monofuncional o la ftalimida monofuncional; el procedimiento comprende determinar la relación estequiométrica del anhídrido ftálico sustituido a la diamina orgánica durante la imidación del anhídrido ftálico sustituido y la diamina orgánica; y opcionalmente ajustar la relación estequiométrica añadiendo anhídrido ftálico sustituido adicional o diamina orgánica; el catalizador, por ejemplo una sal de guanidinio, específicamente cloruro de hexaetilguanidinio, está presente en una cantidad de más de 0 a 5% en moles, específicamente 0,1 a 1% en moles, en base a los moles de la diamina orgánica; si el catalizador reacciona en presencia del disolvente en alrededor de 5 horas después de que se hagan reaccionar el anhídrido ftálico sustituido y la diamina, la composición de bis(ftalimida) comprende menos de 0,15 por ciento en moles de anhídrido ftálico sustituido residual, y menos de 1,0 por ciento en moles de monoamina de la fórmula

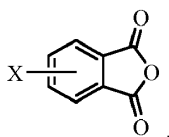


en base a los moles totales del anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, y cualquier reactante monofuncional y ftalimida monofuncional si está presente, en la que X y R se definen en la presente memoria; o, la composición de bis(ftalimida) comprende menos de 100 ppm en peso o ninguna cantidad detectable de una sal de arilfosfinato de sodio, en base al peso de la composición de bis(ftalimida).

En una forma de realización, una composición de bis(ftalimida) comprende una bis(ftalimida) que tiene una fórmula

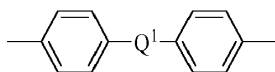


y un residuo de un catalizador seleccionado de sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolio, y sus combinaciones, en la que la bis(ftalimida) es un producto de imidación de un anhídrido ftálico sustituido y una diamina orgánica que se catalizan con el catalizador; teniendo el anhídrido ftálico sustituido una fórmula

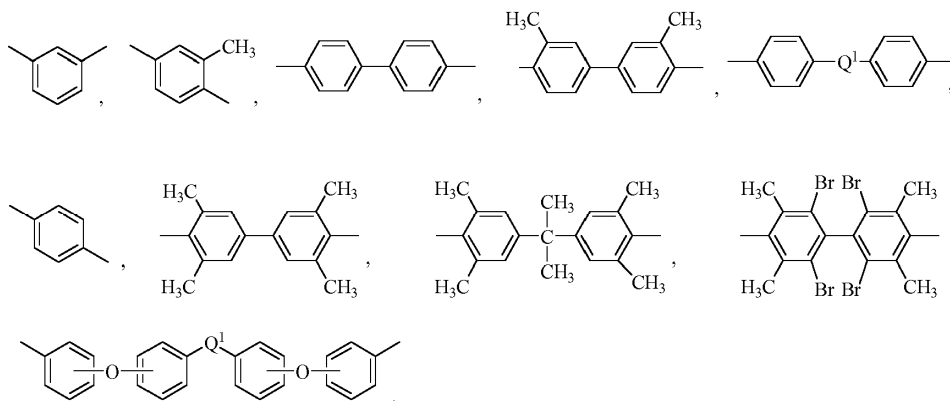


teniendo la diamina orgánica una fórmula $H_2N-R-NH_2$, en la que, en las fórmulas anteriores, X se selecciona de entre flúor, cloro, bromo, yodo, nitro, y sus combinaciones, específicamente X es cloro, flúor, bromo, o nitro, más específicamente, X es cloro; y R se selecciona de entre un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 27 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene 2 a 10 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalquileo que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, $-(C_6H_{10})_z-$, en el que z es un número entero de 1 a 4, un

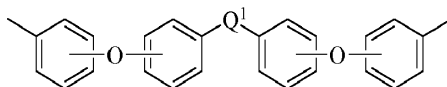
resto de hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos, y un grupo divalente de la fórmula



5 en la que Q¹ es un miembro seleccionado de entre el grupo de un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones; específicamente, R es un radical divalente de la fórmula -(C₆H₁₀)_z, en el que z es un número entero de 1 a 4,

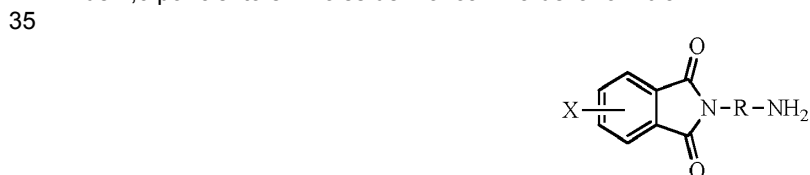


10 y sus combinaciones, en las que Q¹ se selecciona de entre un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones, más específicamente, R es m-fenileno, p-fenileno, diarilsulfona, un grupo de la fórmula



15 en la que Q¹ es un miembro seleccionado de entre el grupo de un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones.

20 En la composición de bis(ftalimida) anterior, se aplica al menos una de las siguientes condiciones: una polieterimida formada mediante polimerización de la bis(ftalimida) y una sal de dimetal alcalino de un compuesto dihidroxiaromático tal como bisfenol A, hidroquinona, bisfenol, resorcinol, y sus combinaciones: (i) tiene un R* menor o igual a 2,4, en el que R* es la relación de viscosidades medidas en nitrógeno a 1 rad/s y 100 rad/s a la temperatura que da una viscosidad de 20.000 poise a 100 rad/s; y/o (ii) tiene un índice de amarilleamiento que es menor que 120, medido en una disolución de 0,5 gramos de la polieterimida en 10 ml de cloruro de metileno, y según ASTM E313; una polieterimida formada mediante polimerización de la bis(ftalimida) y la sal disódica de bisfenol A retiene al menos 80% de su peso molecular medio ponderal, según se mide mediante cromatografía de permeación en gel tras la exposición a una temperatura de 134°C durante 4 días bajo vapor y a presión; el catalizador es una sal de guanidinio, tal como cloruro de hexaetilguanidinio; el catalizador es una sal de guanidinio, y un residuo de la sal de guanidinio está presente en la composición en una cantidad que oscila de 0,05 a 1% en moles, en base a los moles de la diamina orgánica; si el catalizador reacciona en presencia del disolvente en alrededor de 5 horas después de que se hagan reaccionar el anhídrido ftálico sustituido y la diamina, la composición comprende menos de 0,15 por ciento en moles de anhídrido ftálico sustituido, y menos de 1,0 por ciento en moles de monoamina de la fórmula

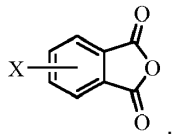


40 en base a los moles totales del anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, y cualquier reactante monofuncional y ftalimida monofuncional si está presente, en la que X y R se definen en la presente memoria; o, la composición comprende menos de 100 ppm en peso o ninguna cantidad detectable de una sal de arilfosfinato de sodio, en base al peso de la composición de bis(ftalimida).

En otra forma de realización, un procedimiento para la fabricación de una composición de polieterimida

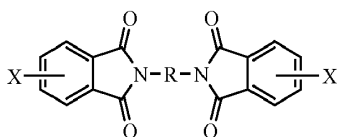
comprende catalizar la imidación de un anhídrido ftálico sustituido y una diamina orgánica con un catalizador, en presencia de un disolvente, seleccionándose el catalizador de sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolio, y sus combinaciones; en el que el anhídrido ftálico sustituido tiene una fórmula

5



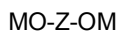
y

10 la diamina orgánica tiene una fórmula $H_2N-R-NH_2$, para proporcionar la composición de bis(ftalimida) que comprende un residuo del catalizador, y una bis(ftalimida) de la fórmula

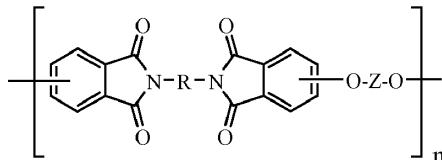


15 en el que la conversión en la bis(ftalimida) está terminada en un 99%, en base a los moles del anhídrido ftálico sustituido, en menos de 6 horas, y catalizar la polimerización de la bis(ftalimida) y una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroaromático de la fórmula

20



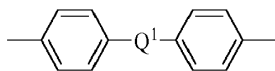
en presencia del catalizador que cataliza la imidación del anhídrido ftálico sustituido y la diamina, para formar la composición de polieterimida que comprende un residuo del catalizador y una polieterimida de la fórmula



25

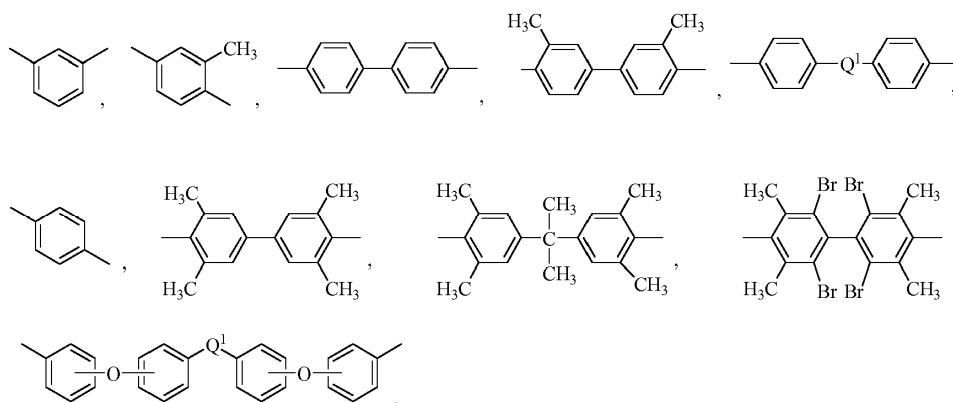
en la que, en las fórmulas anteriores, X se selecciona de entre flúor, cloro, bromo, yodo, nitro, y sus combinaciones, específicamente, X es cloro, flúor, bromo, o nitro, más específicamente, X es cloro; R se selecciona de entre un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 27 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene 2 a 10 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalquileo que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, $-(C_6H_{10})_z-$, en el que z es un número entero de 1 a 4, un resto de hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos, y un grupo divalente de la fórmula

30



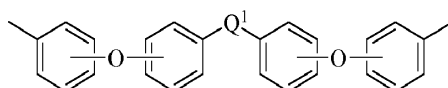
35

en la que Q^1 se selecciona de $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}$, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones, específicamente, R es un radical divalente de la fórmula $-(C_6H_{10})_z-$, en el que z es un número entero de 1 a 4,



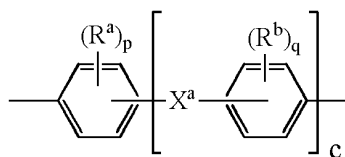
y sus combinaciones, en las que Q^1 se selecciona de un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones, más específicamente, R es m-fenileno, p-fenileno, diarilsulfona, un grupo de la fórmula

5



en la que Q^1 es un miembro seleccionado del grupo de un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones; M es un metal alcalino; 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, y sus combinaciones, específicamente, Z es un grupo divalente de fórmula

10



15

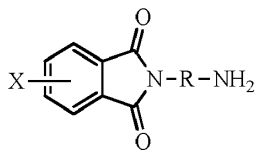
en la que R^a y R^b son cada uno un átomo de halógeno o un grupo hidrocarbonado monovalente, y pueden ser iguales o diferentes; X^a es un enlace sencillo, -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -C(O)-, o un grupo orgánico de C₁₋₁₈; p y q son, cada uno independientemente, números enteros de 0 a 4; y c es 0 o 1; más específicamente, Z es 2,2-(4-fenileno)isopropilideno; y n es un número entero mayor que 1.

20

En formas de realización específicas del procedimiento anterior para la fabricación de una composición de polieterimida, se pueden aplicar una o más de las siguientes condiciones: una polieterimida formada mediante polimerización de la bis(ftalimida) y la sal disódica de bisfenol A retiene al menos 80% de su peso molecular medio ponderal, según se mide mediante cromatografía de permeación en gel tras la exposición a una temperatura de 134°C durante 4 días bajo vapor y a presión; el procedimiento comprende además determinar la relación estequiométrica del anhídrido ftálico sustituido a la diamina orgánica durante la reacción de imidación; y opcionalmente ajustar la relación estequiométrica añadiendo anhídrido ftálico sustituido adicional o diamina orgánica; el procedimiento comprende combinar el anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, el disolvente, y el catalizador, antes de calentar la combinación; el procedimiento comprende además combinar el anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, y el disolvente, calentar el anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, y el disolvente combinados, y añadir entonces el catalizador a la combinación calentada; el procedimiento comprende además añadir un reactante monofuncional a una combinación del anhídrido ftálico sustituido y la diamina orgánica, antes de añadir el catalizador, o añadir una ftalimida monofuncional a una combinación del anhídrido ftálico sustituido y la diamina orgánica, antes de añadir el catalizador; el procedimiento comprende combinar el anhídrido ftálico sustituido y la diamina orgánica en el disolvente; añadir un reactante monofuncional o una ftalimida monofuncional a la combinación del anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, y el disolvente; y añadir el catalizador a la combinación del anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, el disolvente, y el reactante monofuncional o la ftalimida monofuncional; la relación estequiométrica del anhídrido ftálico sustituido a la diamina es 1,98:1 a 2,04:1, y la relación estequiométrica de la bis(ftalimida) a la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático es 0,9:1 a 1,1:1; el catalizador está presente en una cantidad que oscila de 0,05 a 1% en moles, en base a los moles de la diamina orgánica, durante la imidación, y se añade un segundo catalizador antes de la polimerización, en el que el segundo catalizador se selecciona de sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolio, y sus combinaciones, y en el que el segundo catalizador es el mismo o diferente del catalizador para la imidación;

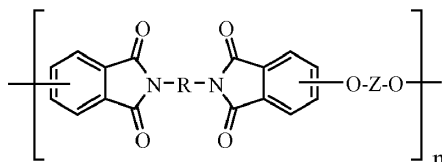
40

el catalizador es una sal de guanidinio, tal como cloruro de hexaetilguanidinio; la composición de bis(ftalimida) y la composición de polieterimida se fabrican en la misma vasija; si el catalizador reacciona en presencia del disolvente en alrededor de 5 horas después de que se hagan reaccionar el anhídrido ftálico sustituido y la diamina, la composición de bis(ftalimida) comprende menos de 0,15 por ciento en moles de anhídrido ftálico sustituido residual, y menos de 1,0 por ciento en moles de monoamina de fórmula

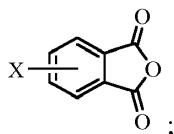


en base a los moles totales del anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, y cualquier reactante monofuncional y ftalimida monofuncional si está presente, en la que X y R son como se definen en la presente memoria; el catalizador es una sal de guanidinio; y la composición de polieterimida comprende menos de 1000 ppm del residuo del catalizador, en base al peso de la polieterimida; o, la composición de polieterimida comprende menos de 100 ppm en peso o ninguna cantidad detectable de una sal de arilfosfinato de sodio, en base al peso de la polieterimida.

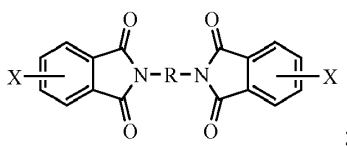
En otra forma de realización, una composición de polieterimida comprende (i) una polieterimida de la fórmula



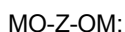
y (ii) un residuo de un catalizador seleccionado de sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolio, y sus combinaciones; siendo la polieterimida un producto de reacción de polimerización catalizado de (1) una composición de bis(ftalimida) que comprende un producto de imidación catalizado de un anhídrido ftálico sustituido y una diamina orgánica, y (2) una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxiaromático, catalizándose el producto de imidación por el catalizador; en la que el anhídrido ftálico sustituido tiene una fórmula



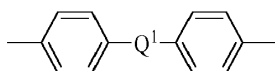
la diamina orgánica tiene una fórmula $H_2N-R-NH_2$; la bis(ftalimida) tiene una fórmula



y la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático tiene una fórmula

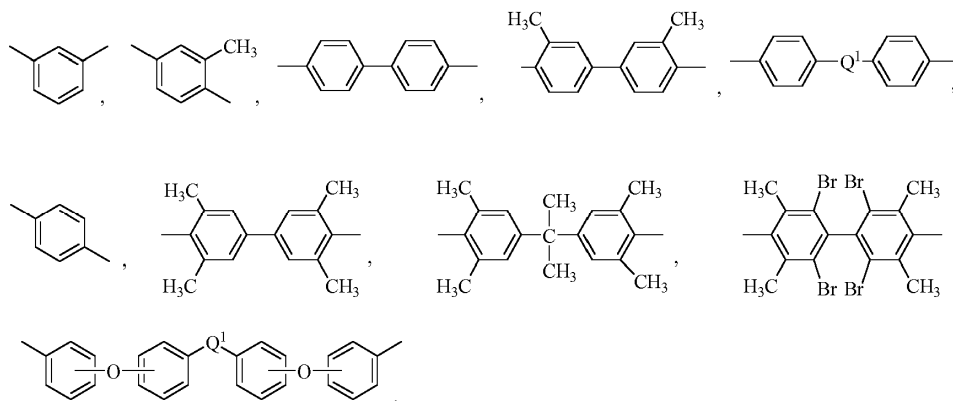


en la que, en las fórmulas anteriores, X se selecciona de entre flúor, cloro, bromo, yodo, nitro, y sus combinaciones; específicamente, X es cloro, flúor, bromo, o nitro, más específicamente, X es cloro; R se selecciona de entre un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 27 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene 2 a 10 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalquileo que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, $-(C_6H_{10})_z-$, en el que z es un número entero de 1 a 4, un resto de hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos, y un grupo divalente de la fórmula

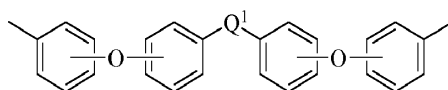


en la que Q^1 se selecciona de entre $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}$, en el que y es un número entero de 1 a

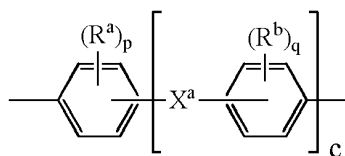
5, y sus combinaciones; específicamente, R es un radical divalente de la fórmula $-(C_6H_{10})_z-$, en el que z es un número entero de 1 a 4,



5 y sus combinaciones, en las que Q^1 se selecciona de entre un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones, más específicamente, R es m-fenileno, p-fenileno, diarilsulfona, un grupo de la fórmula

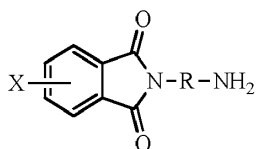


10 en la que Q^1 es un miembro seleccionado de entre el grupo de un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones; M es un metal alcalino; Z es un resto monocíclico o policíclico de C₆₋₂₄ aromático opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo de C₁₋₈, 1 a 8 átomos de halógeno, y sus combinaciones, específicamente, Z es un grupo divalente de la fórmula



20 en la que R^a y R^b son cada uno un átomo de halógeno o un grupo hidrocarbonado monovalente, y pueden ser iguales o diferentes; X^a es un enlace sencillo, -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -C(O)-, o un grupo orgánico de C₁₋₁₈; p y q son, cada uno independientemente, números enteros de 0 a 4; y c es 0 o 1; más específicamente, Z es 2,2-(4-fenileno)isopropilideno; y n es un número entero mayor que 1.

25 En formas de realización específicas de la composición de polieterimida anterior, se pueden aplicar una o más de las siguientes condiciones: la polimerización es catalizada por el mismo catalizador que cataliza la imidación; el catalizador es una sal de guanidinio, tal como cloruro de hexaetilguanidinio; el catalizador es una sal de fosfonio; el catalizador es una sal de imidazolio; la polieterimida tiene un valor de R* que es menor o igual a 2,4, en el que R* es la relación de viscosidades medidas en nitrógeno a 1 rad/s y 100 rad/s a la temperatura que da una viscosidad de 20.000 poise a 100 rad/s, y un índice de amarilleamiento que es menor que 120, medido en una disolución de 0,5 gramos de la polieterimida en 10 ml de cloruro de metileno, y según ASTM E313; el compuesto dihidroaromático es bisfenol A, y la polieterimida retiene al menos 80% de su peso molecular medio ponderal, según se mide mediante cromatografía de permeación en gel tras la exposición a una temperatura de 134°C durante 4 días bajo vapor y a presión; si el catalizador reacciona en alrededor de 5 horas después de que se hagan reaccionar el anhídrido ftálico sustituido y la diamina, la composición de bis(ftalimida) comprende menos de 0,15 por ciento en moles de anhídrido ftálico sustituido residual, y menos de 1,0 por ciento en moles de monoamina de fórmula



5 en base a los moles totales del anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, y cualquier reactante monofuncional y ftalimida monofuncional si está presente, en la que X y R son como se definen en la presente memoria; el catalizador es una sal de guanidinio, y un residuo de la sal de guanidinio está presente en una cantidad menor que 2000 ppm, o menor que 1000 ppm, en base a partes de la composición de polieterimida; la composición comprende menos de 100 ppm en peso o ninguna cantidad detectable de una sal de arilfosfinato de sodio, en base al peso de la composición de polieterimida; la composición comprende además una carga; una carga está sustancialmente ausente; una carga está ausente; la composición comprende además un aditivo seleccionado de entre catalizadores, modificadores del impacto, cargas, agentes reforzantes, antioxidantes, estabilizantes térmicos, estabilizantes de la luz, aditivos que absorben la luz ultravioleta (UV), agentes de paralización de la reacción, plastificantes, lubricantes, agentes de liberación del molde, agentes antiestáticos, colorantes, agentes de soplado, retardantes de la llama, agentes antigoteo, estabilizantes de la radiación, y sus combinaciones; la composición comprende además un aditivo seleccionado de un antioxidante, un agente que absorbe la luz UV, un agente de liberación del molde, y sus combinaciones; o, la composición comprende además un disolvente, y la composición está en forma de un barniz.

20 También se describe un artículo que comprende la composición de polieterimida de una cualquiera de las formas de realización anteriores. El artículo se selecciona de entre una lámina, película, lámina de múltiples capas, película de múltiples capas, parte moldeada, perfil extruido, parte revestida, peletes, polvo, espuma, fibra, fibrillas, fibras en copos, y sus combinaciones; o el artículo es un material compuesto que comprende la composición de polieterimida según las formas de realización anteriores.

25 Un procedimiento para formar un artículo comprende conformar, extruir, moldear por soplado, o moldear por inyección la composición de polieterimida descrita en la presente memoria, para formar el artículo.

30 Sin elaboración adicional, se cree que el experto en la materia puede utilizar la presente invención usando la descripción en la presente memoria. 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

Materiales

35 Los materiales en la tabla 1 se usaron u obtuvieron en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos.

Tabla 1

Acrónimo	Descripción	Fuente
PA	Anhídrido ftálico	
3-CIPA	Anhídrido 3-cloroftálico	SABIC
4-CIPA	Anhídrido 4-cloroftálico	SABIC
CIPA	Mezcla de anhídrido 3-cloroftálico y anhídrido 4-cloroftálico	SABIC
CIPAMI	1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno	Ejemplos
Mono-CIPAMI (MA)	Mezcla de 1-amino-3-N-(4-cloroftalimido)benceno, 1-amino-3-N-(3-cloroftalimido)benceno	Ejemplos
mPD	meta-Fenilendiamina	DuPont
DDA	4,4'-diaminodifenilsulfona	Atul
BPA	2,2-Bis(4-hidroxifenil)propano, (Bisfenol A)	Hexion
BPANa ₂	Bisfenol, sal disódica	SABIC
BPADA	Dianhídrido de bisfenol A	SABIC
PCP	para-Cumilfenol	SABIC
PEI	Polieterimida	Ejemplos
o-DCB	orto-Diclorobenceno	Fischer
HEGCI	Cloruro de hexaetilguanidinio	Atul Ltd.
SPP	Fenilfosfinato sódico	Akzo
TPPBr	Bromuro de tetrafenilfosfonio	Sigma-Aldrich
C6B	Dibromuro de 1,6-bis(tributilamonio)-hexano	Sigma-Aldrich
PyrEHCI	Cloruro de 4-(N,N-dimetil)-2-etilhexilpiridinio	Sigma-Aldrich
TBAB	Bromuro de tetrabutylamonio	Sigma-Aldrich
18-C-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxociclooctadecano	Sigma-Aldrich
TTPCI	Cloruro de trihexiltetradecilfosfonio	Sigma-Aldrich
BDMICI	Cloruro de 1-butyl-2,3-dimetilimidazolío	Sigma-Aldrich
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico	Fischer

Acrónimo	Descripción	Fuente
IRGAFOS 168	Fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo)	CIBA Specialty Chemicals

Ensayo de propiedades

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

10 El peso molecular medio ponderal (Mw), los índices de polidispersidad PDI y PDI* se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando una columna Mixed Bed C, PLgel 5 μm , 300 x 7,5 mm, P/N 1110-6500, cloruro de metileno como eluyente a 1 ml/min., detección de UV a 254 nm, y un programa de software para el cálculo de GPC. PDI es Mw/Mn, en el que Mn es el peso molecular medio numérico. PDI* es Mz/Mw, en el que Mz es el peso molecular medio z.

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

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

20 Los grupos terminales del polímero se identificaron y cuantificaron mediante derivatización con un reactivo de fosforilación, seguido de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de fósforo 31 (RMN ^{31}P).

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

25 El comportamiento pseudoplástico de las polieterimididas se evaluó midiendo R* mediante reometría de placas paralelas usando un instrumento Rheometric Scientific ARES equipado con placas paralelas de 25 mm. R* es una medida del comportamiento pseudoplástico del polímero. Se calcula como la relación de viscosidades medidas a 1 rad/s y 100 rad/s a una temperatura fija (la temperatura de R*) en nitrógeno. La temperatura de R* se define como la temperatura que da una viscosidad de 20.000 poise a 100 rad/s, en nitrógeno. Esta temperatura está típicamente entre 310 y 345°C, dependiendo del peso molecular del material. El procedimiento se basa en, pero no cumple totalmente con, ASTM D4440-01. Todas las muestras se secaron a vacío a 150°C durante al menos 4 horas antes de la medida.

35 El índice de amarilleamiento (YI) se midió según ASTM E313. ASTM D-1925 es también un procedimiento aceptable. Generalmente, el YI es el número calculado a partir de datos espectrofotométricos que describe el color de una muestra de ensayo como transparente o blanca (YI baja) frente a más amarilla (YI alta). La manipulación y preparación de las muestras puede afectar a los resultados del ensayo. El índice de amarilleamiento de los peletes de polímero de polieterimida se determinó disolviendo 0,5 gramos de peletes de polieterimida en 10 ml de cloruro de metileno, y midiendo el YI de la disolución resultante en un dispositivo Xrite 7000 Color Eye (Xrite, Incorporated) según ASTM E313.

40 El índice de fluidez se midió a 295°C y una carga de 6,7 kg según ASTM D1238-10.

La resistencia a la tracción inicial en la fluencia se midió según ASTM D638-10.

45 Cuando se indica, en las reacciones se usó "o-DCB seco" que tiene un contenido de humedad de menos 10 ppm. El o-DCB seco se mantuvo en una caja de guantes sobre tamices moleculares de 4 Angstrom.

BPANa₂

50 BPANa₂ se obtuvo mezclando hidróxido sódico con bisfenol A en una relación molar de 2:1 a 70°C en agua desmineralizada en nitrógeno. Primeramente se formó una disolución. Después, la disolución se añadió lentamente a o-DCB hirviendo en un reactor equipado con un condensador Dean Stark hasta que toda la sal se suspendió en o-DCB. El agua se eliminó hasta un contenido de humedad de menos de 20 ppm. Entonces se eliminó el o-DCB usando un evaporador giratorio, seguido de destilación en columna de Kugelrohr a 250°C en nitrógeno para producir un sólido blanco que es BPANa₂. El sólido blanco obtenido se mantuvo en una caja de guantes con nitrógeno para evitar la rehidratación y oxidación.

Ejemplos 1, 4 y 10 comparativos, y ejemplos 2, 3, 5-9 y 11-13

60 Los catalizadores de transferencia de fase se cribaron para determinar su eficacia como catalizadores de imidación. Los catalizadores específicos cribados fueron cloruro de hexaetilguanidinio (HEGCl), fenilfosfinato sódico (SPP), bromuro de tetrafenilfosfonio (TPPBr), dibromuro de 1,6-bis(tributilamonio)-hexano (C6B), cloruro de 4-(N,N-dimetil)-2-etilhexilpiridinio (PirEHCl), bromuro de tetrabutilamonio (TBAB), 1,4,7,10,13,16-hexaoxociclooctadecano (18-C-6), cloruro de trihexiltetradecilfosfonio (TTPCl), y cloruro de

1-butil-2,3-dimetilimidazolio (BDMICI). Para este fin, se hizo reaccionar 4-CIPA con mPD en presencia de anhídrido ftálico en orto-diclorobenceno a reflujo, para dar CIPAMI, un monómero usado en la producción de polieterimidias. La síntesis de CIPAMI puede usar diversas relaciones de 3- y 4-CIPA, con 1 a 3% en moles de anhídrido ftálico (con respecto a los moles totales de anhídrido ftálico sustituido y anhídrido ftálico empleados). El anhídrido ftálico se convierte en el terminador eventual de la cadena en la polieterimida que resulta de la reacción de CIPAMI con una sal disódica de bisfenol en o-DCB en presencia de un catalizador de imidación.

Procedimiento general para evaluar la eficacia del catalizador cribado como catalizador de imidación

10 El procedimiento para cribar los catalizadores usó instrumental de vidrio de laboratorio estándar. Un matraz de 3 bocas, de 1 litro, de fondo redondo, con uniones de 24/40, se ajustó con un agitador mecánico montado en el centro con una cuchilla de agitar de paleta de Teflon (la parte inferior de la cuchilla de agitar estaba a 1 cm desde la parte inferior de la vasija de reacción, se colocó un receptor Dean Stark en una de las bocas laterales al que se le colocó encima un condensador de reflujo, y un embudo de adición de sólidos (nº de catálogo LG-8281t-104 de LabGlass) al que se le colocó encima una entrada de nitrógeno. La salida del condensador se conectó a un burbujeador que estaba lleno con una pequeña cantidad de aceite de silicona. El suministro de nitrógeno de entrada estaba equipado con un caudalímetro que lee 0,0 a 5,0 pies cúbicos estándar por hora (scfh). El matraz se cargó con 69,30 gramos (379,6 mmoles) de anhídrido 4-cloroftálico (4-CIPA) que contiene 4% en peso de anhídrido 3-cloroftálico (3-CIPA), y 434 gramos de orto-diclorobenceno de grado reactivo. La mezcla se calentó con un baño de aceite externo bajo un manto de nitrógeno con agitación mecánica (150 rpm) para dar una disolución transparente. La temperatura del aceite se ajustó a 175°C. El nivel de aceite en el baño de aceite se colocó al mismo nivel que el material dentro del matraz. El embudo de adición de sólidos se cargó con 20,60 gramos (190,5 mmoles) de metafenilendiamina (mPD) en copos sólida de DuPont bajo nitrógeno, con un caudal de nitrógeno de 1 pie cúbico estándar por hora. La mPD se añadió a la disolución de o-DCB/CIPA a lo largo de un período de 45 minutos. Generalmente, se recogieron alrededor de 5 ml de o-DCB y alrededor de 5 ml de agua en el brazo del receptor durante el transcurso de la adición de mPD, y se descartó. El producto (CIPAMI) precipitó de la disolución a medida que la reacción transcurrió, para dar una suspensión amarilla espesa. Durante la reacción, la velocidad de agitación se incrementó gradualmente hasta 350 rpm a medida que la mezcla de reacción se espesó. La velocidad de agitación se ajustó periódicamente para minimizar la salpicadura del material en las partes superiores de la vasija. El embudo de adición de sólidos se calentó con una pistola de calor para fundir cualquier mPD residual que quede en el embudo, y entonces se enjuagó con 20 gramos de o-DCB de grado reactivo caliente para completar la transferencia de mPD a la vasija. El embudo de adición se retiró del matraz, y el suministro de nitrógeno se adaptó en su sitio.

35 La temperatura del aceite se incrementó entonces hasta 185°C, y el caudal de nitrógeno se incrementó hasta 1,5 scfh. Se dejó destilar el o-DCB desde la vasija, y se recogió en el brazo del receptor. Se dejaron destilar de la vasija alrededor de 47 gramos de o-DCB. El o-DCB condensado se eliminó del brazo del receptor y no se dejó volver a la vasija. Una vez que se recogieron 47 gramos de o-DCB, la vasija se colocó bajo un manto de nitrógeno en vez de un barrido de nitrógeno (es decir, el nitrógeno se ajustó a un caudal mínimo).

40 Se añadió anhídrido ftálico (0,566 g, 3,82 mmoles) en 3 ml de o-DCB al matraz 1,25 horas después del final de la adición de mPD al matraz (tiempo de reacción total: 2 horas). El caudal de nitrógeno se incrementó hasta 1,5 scfh, con una temperatura del aceite de 185°C. Una vez que se recogieron 3 ml de o-DCB en el brazo del receptor, el caudal de nitrógeno se disminuyó entonces para mantener un manto de nitrógeno sobre la vasija. En este punto, la cantidad de o-DCB en la vasija fue alrededor de 407 gramos, y el peso del producto de CIPAMI presente fue alrededor de 83,3 gramos (17,0% de sólidos). La reacción se calentó con aceite a 185°C durante una hora (3 horas de tiempo de reacción total), y entonces se tomó una muestra de la reacción y se analizó en busca de 4-CIPA residual y la cloromonoamina residual (estructura 20a) mediante HPLC (cromatografía de líquidos de alta presión). Se añadió a la vasija un catalizador de imidación (1% en moles, con respecto a la cantidad de mPD empleada en la reacción) justo antes de que la mezcla de reacción se muestreara (es decir, después de 3 horas de tiempo de reacción). En el caso de HEGCL, el catalizador se suministró como una disolución seca de HEGCL disuelto en o-DCB seco a 17 a 20% en peso de sólidos. La humedad de la disolución fue generalmente 10 ppm de agua. La mezcla de reacción se calentó entonces durante 1 hora con aceite a 185°C, y se tomó una muestra de la reacción (después de 4 horas de tiempo de reacción) y se analizó en busca de CIPA residual y la cloromonoamina residual (estructura 20a) mediante HPLC (cromatografía de líquidos de alta presión). La reacción se continuó, y la mezcla de reacción se muestreó entonces en busca de CIPAMI, CIPA residual y 4-cloromonoimida a lo largo de la cantidad de tiempo deseada. Los resultados se muestran en las tablas 2 y 3. La estequiometría global de cada reacción de CIPAMI en función del tiempo se muestra en la tabla 4.

Tabla 2. Cantidad de CIPA residual (4-CIPA más 3-CIPA) en CIPAMI (% en moles en base al contenido de monómero total) para catalizadores cribados como una función del tiempo.

Tiempo*	Ej. C. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. C. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. C. 10	Ej. 11	Ej. 12
	Sin catalizador	1 % en moles de HEGCI	0,2 % en moles de HEGCI	0,25 % en moles de SPP	1 % en moles de TPPBr	1 % en moles de C6B	1 % en moles de PyrEHCI	1 % en moles de TBAB	0,2 % en moles de PyrEHCI	1 % en moles de 18-C-6	1 % en moles de TTPCI	1 % en moles de BDMICI
0	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
1	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
2	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
3	1,52	** 1,5	** NM	** NM	** 1,45	** 1,55	** 1,83	** 1,79	** 1,58	** 1,62	** 1,83	** 1,94
4	1,13	0,13	1,75	1,85	0,49	0,28	0,21	0,46	0,59	1,34	0,98	0,61
5	0,88	0,07	0,53	0,84	0,31	0,19	0,12	0,33	0,35	1,17	0,56	0,44
6	0,82	<=,07	0,31	0,55	0,22	NM	0,09	0,26	0,19	1,03	0,46	0,40
7	0,77	<=,07	0,2	0,38	NM	NM	NM	NM	NM	0,93	NM	NM

* El tiempo dado es el tiempo que reaccionaron el anhídrido ftálico sustituido y la diamina. Por ejemplo, si el catalizador de imidación se añadió cuando el anhídrido ftálico sustituido y la diamina reaccionaron inicialmente, el tiempo es 0. Si el catalizador de imidación se añadió tres horas después de que hubieran reaccionado el anhídrido ftálico sustituido y la diamina, el tiempo es 3 horas.

** Indica el tiempo cuando el catalizador se añade después de que han reaccionado el anhídrido ftálico sustituido y la diamina.

NM – no medido.

Tabla 3. Cantidad de cloromonoamina residual (4-cloromonoamina más 3-cloromonoamina) (20a) en CIPAMI (% en moles en base al contenido de monómero total) para catalizadores cribados como una función del tiempo.

Tiempo*	Ej. C. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. C. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. C. 10	Ej. 11	Ej. 12
	Sin catalizador	1 % en moles de HEGCI	0,2 % en moles de HEGCI	0,25 % en moles de SPP	1 % en moles de TPPBr	1 % en moles de C6B	1 % en moles de PyrEHCI	1 % en moles de TBAB	0,2 % en moles de PyrEHCI	1 % en moles de 18-C-6	1 % en moles de TTPCI	1 % en moles de BDMICI
0	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
1	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
2	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
3	1,605	** 1,643	** NM	** NM	** 1,602	** 1,661	** 1,857	** 1,835	** 1,725	** 1,782	** 1,28%	** 1,53%
4	1,32	0,25	1,675	1,837	0,697	0,447	0,278	0,572	0,763	1,644	0,46%	0,36%
5	1,103	0,131	0,59	0,943	0,478	0,253	0,145	0,326	0,494	1,361	0,16%	0,18%
6	0,98	NM	0,339	0,581	0,369	NM	0,08	0,334	0,271	1,271	0,08%	0,12%
7	0,908	NM	0,195	0,382	NM	NM	NM	NM	NM	1,285	NM	NM

* El tiempo dado es el tiempo que reaccionaron el anhídrido ftálico sustituido y la diamina. Por ejemplo, si el catalizador de imidación se añadió cuando el anhídrido ftálico sustituido y la diamina reaccionaron inicialmente, el tiempo es 0. Si el catalizador de imidación se añadió tres horas después de que hubieran reaccionado el anhídrido ftálico sustituido y la diamina, el tiempo es 3 horas.

** Indica el tiempo cuando el catalizador se añade después de que han reaccionado el anhídrido ftálico sustituido y la diamina.

NM – no medido.

Tabla 4. Estequiometría de CIPAMI (% en moles) para catalizadores cribados como una función del tiempo.

Tiempo *	Ej. C. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. C. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. C. 10	Ej. 11	Ej. 12
	Sin catalizador	1 % en moles de HEGCI	0,2 % en moles de HEGCI	0,25 % en moles de SPP	1 % en moles de TPPBr	1 % en moles de C6B	1 % en moles de PyrEHCl	1 % en moles de TBAB	0,2 % en moles de PyrEHCl	1 % en moles de 18-C-6	1 % en moles de TTPCI	1 % en moles de BDMICI
0	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
1	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
2	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
3	-0,09	** -0,14	** NM	** NM	** -0,15	** -0,11	** -0,03	** -0,04	** -0,15	** -0,16	** 0,56	** 0,41
4	-0,19	-0,12	0,08	0,01	-0,21	-0,17	-0,07	-0,11	-0,17	-0,30	0,53	0,25
5	-0,22	-0,06	-0,06	-0,10	-0,17	-0,06	-0,03	0,00	-0,14	-0,19	0,39	0,26
6	-0,16	NM	NM	-0,03	-0,15	NM	0,01	-0,07	-0,08	-0,24	0,38	0,28
7	-0,14	NM	NM	0,00	NM	NM	NM	NM	NM	-0,36	NM	NM

* El tiempo dado es el tiempo que reaccionaron el anhídrido ftálico sustituido y la diamina. Por ejemplo, si el catalizador de imidación se añadió cuando el anhídrido ftálico sustituido y la diamina reaccionaron inicialmente, el tiempo es 0. Si el catalizador de imidación se añadió tres horas después de que hubieran reaccionado el anhídrido ftálico sustituido y la diamina, el tiempo es 3 horas.

** Indica el tiempo cuando el catalizador se añade después de que han reaccionado el anhídrido ftálico sustituido y la diamina.

NM – no medido.

Como se muestra en las tablas 2-4, solamente 18-C-6 fue ineficaz como catalizador de imidación. Aparte de SPP y 18-C-6, los catalizadores cribados son capaces de facilitar la reacción de CIPA con mPD para producir CIPAMI. Nuestros resultados, como se evidencia por la tabla 2, también muestran si el catalizador de imidación reacciona en presencia del disolvente en alrededor de 5 horas después de que han reaccionado el anhídrido ftálico sustituido y la diamina, el uso de catalizador de imidación seleccionado de entre sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolio, da como resultado una mezcla de reacción que tiene residuos de anhídrido ftálico sustituido significativamente menores en comparación con situaciones en las que se usan otros catalizadores (o no se usan catalizadores).

La cantidad normal de catalizador de SPP usado para preparar CIPAMI es 0,25% en moles, cuando se añade con los monómeros (CIPA, PA y mPD) al comienzo de la reacción. Se observó en un caso distinto que cuando se añadió SPP al comienzo de la reacción entre el dianhídrido y la diamina (tiempo = 0), la cantidad de residuos de CIPA a 3, 4, 5, 6 y 7 horas después de la reacción del dianhídrido y la diamina fueron 0,42, 0,34, 0,33, 0,8, 0,08, respectivamente. Se puede observar a partir de los datos a las 5 horas que cada catalizador evaluado fue mejor o casi tan bueno como 0,25% en moles de SPP añadido con los monómeros (incluyendo PA) al comienzo de la reacción.

Ejemplos 14 y 15 comparativos

Se evaluó otro conjunto de catalizadores potenciales para la imidación. En este estudio, la relación molar de grupos amina a grupos anhídrido fue 1% en moles de amina en exceso. SE sabe que la velocidad de formación de CIPAMI se acelera cuando están presentes grupos amínicos en exceso. (Lo opuesto también es cierto; la velocidad de formación de CIPAMI se acelera cuando están presentes grupos de anhídrido en exceso). Se llevó a cabo la ejecución del estudio de cribado con 1% en moles de grupos amínicos en exceso para facilitar la velocidad del estudio. Para fines comparativos, la reacción de imidación se llevó a cabo con 1% en moles de grupos amínicos en exceso en comparación con grupos de anhídrido, en presencia y ausencia de fenilfosfinato sódico (0,29% en moles con respecto a los moles de mPD usada), como se describe más abajo, en los ejemplos 14 y 15 comparativos.

Ejemplo 14 comparativo

La síntesis de CIPAMI en presencia de SPP se llevó a cabo como sigue. Un matraz de fondo redondo de 3 bocas se cargó con m-fenilendiamina (2,743 g, 25,365 mmoles), anhídrido 4-cloroftálico (9,225 g, 50,531 mmoles), fenilfosfinato sódico (SPP, 12 mg, 0,0731 mmoles) y o-diclorobenceno (65 g). El matraz se acopló con un agitador mecánico, una trampa Dean-Stark y una entrada de nitrógeno, y entonces se colocó en un baño de aceite precalentado (170°C). La mezcla se agitó, y la temperatura del aceite se incrementó hasta 180°C. El caudal de nitrógeno se incrementó gradualmente para permitir una recogida constante de mezcla de agua/o-DCB en la trampa Dean-Stark. El caudal de nitrógeno se disminuyó cuando se recogieron en la trampa alrededor de 10 ml de o-DCB. La mezcla se dejó agitar hasta que no hubo cambio adicional en 4-CIPA y 4-MA residuales (contenido residual final: 0,8 a 1,0% en moles de 4-MA y menos de 0,05% en moles de 4-CIPA con respecto a m-PD cargada). Este experimento se repitió con resultados similares.

Ejemplo 15 comparativo

La síntesis de CIPAMI en ausencia de SPP se llevó a cabo como sigue. Un matraz de fondo redondo de 3 bocas se cargó con m-fenilendiamina (2,743 g, 25,365 mmoles), anhídrido 4-cloroftálico (9,225 g, 50,531 mmoles), y o-diclorobenceno (65 g). El matraz se acopló con un agitador mecánico, una trampa Dean-Stark y una entrada de nitrógeno, y entonces se colocó en un baño de aceite precalentado (170°C). La mezcla se agitó, y la temperatura del aceite se incrementó hasta 180°C. El caudal de nitrógeno se incrementó gradualmente para permitir una recogida constante de mezcla de agua/o-DCB en la trampa Dean-Stark. El caudal de nitrógeno se disminuyó cuando se recogieron en la trampa alrededor de 10 ml de o-DCB. La mezcla se dejó agitar hasta que no hubo cambio adicional en 4-CIPA y 4-MA residuales (contenido residual final: 0,8 a 1,0% en moles de 4-MA y menos de 0,05% en moles de 4-CIPA con respecto a m-PD cargada). Este experimento se repitió con resultados similares.

La figura 1 muestra la cantidad de CIPA residual en CIPAMI cuando se obtuvo con 1% en moles de grupos amínicos en exceso, en presencia y ausencia de catalizador de imidación SPP. Como se puede observar, la presencia de SPP da como resultado un producto de CIPAMI con menos de 0,15% en moles de CIPA residual en el producto, la especificación deseada para CIPAMI producido en estas condiciones. Para que un catalizador sea útil en un procedimiento de fabricación que requiera una cierta velocidad de producción, la cantidad de CIPA residual en el CIPAMI debería ser menor que 0,15% en moles en 6 horas, cuando el CIPAMI se obtiene en las condiciones de reacción para el ejemplo 15 comparativo.

Ejemplos 16-25 comparativos y ejemplos 26-29

Los compuestos mostrados en la tabla 5 se evaluaron para determinar la eficacia como catalizador para la

reacción de imidación y la reacción de polimerización, y los resultados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5

Ej.	Catalizador	Cantidad (% en moles) ^a	Tiempo hasta terminación (hora)	¿Catalizador para la imidación?	¿Catalizador para la polimerización?
Ej. C. 16	Ninguno	Ninguna	13	No	No
Ej. C. 17	SPP	0,12	5	Sí	No
Ej. C. 18	Acetato de cinc	0,12	>6	No	No
Ej. C. 19	Acetilacetato de aluminio	0,12	6	Sí	No
Ej. C. 20	Tetrafenilborato de sodio	0,12	4	Sí	No
Ej. C. 21	Arcilla de cloisita sódica	5,0% en peso ^b	5	Sí	No
Ej. C. 22	Cloruro sódico	0,12	>6	No	No
Ej. C. 23	Tolilftalizinona	0,12	>6	No	No
Ej. C. 24	Tamices moleculares (14 A)	5,0% en peso ^b	4	sí	No
Ej. C. 25	Cafeína	0,12	>6	no	No
Ej. 26	HEGCI	1,00	3	sí	Sí
Ej. 27	HEGCI	0,20	4	sí	Sí
Ej. 28	HEGCI	0,10	6	sí	Sí
Ej. C. 29	HEGCI	0,05	>6	no	Sí

a. Basado en moles de mPD, excepto donde se indique.
b. Basado en el peso del polímero de PEI.

5

Se encontró que SPP, acetilacetato de aluminio, tetrafenilborato de sodio, la arcilla, tamices moleculares, y HEGCI (0,1 a 1,0% en moles, o más, en base a los moles de mPD empleados) son catalizadores de imidación útiles. De los catalizadores cribados, solamente HEGCI pudo usarse también como el catalizador para efectuar la polimerización de la sal disódica de BPA y CIPAMI para producir polieterimida.

10

Ejemplos 30 a 39 comparativos y ejemplos 40-46

Estos ejemplos demuestran que el uso de HEGCI como catalizador de imidación proporciona finalmente una polieterimida con un menor índice de amarilleamiento, menor R* y menor Mz/Mw que cuando se usa SPP como catalizador.

15

Procedimiento de imidación de los ejemplos 30 a 39 comparativos

Se cargó o-DCB destilado (19,74 partes) a una vasija de tamaño apropiado encamisada con aceite, equipada con un agitador mecánico, tuberías de adición de material, y una cazuela de carga, una línea de vapor de la parte superior con condensador, y medios para mantener una atmósfera de nitrógeno. La cantidad de o-DCB usada en una reacción particular se basó en el porcentaje deseado de sólidos (% de sólidos) de la reacción de imidación. El o-DCB se calentó hasta 120°C en nitrógeno con agitación. Se añadió a la vasija anhídrido cloroftálico fundido (155,04 partes) con agitación bajo nitrógeno. Se cargó anhídrido ftálico sólido (0,0309 partes, 0,216 equivalentes en moles) a la vasija a través de una cazuela de carga, en nitrógeno. Entonces se cargó a la vasija fenilfosfinato de sodio (0,0038 partes, 0,024 equivalentes en moles) a través de una cazuela de carga. La cazuela se inundó con una pequeña cantidad de o-DCB destilado. La temperatura de la mezcla se incrementó hasta alrededor de 160°C durante un período de 45 minutos aplicando aceite caliente en la camisa de la vasija, con agitación, bajo nitrógeno.

30

Entonces se añadió a la vasija meta-fenilendiamina fundida (1 parte, 9,58 equivalentes en moles), almacenada en nitrógeno a 100°C, a lo largo de un período de 90 minutos, con agitación, bajo nitrógeno. Tras terminar la adición de mPD, la temperatura del reactor se incrementó hasta 180°C. Durante este período, mPD reaccionó con CIPA para dar una suspensión de CIPAMI/o-DCB que contiene productos intermedios de la reacción y agua como subproducto. El vapor de agua que abandona el reactor, junto con o-DCB, se condensó y se recogió en una vasija de recolección. La reacción se dejó calentar durante 1,5 a 2,0 horas, con agitación bajo nitrógeno, para terminar la reacción. Se tomó una muestra de la vasija para medir la estequiometría de la reacción mediante análisis de HPLC. La especificación de la estequiometría deseada del producto fue – 0,2 a 0,3% en moles de CIPA en exceso a monoamina (20a). Si la reacción no estaba dentro de la especificación, se añadió CIPA o mPD a la vasija a 180°C (aquí en lo sucesivo, este procedimiento se denomina corrección estequiométrica) para lograr la especificación deseada del producto. Después de 1 hora desde la terminación de la corrección estequiométrica, se extrajo nuevamente una muestra para medir la estequiometría. El procedimiento de muestreo, análisis y corrección estequiométrica (estequiometría) se continuó hasta que se logró la estequiometría deseada. Una vez que el producto estaba dentro de la especificación, se destiló o-DCB de la vasija hasta que la humedad en el condensado de o-DCB fue menor que 20 ppm de agua. En general, el CIPAMI

45

estaba presente en el o-DCB en alrededor de 20% en peso de sólidos en el momento de que se juzgó que la reacción estaba seca. Si la reacción no estaba seca, entonces se añadió o-DCB destilado seco a la vasija, y se eliminó mediante destilación hasta que se juzgó que la reacción estaba seca. La suspensión dentro de estequiometría de CIPAMI/o-DCB seca, con un 18 a 21% en peso de sólidos, estaba lista para la polimerización. En general, al terminar un lote de fabricación de CIPAMI, la cantidad de monoamina residual (20a) fue menor que 0,2% en moles, y la cantidad de CIPA residual fue menor que 0,4% en moles, con respecto a los moles totales de grupos amínicos cargados al reactor en forma de mPD.

Procedimiento de imidación de los ejemplos 40-46

CIPAMI también se obtuvo con el uso de HEGCl como catalizador de imidación, en lugar de SPP. Se cargó o-DCB destilado (19,74 partes) a una vasija de tamaño apropiado encamisada con aceite, equipada con un agitador mecánico, tuberías de adición de material, y una cazuela de carga, una línea de vapor de la parte superior con condensador, y medios para mantener una atmósfera de nitrógeno. La cantidad de o-DCB usada en una reacción particular se basó en el porcentaje deseado de sólidos de la reacción de imidación. El o-DCB se calentó hasta 120°C en nitrógeno con agitación. Se añadió a la vasija anhídrido cloroftálico fundido (155,04 partes) con agitación bajo nitrógeno. Se cargó anhídrido ftálico sólido (0,0309 partes, 0,216 equivalentes en moles) a la vasija a través de una cazuela de carga, en nitrógeno. La cazuela se inundó con una pequeña cantidad de o-DCB destilado. La temperatura de la mezcla se incrementó hasta alrededor de 160°C durante un período de 45 minutos aplicando aceite caliente en la camisa de la vasija, con agitación, bajo nitrógeno.

Entonces se añadió a la vasija meta-fenilendiamina fundida (1 parte, 9,58 equivalentes en moles), almacenada en nitrógeno a 100°C, a lo largo de un período de 90 minutos, con agitación, bajo nitrógeno. Tras terminar la adición de mPD, la temperatura del reactor se incrementó hasta 180°C. Durante este período, mPD reaccionó con CIPA para dar una suspensión de CIPAMI/o-DCB que contiene productos intermedios de la reacción y agua como subproducto. Los vapores de agua que abandonan el reactor, junto con o-DCB, se condensaron y se recogieron en una vasija de recolección. La reacción se dejó calentar durante 1,5 a 2,0 horas, con agitación bajo nitrógeno, para terminar la reacción. Se tomó una muestra de la vasija para medir la estequiometría de la reacción mediante análisis de HPLC. La especificación de la estequiometría deseada del producto fue – 0,2 a 0,3% en moles de CIPA en exceso en comparación con los moles de monoamina (20a). Si la reacción no estaba dentro de la especificación, se añadió CIPA o mPD a la vasija a 180°C (aquí en lo sucesivo, este procedimiento se denomina corrección estequiométrica) para lograr la especificación deseada del producto. Después de 1 hora desde la terminación de la corrección estequiométrica, se extrajo nuevamente una muestra para medir la estequiometría. El procedimiento de muestreo, análisis y corrección estequiométrica se continuó hasta que se logró la estequiometría deseada. Una vez que el producto estaba dentro de la especificación, se destiló o-DCB de la vasija hasta que la humedad en el condensado de o-DCB fue menor que 100 ppm de agua. En general, en este momento en el lote, el CIPAMI estaba presente en el o-DCB en 18 a 20% en peso de sólidos. Entonces se añadió a la vasija HEGCl (0,022 partes, 0,085 equivalentes en moles) como una disolución al 20% en peso en o-DCB seco. La mezcla de reacción se calentó durante 60 a 90 minutos con agitación bajo nitrógeno. El o-DCB se destiló de la vasija hasta que la humedad en el condensado de o-DCB fue menor que 30 ppm de agua. El calentamiento de la mezcla de reacción en presencia del HEGCl durante 60 minutos dio como resultado la conversión de CIPA y monoamina (20a) en CIPAMI, y la conversión de amid-ácidos (véase el esquema 1) en CIPAMI. La cantidad de cloromonoamina residual (20a) fue menor que 0,1% en moles, y la cantidad de CIPA residual fue menor que 0,3% en moles, con respecto a los moles totales de grupos amínicos cargados al reactor en forma de mPD. Si la reacción no estaba seca, entonces se añadió o-DCB destilado seco a la vasija, y se eliminó mediante destilación hasta que se juzgó que la reacción estaba seca. La suspensión dentro de estequiometría de CIPAMI/o-DCB seca, con un 18 a 22% en peso de sólidos, estaba lista para la polimerización.

Polimerización y paralización (procedimiento general)

Se cargó suspensión de BPANa₂ en o-DCB que contiene fosfato potásico (2,474 partes de peso seco de BPANa₂, 0,055 partes de fosfato potásico (K₃PO₄) (peso seco, 9,414 equivalentes en moles de BPANa₂, y 0,268 equivalentes en moles de fosfato potásico, todos en alrededor de 21,40% en peso en o-DCB) a la vasija que contiene la suspensión de CIPAMI/o-DCB previamente preparada, a lo largo de un período de 45 minutos a 180°C, con agitación, bajo nitrógeno. La diana de peso molecular para la reacción fue 45.000 Daltons. Al añadir la sal de BPANa₂ a la mezcla de CIPAMI resultó una reacción exotérmica. o-DCB se extrajo del reactor hasta que el % en peso de sólidos del polímero en el reactor fue alrededor de 30% en peso de sólidos.

Después de 2 horas de terminar la adición de sal de BPANa₂, se extrajo una muestra de alícuota para medir el peso molecular (Mw) del polímero. De forma similar, se extrajeron muestras del reactor después de cada hora, y se determinó el Mw del polímero. Esta actividad se llevó a cabo hasta que el Mw del polímero se niveló (alcanzó una estabilización). El criterio usado para identificar cuándo el Mw del polímero no aumentó significativamente fue que tres muestras sucesivas tuvieran una desviación estándar de menos de 500 Daltons. Si el Mw deseado no se logró dentro de 3000 Daltons, entonces se cargó al reactor una cantidad calculada de la suspensión de BPANa₂/K₃PO₄ en o-DCB. Después de 1 hora de terminar la corrección de la sal, se extrajeron nuevamente muestras y se analizaron para determinar Mw hasta que se observó una estabilización del Mw. Si no se hubiese

alcanzado el Mw deseado, se cargó al reactor una adición subsiguiente de una cantidad calculada de suspensión de $\text{BPANa}_2/\text{K}_3\text{PO}_4$ en o-DCB. Una vez que se logró el Mw deseado del polímero, la disolución polimérica se enfrió hasta alrededor de 165°C. En esta etapa se añadió o-DCB seco para diluir la disolución polimérica desde alrededor de 30% en peso de sólidos hasta alrededor de 20% en peso de sólidos (el % real de sólidos puede variar de un lote a otro). Entonces se cargó al reactor ácido fosfórico (85% en peso en agua, 0,055 parte de peso seco de H_3PO_4 , 0,58 equivalentes en moles) para paralizar la reacción. La mezcla se agitó durante una hora a 150 a 165°C, en nitrógeno. La mezcla se diluyó entonces con o-DCB seco destilado, para proporcionar una mezcla que tenía alrededor de 10% en peso de polímero que contiene cloruro de sodio y sales de fosfatos que precipitaron de la disolución.

Filtración

La mezcla de reacción polimérica descrita anteriormente se bombeó a través de un filtro de acero inoxidable de metal sinterizado de 13 a 20 micrómetros a 100 a 165°C. La torta de sal en el filtro se enjuagó con o-DCB seco limpio para proporcionar un filtrado que era una disolución polimérica del 6 a 9% en peso en o-DCB que contenía menos de 10 ppm en peso de sodio, y la cantidad combinada de sal de hexaetilguanidinio y pentaetilguanidina presentes era menor que 4000 ppm. El filtrado se recogió en un tanque y se enfrió hasta 90 a 110°C.

Purificación del polímero

La disolución polimérica en o-DCB se bombeó a un tanque de tamaño apropiado y se puso en contacto con agua de manera continua, con mezclamiento a 90 a 110°C, a presión si es necesario, para evitar la ebullición del sistema bifásico. El pH del agua se controló a 3 a 5 con el uso de ácido fosfórico. La relación volumétrica de disolución polimérica a agua fue 2 a 1. El tiempo en la vasija agitada fue 30 segundos a 15 minutos. La velocidad de agitación fue suficientemente lenta de manera que las dos fases no emulsionaron, sino que el contacto entre las fases era el adecuado. Los contenidos de la mezcladora se transportaron entonces a un decantador lleno de líquido que funciona a presión para evitar la ebullición de los líquidos, en el que la fase de la disolución polimérica se separó de la fase acuosa. La fase acuosa contenía sal de hexaetilguanidinio extraída y pentaetilguanidina y o-DCB disueltos. La fase acuosa se transportó entonces a un lecho de carbono activado para eliminar los constituyentes orgánicos antes de descargarla a una planta de tratamiento de aguas residuales. La fase orgánica se transportó a otra mezcladora y se puso en contacto con agua a pH 3 a 5 en una relación volumétrica de 2 a 1 a 90 a 110°C a presión, para eliminar cualquier sal de hexaetilguanidinio y pentaetilguanidina que no se eliminaron en la primera extracción. El tiempo en la vasija agitada fue 30 segundos a 15 minutos. La velocidad de agitación fue tal que las dos fases no emulsionaron. Los contenidos de la mezcladora se transportaron entonces a un decantador lleno de líquido, en el que la fase de la disolución polimérica se separó de la fase acuosa. La fase acuosa se transportó entonces a un lecho de carbono activado para eliminar los constituyentes orgánicos antes de descargarla a una planta de tratamiento de aguas residuales. La fase orgánica se recogió en una vasija bajo nitrógeno. La suma de sal de hexaetilguanidinio y pentaetilguanidina en la disolución polimérica final fue menor que 200 ppm.

Aislamiento del polímero

La vasija que había recogido la disolución polimérica purificada se equipó con un agitador, una línea de sobrecabeza con condensador, una boquilla en la parte inferior, y una línea conectada a una bomba. La bomba se conectó a un intercambiador de calor. La descarga del intercambiador de calor se conectó a la parte superior de la vasija. El intercambiador de calor se calentó con aceite caliente. El material en la vasija se hizo circular a través de la bomba y del intercambiador de calor, y se llevó nuevamente a la vasija, para llevar a reflujo (180 a 190°C) el material en la vasija, bajo nitrógeno y 0 a 1 psig (libras por pulgada cuadrada manométrica). El o-DCB se eliminó por la parte superior para proporcionar una disolución polimérica que tenía 27 a 35% en peso de sólidos en la vasija.

La disolución polimérica concentrada al 30% en peso se transportó de manera continua vía una bomba a un intercambiador de calor que calentó el material hasta 280 a 290°C, y entonces a la garganta de alimentación de una extrusora contracorriente de doble tornillo; allí había una válvula de control de contrapresión entre la extrusora y el intercambiador de calor, para evitar la ebullición dentro del intercambiador de calor. La extrusora se equipó con una zona de alimentación calentada eléctricamente hasta 300°C con ventilación atmosférica, seguido de una zona de barril calentada hasta 350°C. Esta última zona estaba equipada con una salida de escape operada a una presión de 80 mm, seguido de tres salidas de escapes operadas a una presión de 30 mm. Cada salida de escape se conectó a un condensador para condensar el o-DCB que se vaporizó desde la zona de alimentación y cada una de las secciones de barril de la extrusora. El o-DCB condensado se combinó y se recogió en una vasija. El o-DCB se destiló antes de volverlo a utilizar. La extrusora transportó el polímero fundido a través de una cabeza de matriz para producir hebras de polímero, que se enfriaron en un baño de agua externo y se recogieron en una cortadora para producir peletes poliméricos. Los peletes pesaron entre 5 y 50 mg. Los peletes contenían menos de 500 ppm de o-DCB. Mw, PDI, PDI*, Índice de Amarilleamiento (YI) y R* se midieron como se describió anteriormente. Todas las muestras se secaron a vacío a 150°C durante al menos 4 horas antes de la medición.

La tabla 6 muestra el análisis de peletes de polieterimida obtenidos con el uso de SPP como catalizador de imidación (a 0,0038 partes, 0,024 equivalentes en moles).

5 Tabla 6. Propiedades de la resina que resultan del uso de SPP en imidación

Ej. C. nº	Catalizador de imidación	Mw	PDI	Mz/Mw	R*	YI ^a
30	SPP	51329	2,72	1,65	3,05	148
31	SPP	51144	2,73	1,65	3,02	140
32	SPP	49122	2,76	1,72	3,68	183
33	SPP	47352	2,64	1,65	3,07	162
34	SPP	50411	2,70	1,66	3,45	135
35	SPP	48971	2,72	1,71	3,40	162
36	SPP	47410	2,69	1,67	2,91	131
37	SPP	45868	2,65	1,66	2,97	121
38	SPP	44697	2,63	1,65	2,89	121
39	SPP	57075	2,96	1,77	3,75	134

Medido en 0,5 g de peletes de polieterimida disueltos en 10 ml de cloruro de metileno.

La tabla 7 muestra el análisis de peletes de polieterimida obtenidos con el uso de HEGCI como catalizador de imidación (0,022 partes, 0,085 equivalentes en moles).

10 Tabla 7. Propiedades de la resina que resultan del uso de HEGCI en imidación

Ejemplo nº	Catalizador de imidación	Mw	PDI	Mz/Mw	R*	YI ^a
40	HEGCI	46462	2,63	1,60	2,37	102
41	HEGCI	47543	2,66	1,61	2,37	104
42	HEGCI	46215	2,56	1,57	2,30	111
43	HEGCI	43417	2,54	1,57	2,25	110
44	HEGCI	43362	2,46	1,55	2,21	108
45	HEGCI	42347	2,50	1,57	2,35	102
46	HEGCI	45247	2,48	1,57	2,32	102

^a Medido en 0,5 g de peletes de polieterimida disueltos en 10 ml de cloruro de metileno.

15 Como se puede observar de las tablas 6 y 7, el PDI* (Mz/Mw), R*, e YI fueron, en promedio, mayores cuando se usó SPP como catalizador de imidación, en comparación a cuando se usó HEGC1 como catalizador de imidación. Los datos presentados en las tablas 6 y 7 se recogieron a partir de una instalación de producción cuando cada etapa del procedimiento funcionaba apropiadamente. A lo largo de un período de un mes de producción continua de polímero (a 2 lotes de polímero por día), el YI promedio en los peletes poliméricos finales fue 130 cuando se empleó SPP como catalizador de imidación. A lo largo de un período de 2 meses de producción continua de polímero (a 2 lotes por día), el YI promedio de los peletes poliméricos finales fue 109 cuando se empleó HEGC1 como catalizador de imidación.

25 HEGC1 es un catalizador de imidación eficaz cuando se empleó a 0,2 a 1,0% en moles (con respecto a los moles de mPD usada) al comienzo de una reacción de imidación, o cuando se añadió al CIPAMI justo después de que se lleve a estequiometría. Cualquier modo de adición da como resultado un CIPAMI con menos CIPA residual y menos cloroamina residual (20a). Además, la minimización del tiempo que HEGC1 se calienta con CIPAMI a 180°C da como resultado un polímero con menos color.

30 Un mayor PDI* (Mz/Mw) o un mayor R* indica un polímero que está más ramificado. Un polímero ramificado se comporta reológicamente diferente cuando se moldea que un polímero menos ramificado o no ramificado. Estas diferencias pueden afectar negativamente a los tiempos del ciclo de moldeo. Los polímeros ramificados se pueden hacer no procesables si se ramificasen ligeramente más. Por ejemplo, cuando un polímero ramificado se moldea a una temperatura ligeramente mayor que la normal, entonces puede ocurrir durante el moldeo una mayor ramificación del polímero, dando como resultado una parte reticulada con menos resistencia a la tracción y resistencia al impacto.

40 El Mw del polímero en la alimentación a la extrusora es típicamente menor que el Mw del material extruido. El incremento de peso molecular a lo largo de la extrusora es problemático por cuanto el Mw deseado del polímero no siempre se obtiene, ni es predecible. Se ha encontrado que el incremento de Mw a lo largo de la extrusora es menor cuando se usa HEGC1 como catalizador de imidación añadido al final de la reacción de CIPAMI (1% en moles, con respecto al número de moles de mPD empleados), según se compara a cuando se usa SPP como catalizador de imidación (0,25% en moles con respecto al número de moles de mPD empleados). Por ejemplo, el polímero obtenido en una escala industrial usando SPP como catalizador de imidación, como se describe para

los ejemplos 30-39 comparativos, dio un promedio de un incremento de Mw de 8195 Daltons (con una desviación estándar de 2762 Daltons) al extruirlo. El polímero obtenido en una escala industrial usando HEGCI como catalizador de imidación, como se describe para los ejemplos 40-46, dio un promedio de un incremento de Mw de 2784 Daltons (con una desviación estándar de 1218 Daltons) al extruirlo. De este modo, el uso de HEGCI como catalizador de imidación da polímero de polieterimida con un Mw más predecible, lo que elimina la necesidad de manipular el polímero de polieterimida producido con un Mw variable.

Ejemplos 47-52 comparativos y ejemplos 53-58

Peletes de polieterimida, obtenidos usando SPP o HEGCI como catalizador de imidación usando los procedimientos de los ejemplos 30-39 comparativos y ejemplos 41-46, se envejecieron a 134°C en presencia de vapor de agua en un autoclave a lo largo de 6 días. Las muestras del polímero se eliminaron del autoclave en el día 2, 4, y 6. Las muestras se analizaron mediante GPC para determinar el Mw del polímero. La disminución del Mw después de 4 días se comparó con el Mw inicial, y se calculó el porcentaje de retención de Mw.

Los resultados se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Datos de hidroestabilidad de resinas de polieterimida

Ejemplo	Ruta sintética a PEI ^a	Mw (Tiempo 0)	MW (Día 2)	Mw (Día 4)	Mw (Día 6)	Retención de Mw (después de 4 días)
Ej. C. 47	Dianhídrido y Diamina	44858	51538	43285	43215	96%
Ej. C. 48	Dianhídrido y Diamina	43852	44123	42396	41831	97%
Ej. C. 49	Dianhídrido y Diamina	52649	26350	49641	48253	94%
Ej. C. 50	Dianhídrido y Diamina	44063	43310	41941	40861	95%
Ej. C. 51	CIPAMI/SPP y BPANa ₂	47254	41400	38235	36355	81%
Ej. C. 52	CIPAMI/SPP y BPANa ₂	47136	44907	41880	40224	89%
53	CIPAMI/HEGCI y BPANa ₂	41969	22357	38908	38382	93%
54	CIPAMI/HEGCI y BPANa ₂	41732	39621	38528	37425	92%
55	CIPAMI/HEGCI y BPANa ₂	41282	40467	39841	38438	97%
56	CIPAMI/HEGCI y BPANa ₂	42741	40749	39350	38429	92%
57	CIPAMI/HEGCI y BPANa ₂	43797	22405	39631	39414	90%
58	CIPAMI/HEGCI y BPANa ₂	43757	42070	39773	38886	91%

^a Dianhídrido y diamina = PEI formada mediante policondensación de dianhídrido de BPA con meta-fenildiamina (procedimiento comercial).

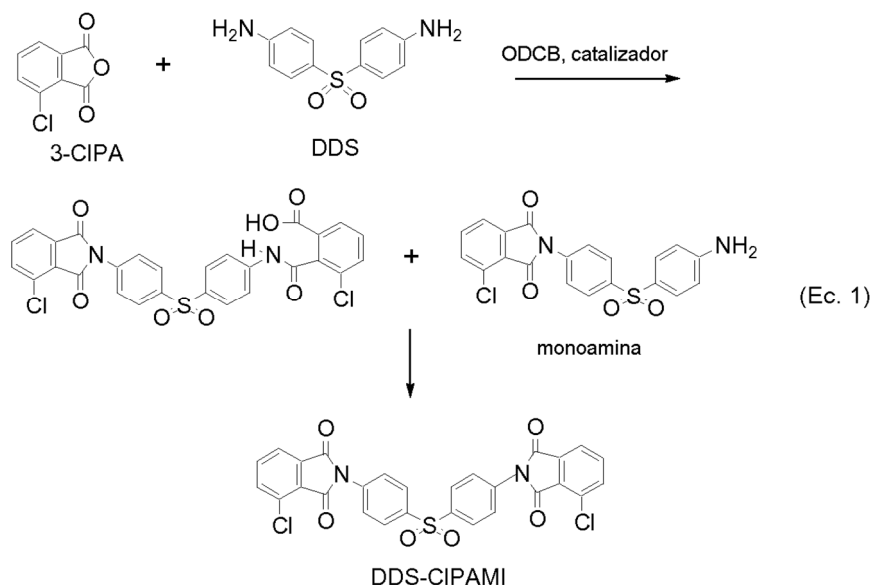
CIPAMI/SPP y BPANa₂ = PEI obtenida a partir de CIPAMI (SPP como catalizador de imidación) y sal disódica de bisfenol A.

CIPAMI/HEGCI y BPANa₂ = PEI obtenida a partir de CIPAMI (HEGCI como catalizador de imidación) y sal disódica de bisfenol A.

Se encontró que el polímero obtenido a partir del uso de HEGCI como catalizador de imidación (Ejemplos 53-58) envejeció mejor que el polímero obtenido a partir del uso de SPP (Ejemplos 51 y 52 comparativos) como catalizador de imidación, en las condiciones del autoclave. Una polieterimida comercial obtenida a partir de dianhídrido de bisfenol A y meta-fenilendiamina, mediante el procedimiento de policondensación, envejeció mejor que cualquiera de los polímeros obtenidos a partir de BPANa₂ y CIPAMI (Ejemplos 47-50 comparativos). Las muestras comerciales se obtuvieron a partir de la condensación de BPA-DA y MPD usando PA para ajustar Mw. La reacción se llevó a cabo en ODCB a 25 a 60% de sólidos y 180°C. Después de alrededor de 3 a 6 horas de reacción, la disolución de polimerización se alimentó a una serie de evaporadores de película barrida, para terminar la polimerización y eliminar todo el disolvente. No se usó ningún catalizador.

Ejemplo 59 comparativo y ejemplos 60-65

Los siguientes ejemplos demuestran el uso de HEGCI como un catalizador eficaz para la imidación entre anhídrido 3-cloroftálico y diaminodifenilsulfona para producir DDS-CIPAMI según la ecuación 1. La patente US n° 7.981.996 describe DDS-CIPAMI con detalle.



Ejemplo 59 comparativo

5 El siguiente procedimiento es para la reacción de 3-CIPA con 4,4'-DDS, con el uso de SPP como catalizador de imidación. Un matraz de fondo redondo de 3 bocas, de 250 ml, equipado con un agitador mecánico, una entrada de nitrógeno y una trampa Dean-Stark, se cargó con 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS) (6,4 g, 25,775 mmoles), anhídrido 3-clorofáltico (3-CIPA) o una mezcla de 3-CIPA con hasta 5% de 4-CIPA (9,411 g, 51,551 mmoles), fenilfosfinato de sodio (SPP), (21,1 mg, 0,128 mmoles, 0,5% en moles con respecto a DDS), y 100 ml de o-DCB.

10 El matraz se sumergió en un baño de aceite y se calentó a reflujo con eliminación azeotrópica de agua. Después de que se destilaron 40 ml de o-DCB, la disolución de la reacción permaneció como una disolución transparente, y, después de un rato, la mezcla se convirtió en una suspensión blanca espesa. La reacción se dejó transcurrir hasta un punto en el que la monoamina-imida intermedia (MA, ecuación, monoamina) estuvo en un nivel relativamente bajo que se pudo cuantificar completamente mediante el procedimiento de HPLC para dar un análisis de bisimida correcto. Se realizó una corrección de 3-CIPA o de DDS para colocar la estequiometría en 0,25-0,3% en moles de CIPA en exceso, en base a la carga de CIPA. El reflujo interno se mantuvo sin eliminación adicional de o-DCB hasta que la reacción alcanzó un nivel de monoamina residual específico. Como ejemplo representativo, el 3-CIPA y la monoamina residuales fueron 1,26 y 0,84% en moles respectivamente después de 24 horas a reflujo tras la corrección de estequiometría final.

20

Ejemplos 60-65

25 El siguiente procedimiento general describe el uso de HEGCl como catalizador de imidación para producir DDS-CIPAMI a partir de 3-CIPA y DDS. Como se describe anteriormente, 4,4'-DDS, 3-CIPA (o una mezcla de 3- y 4-CIPA), 1% en moles de HEGCl (54,8 mg como una disolución al 17% en peso de HEGCl o-DCB seco), y el disolvente, se cargaron al matraz y se calentaron a reflujo. Se destilaron del matraz aproximadamente 40 ml de o-DCB para dar una disolución transparente. La reacción se mantuvo a reflujo durante 1,5 horas. Se extrajo una muestra para el análisis de HPLC, y se realizó la corrección apropiada (adición de DDS o CIPA) para llevar la estequiometría a 0,25 a 0,3% en moles de CIPA en exceso. Se dejó que la mezcla de reacción transcurriera con reflujo interno hasta que los niveles de CIPA y monoamina (MA) residuales se satisficieron (7-9 horas) (Ejemplo 60).

30

35 En el ejemplo 61, se añadieron 0,2 moles (con respecto a DDS) con los monómeros, y se permitió que la reacción transcurriera como se describe anteriormente.

35

En el ejemplo 62, se añadieron 0,2 moles de HEGCl (con respecto a DDS) después de que la mezcla de reacción comenzó el reflujo.

40 En el ejemplo 63, se añadieron 0,2 moles de HEGCl con los monómeros, la reacción se llevó a reflujo, se ajustó la estequiometría, y entonces se añadieron 0,6 moles adicionales de HEGCl a la reacción, y la mezcla se puso a reflujo durante 12 horas para proporcionar un DDS-CIPAMI con cantidades residuales bajas de 3-CIPA (0,15% en moles), y la monoamina (0,02% en moles, ecuación 1).

40

45 El ejemplo 64 se llevó a cabo como se describió para el ejemplo 63, excepto que la reacción se llevó a cabo a una escala mayor (42 gramos de DDS) a mayor % en peso de sólidos (18,5).

45

5 En el ejemplo 65, un matraz de fondo redondo de 3 bocas, de 250 ml, equipado con un agitador mecánico, una trampa Dean-Stark y un embudo de adición igualador de la presión, se cargó en nitrógeno con 4,4'-DDS (8,4 g, 33,83 mmoles) y o-DCB (85 ml). El matraz y sus contenidos se calentaron en un baño de aceite a 160°C, temperatura la cual DDS era completamente soluble. Se cargó gota a gota 3-CIPA fundido (12,352 g, 67,66 mmoles) desde el embudo de adición durante 15 minutos. A lo largo de la adición de 3-CIPA, todos los contenidos en el matraz permanecieron en disolución. El embudo de adición se enjuagó con 2 ml de o-DCB, y toda la mezcla de reacción se calentó para destilar 19 ml de o-DCB, que dejó una mezcla de reacción con 18% de sólidos. Se separaron por destilación otros 19 ml de disolvente en 30 minutos, y empezó a precipitar un producto sólido tras 60 minutos adicionales a reflujo. En ese momento, se añadió HEGCl (18 mg como disolución al 17% en o-DCB), y la reacción se calentó durante una hora, acompañado de destilación de 8 ml de disolvente, que deja una mezcla de reacción con 20% de sólidos. El análisis de HPLC reveló la necesidad de una corrección de 3-CIPA, que se realizó, y se añadió una cantidad adicional de catalizador de HEGCl (54 mg como disolución al 17% en o-DCB). La reacción se colocó bajo reflujo interno durante 4 horas para completar la imidación, y el análisis de HPLC reveló 0,06 y 0,073% en moles de 3-CIPA y monoamina (MA) residuales respectivamente.

10
15 En la tabla 9 se resumen las condiciones de reacción y las cantidades de CIPA y MA residuales para el ejemplo 59 comparativo y ejemplos 60-65.

Tabla 9. Uso de SPP y HEGCI como catalizador de imitación para DDS y 3-CIPA

Ej.	DDS (g)	Cat.	% en moles de cat. / modo de adición	Tiempo de reacción** (hora)	(hora) después de la adición del cat. (tiempo en el que la dosis está en la reacción)	% de sólidos	CIPA residual (% en moles)	MA residual (% en moles)***	Comentario
59*	6,4	SPP	0,5/ por adelantado	24	24	16,5	1,26	0,84	Monómeros cargados en frío (temperatura ambiente).
60	6,4	HEGCI	1,0/ por adelantado	4	4	18,5	0,41	0,17	Monómeros cargados en frío (temperatura ambiente) con catalizador.
61	6,4	HEGCI	0,2/ por adelantado	18	18	16,5	0,24	0,03	Monómeros cargados en frío (temperatura ambiente) con catalizador.
62	6,4	HEGCI	0,2 / a 180°C	7	5,5	16,5	0,26	0,078	Monómeros cargados en frío (temperatura ambiente), pero el catalizador se cargó caliente.
63	6,4	HEGCI	0,2 por adelantado + 0,6 / a 180°C y después estequio.	12	(dosis de 0,2:12; dosis de 0,8: 10,5 horas:	16,5	0,15	0,02	Monómeros y 0,2% de catalizador cargados en frío (temperatura ambiente), después se cargó 0,6% de catalizador en estequiometría.
64	42	HEGCI	0,2 por adelantado + 0,6 / a 180°C y después estequio.	5	(0,2)>5 0,8<5	18,5	0,1	0,019	1% en moles de PA añadido (en base a los moles of CIPA empleados)
65	8,4	HEGCI	0,2 por adelantado + 0,6 / a 180°C y después estequio.	4	(0,2):4 0,6<3 horas	20	0,06	0,073	Adición de CIPA fundido a DDS a 160°C con 0,2% de catalizador, después 0,6% de catalizador en estequiometría.

* comparativo

** Después de corrección estequiométrica

*** Estequiometría final

Se puede observar que el uso de HEGCl como catalizador de imidación en los ejemplos 60-65 dio un DDS-CIPAMI con significativamente menos CIPA residual y menos monoamina residual que cuando se usó SPP como catalizador (Ejemplo 59 comparativo). Más particularmente, en el ejemplo 59 comparativo, las cantidades de CIPA residual y monoamina residual fueron 1,26 y 0,84, respectivamente, cuando se añadieron 0,5% en moles del SPP al comienzo de la reacción (a temperatura ambiente). En el ejemplo 60, las cantidades de CIPA residual y monoamina residual fueron 0,41 y 0,17, respectivamente, cuando se añadió 1% en moles del HEGCl al comienzo de la reacción (a temperatura ambiente). En el ejemplo 61, las cantidades de CIPA residual y monoamina residual fueron 0,24 y 0,03, respectivamente, cuando se añadieron 0,2% en moles del HEGCl al comienzo de la reacción (a temperatura ambiente). En el ejemplo 62, las cantidades de CIPA residual y monoamina residual fueron 0,26 y 0,078, respectivamente, cuando se añadieron 0,2% en moles del HEGCl aproximadamente 1,5 horas cuando la mezcla de reacción hubo alcanzado una temperatura de 180°C. En el ejemplo 63, las cantidades de CIPA residual y monoamina residual fueron 0,15 y 0,02, respectivamente, cuando se añadieron 0,2% en moles del HEGCl al comienzo de la reacción (a temperatura ambiente) y cuando se añadieron 0,6% en moles del HEGCl aproximadamente 1,5 horas cuando la mezcla de reacción hubo alcanzado una temperatura de 180°C. En el ejemplo 64, las cantidades de CIPA residual y monoamina residual fueron 0,1 y 0,019, respectivamente, cuando se añadieron 0,2% en moles del HEGCl al comienzo de la reacción (a temperatura ambiente) y cuando se añadieron 0,6% en moles del HEGCl aproximadamente 1,5 horas cuando la mezcla de reacción hubo alcanzado una temperatura de 180°C. En el ejemplo 65, las cantidades de CIPA residual y monoamina residual fueron 0,06 y 0,073, respectivamente, cuando se añadieron 0,2% en moles del HEGCl después de 30 minutos de la reacción (a 180°C) y cuando se añadieron 0,6% en moles del HEGCl aproximadamente 1,5 horas después del comienzo de la reacción cuando la mezcla de reacción hubo alcanzado una temperatura de 180°C.

Ejemplo 67 y ejemplo 68 comparativo

Estos ejemplos muestran que el uso de HEGCl como catalizador para la reacción de imidación para formar DDS-CIPAMI, y la polimerización subsiguiente del DDS-CIPAMI, da un PDI* (Mz/Mw) menor que cuando se usa SPP como catalizador de imidación. Un PDI* menor es indicativo de un polímero que está menos ramificado, y tiene menos tendencia al comportamiento pseudoplástico cuando está bajo un esfuerzo.

Ejemplo 67

El propósito de este ejemplo fue obtener una polieterimida usando el mismo HEGCl durante la fase de imidación así como también la fase de polimerización del procedimiento de preparación de la polieterimida. Un matraz de fondo redondo de 3 bocas, de 1 litro, equipado con un agitador mecánico, una entrada de nitrógeno y una trampa Dean-Stark, se cargó a temperatura ambiente con 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS) (42 g, 169,15 mmoles), anhídrido 3-cloroftálico (3-CIPA, 61,00 g, 334,14 mmoles), anhídrido ftálico (PA, 616,2 mg, 4,163 mmoles), y 500 ml de o-DCB. El matraz se sumergió en un baño de aceite caliente y se calentó gradualmente hasta reflujo con eliminación azeotrópica de agua. Después de que la temperatura alcanzó 180°C, la mezcla de reacción fue una disolución transparente, y destilaron 80 ml de o-DCB. Se añadieron alrededor de 90 mg de HEGCl (disolución al 17% en o-DCB), y se dejó que la reacción transcurriera con destilación adicional de o-DCB (35 ml), en cuyo momento la monoamina intermedia (MA) estaba en un nivel relativamente bajo que se pudo cuantificar de forma exacta mediante el procedimiento de HPLC para dar un análisis correcto. En este caso, se realizó una corrección de 3-CIPA para llevar la estequiometría a 0,1% en moles de CIPA en exceso, en base a la carga de CIPA. Se añadió catalizador de HEGCl adicional (aprox. 270 mg como una disolución al 17% en o-DCB), y se destiló más o-DCB (55 ml), dejando la reacción en un contenido de sólidos de 18,5% (330 ml de o-DCB en suspensión). El reflujo interno se mantuvo durante 5 horas sin eliminación adicional de o-DCB. La monoamina (MA) y 3-CIPA residuales fueron 0,019 y 0,102% en moles, respectivamente.

A la suspensión de bisimida de la imidación catalizada mediante HEGCl descrita anteriormente, en 330 ml de o-DCB, se añadió o-DCB adicional (100 ml). La mezcla se calentó para destilar 150 ml de disolvente y secar la suspensión antes de añadir la sal disódica de BPA para iniciar la polimerización. En un matraz distinto de fondo redondo, de 500 ml, secado en horno, equipado con un agitador mecánico de cabeza, se colocaron 180 g de una suspensión seca de sal disódica de BPA (con 24,3% de sólidos en o-DCB), y entonces se diluyó con 120 ml de o-DCB seco. La suspensión se agitó suavemente bajo nitrógeno, y se calentó para destilar 35 ml de o-DCB, que dejó una suspensión de sal seca con 14,8% de sólidos. La suspensión seca se enfrió hasta aproximadamente 170°C y se transfirió bajo presión de nitrógeno durante 15 minutos a través de una tubería de Teflon de alta temperatura a la suspensión de bisimida agitada, a 180°C. La sal de BPA se enjuagó con 20 ml de o-DCB seco frío (temperatura ambiente), y también se transfirió a la suspensión de bisimida. La suspensión de bisimida-sal combinadas se calentó rápidamente para comenzar la concentración, y se separaron mediante destilación 267 ml de o-DCB en 40 minutos, para llevar la disolución de polimerización a un contenido de sólidos de alrededor de 30% en base al peso teórico del polímero. La polimerización se continuó a reflujo total, y se monitorizó mediante GPC para la medida de Mw. La primera meseta se logró en 6 horas a un Mw de 36,95 KD después de tener un contenido de sólidos de 30%. Se realizó una corrección de la suspensión de sal (4,0 g, 24,3% de sólidos), y un incremento del Mw alcanzó nuevamente una meseta después de 4 horas en 53,25 KD. Otra corrección de sal con 0,6 g de suspensión al 24,3% solamente incrementó Mw hasta 53,9 KD después de 3

horas. La reacción se paralizó entonces con 1,1 g de ácido fosfórico acuoso al 85% a 180°C durante 20 minutos. La GPC en el polímero paralizado final mostró un $M_w = 51,977$ KD, $M_n = 22,597$ KD, y $M_z = 78,162$ KD (PDI = 2,3; PDI* = 1,503).

5 Ejemplo 68 comparativo

Un matraz de fondo redondo de 3 bocas, de 250 ml, equipado con un agitador mecánico, una entrada de nitrógeno y una trampa Dean-Stark, se cargó con 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS) (6,4 g, 25,775 mmoles), anhídrido 3-cloroftálico (3-CIPA) o una mezcla de 3-CIPA con hasta 5% de 4-CIPA (9,411 g, 51,551 mmoles), fenilfosfinato de sodio (SPP), (21,1 mg, 0,128 mmoles, 0,5% en moles con respecto a DDS), y 100 ml de o-DCB. El matraz se sumergió en un baño de aceite y se calentó a reflujo con eliminación azeotrópica de agua. Después de que se destilaron 40 ml de o-DCB, la disolución de la reacción permaneció como una disolución transparente, y tras un rato, la mezcla se convirtió en una suspensión blanca espesa. La reacción se dejó transcurrir hasta un punto en el que la monoamina-imida intermedia (MA) estuvo en un nivel relativamente bajo que se pudo cuantificar completamente mediante el procedimiento de HPLC para dar un análisis de bisimida correcto. Se realizó una corrección de 3-CIPA o de DDS para colocar la estequiometría en 0,25-0,3% en moles de CIPA en exceso, en base a la carga de CIPA. En este momento, los contenidos del matraz se transfirieron a un reactor Parr, que se calentó y mantuvo a 230°C y alrededor de 25 psi mientras se agitaba usando un condensador parcial y una válvula de alivio de la presión. El reactor se despresurizó y se enfrió tras 12-15 horas. El análisis de HPLC indicó que el MA y CIPA residuales estaban dentro de las especificaciones.

La polimerización de esta imidación a alta temperatura/presión a base de SPP siguió un procedimiento similar al descrito en el ejemplo 67, con una modificación. Después de que el reactor de imidación se despresurizó y se enfrió, se añadió la cantidad requerida de HEGCl como catalizador de polimerización, y la suspensión de bisimida/catalizador de HEGCl combinados se secó destilando o-DCB para lograr 20 ppm de agua en el destilado. Una suspensión de sal de BPA se secó y se añadió como en el ejemplo 67, seguido de la concentración y polimerización para incrementar M_w . Se realizaron correcciones de sal según fuese necesario para lograr el M_w diana: $M_w = 57,03$ KD; $M_n = 21,669$ KD y $M_z = 95,541$ KD (PDI = 2,68; PDI* = 1,68).

El PDI* de la polieterimida que resulta del uso de HEGCl como catalizador de imidación fue 1,503 (Ejemplo 67), mientras que el PDI* del polímero que resulta del uso de SPP como catalizador de imidación fue 1,68 (Ejemplo 68 comparativo). Un mayor PDI* (M_z/M_w) indica un polímero que está más ramificado. Un polímero ramificado se comporta reológicamente diferente cuando se moldea que un polímero menos ramificado o no ramificado. Estas diferencias pueden afectar negativamente a los tiempos del ciclo de moldeo. Los polímeros ramificados se hacen no procesables si se ramifican algo más. Por ejemplo, cuando un polímero ramificado se moldea a una temperatura ligeramente mayor que la normal, entonces se puede producir más ramificación del polímero durante el moldeo, dando como resultado una parte reticulada con menos resistencia a la tracción y resistencia al impacto.

40 Ejemplos 69-80

Estos ejemplos muestran que HEGCl se puede usar como catalizador de imidación en el procedimiento de desplazamiento cuando se añade al comienzo de la reacción de imidación o cerca del final de la reacción. CIPAMI se preparó como se describió para los ejemplos 1-13, excepto que se añadió HEGCl a la vasija de reacción en los momentos indicados en la tabla 12. La tabla 12 muestra el tiempo en el que se añadió el HEGCl a la mezcla de reacción, el tiempo de reacción total para cada reacción, la cantidad de tiempo que el HEGCl estuvo en la reacción, el % en moles de CIPA residual y el % en moles de monoamina residual al final de la reacción, y la estequiometría global del CIPAMI al final de la reacción. Una estequiometría positiva indica CIPA en exceso presente en el CIPAMI, y una estequiometría negativa indica un exceso de monoamina presente en el CIPAMI.

Tabla 12

Ej. nº	HEGCl (% en moles)*	Tiempo HEGCl añadido a la reacción (hora)	Tiempo de reacción total (hora)	Tiempo HEGCl con CIPAMI (hora)	% en moles de CIPA residual	% en moles de monoamina residual	Estequiometría de CIPAMI (% en moles)
69	0,05	3	15	12	0,27	0,05	0,22
70	0,1	3	10	7	0,17	0,04	0,13
71	0,1	2	6	4	0,24	0,03	0,21
72	0,1	2	10	8	0,17	0,01	0,16
73	0,2	5	8	3	0,08	0,15	-0,07
74	0,2	8	11	3	0,20	0,02	0,18
75	0,2	1	4	3	0,23	0,02	0,21

Ej. nº	HEGCI (% en moles)*	Tiempo HEGC1 añadido a la reacción (hora)	Tiempo de reacción total (hora)	Tiempo HEGC1 con CIPAMI (hora)	% en moles de CIPA residual	% en moles de monoamina residual	Estequiometría de CIPAMI (% en moles)
76	1	1	3	2	0,02	0,02	0,00
77	1	0	5	5	0,00	0,04	-0,04
78	1	0	6	6	0,03	0,02	0,01
79	1	8	10	2	0,19	0,02	0,17
80	1	8	10	2	0,20	0,04	0,17

* En base a la cantidad de m-PD

5 El ejemplo 69 muestra que 0,05% en moles de HEGCI, con respecto a la cantidad de mPD empleada en la reacción, cuando se añade 3 horas en la reacción, dio un CIPAMI con muy poca monoamina residual (0,05% en moles) tras 15 horas de tiempo de reacción, con una estequiometría de CIPAMI final aceptable. Este material es adecuado para la reacción de polimerización de desplazamiento con sal disódica de bisfenol A.

10 El ejemplo 71 muestra que 0,1% en moles de HEGCI, con respecto a la cantidad de mPD empleada en la reacción, cuando se añade 2 horas en la reacción, dio un CIPAMI con muy poca monoamina residual (0,03% en moles) tras 15 horas de tiempo de reacción, con una estequiometría de CIPAMI final aceptable. Este material es adecuado para la reacción de polimerización con sal disódica de bisfenol A.

15 El ejemplo 75 muestra que 0,2% en moles de HEGCI, con respecto a la cantidad de mPD empleada en la reacción, cuando se añade 1 hora en la reacción, dio un CIPAMI con muy poca monoamina residual (0,02% en moles) tras 4 horas de tiempo de reacción, con una estequiometría de CIPAMI final aceptable. Este material es adecuado para la reacción de polimerización con sal disódica de bisfenol A.

20 El ejemplo 77 muestra que 1% en moles de HEGCI, con respecto a la cantidad de mPD empleada en la reacción, cuando se añade al comienzo de la reacción, dio un CIPAMI con muy poca monoamina residual (0,04% en moles) tras 5 horas de tiempo de reacción, con una estequiometría de CIPAMI final aceptable. Este material es adecuado para la reacción de polimerización con sal disódica de bisfenol A.

25 El ejemplo 79 muestra que 1% en moles de HEGCI, con respecto a la cantidad de mPD empleada en la reacción, cuando se añade 8 horas en la reacción, dio un CIPAMI con muy poca monoamina residual (0,02% en moles) tras 10 horas de tiempo de reacción, con una estequiometría de CIPAMI final aceptable. Este material es adecuado para la reacción de polimerización con sal disódica de bisfenol A.

30 Todos los ejemplos mostrados en la tabla 12 demuestran que HEGCI se puede añadir al comienzo de la reacción de imidación o cerca del final de la reacción, en una cantidad de 0,1% en moles de HEGCI hasta 1,0% en moles de HEGCI (con respecto a los moles de mPD empleados en la reacción), y puede dar un CIPAMI acabado con poco CIPA y monoamina residuales, adecuado para la polimerización con sal disódica de bisfenol A. Aunque no se muestra en la tabla 12, se encontró que cuanto más catalizador se usó, más rápidamente se terminó la reacción de imidación. La terminación de la reacción de imidación se define por dar un CIPAMI con monoamina residual de menos de 0,10% en moles, y la estequiometría global es menor que 0,30% en moles.

35 Ejemplos 81 y 82 comparativos, y ejemplo 83

Ejemplo 81 comparativo

40 CIPAMI se preparó como suspensión en o-DCB condensando 4-CIPA y m-fenilendiamina ("mPD") en o-DCB con eliminación azeotrópica de agua. Se usó un ligero exceso de 4-CIPA (alrededor de 0,2% en moles). La temperatura de reacción fue inicialmente 100°C, y se elevó lentamente hasta 150°C, 180°C, y después 200°C. El o-DCB se eliminó de la mezcla hasta que alcanzó 20 a 50% en peso de sólidos. No había ningún catalizador de imidación. Después de 14 a 15 horas, la cantidad de 4-CIPA residual fue 0,4% en moles, y la cantidad de mPD residual fue 0,11% en moles. En la figura 2 (curva del ejemplo 81) se proporciona la cantidad de 4-CIPA en función del tiempo de la reacción. Esta curva representa un perfil de reacción típico cuando CIPAMI se obtiene sin un catalizador de imidación. Debido a la cinética de segundo orden de la reacción, a los niveles bajos de CIPAMI y mPD sin reaccionar presentes tras 14-15 horas, la reacción se detiene sustancialmente.

50 Ejemplo 82 comparativo

Se siguió el mismo procedimiento como el ejemplo 81 comparativo, excepto que se usaron alrededor de 2% en moles de mPD en exceso. La imidación estaba terminada en alrededor de 8 horas, cuando todo el 4-CIPA se había consumido. La cantidad de 4-CIPA como función del tiempo de reacción se proporciona en la figura 2 (curva del ejemplo 82). De este modo, el uso de mPD en exceso es una forma eficaz para lograr un tiempo de

reacción comercialmente viable. Puesto que se ha observado que cuando se usa mPD en exceso, el uso del producto imidado resultante da como resultado un polímero reticulado (normalmente un resultado indeseado), los grupos terminales amínicos resultantes en la polieterimida formada mediante polimerización del 4-CIPAMI así obtenido deberían de encaperuzarse, lo que puede ser una desventaja excepto que se deseen grupos terminales amínicos.

Ejemplo 83a

Se siguió el mismo procedimiento que el ejemplo 81 comparativo, excepto que se usaron cantidades equimolares de CIPAMI y mPD, y se usaron 0,18% en moles de ALIQUAT® HTA-1 como catalizador de imidación al comienzo de la reacción. ALIQUAT® HTA-1 es cloruro de hexaetilguanidinio ("HEGCI"). La imidación llegó a su terminación en 3 horas. En la figura 2 se proporciona, como curva del ejemplo 83a, la cantidad de 4-CIPA como una función del tiempo de reacción.

Ejemplo 83b

Se siguió el mismo procedimiento que el ejemplo 81 comparativo, excepto que se usaron cantidades equimolares de CIPAMI y mPD, y se usaron 0,18% en moles de ALIQUAT® HTA-1 como catalizador de imidación y se añadió 2 horas a la reacción. ALIQUAT® HTA-1 es cloruro de hexaetilguanidinio ("HEGCI"). En la figura 2 se proporciona, como curva del ejemplo 83b, la cantidad de 4-CIPA como una función del tiempo de reacción.

Ejemplo 83c

Se siguió el mismo procedimiento que el ejemplo 81 comparativo, excepto que se usaron cantidades equimolares de CIPAMI y mPD, y se usaron 0,18% en moles de ALIQUAT® HTA-1 como catalizador de imidación y se añadió 3 horas a la reacción. ALIQUAT® HTA-1 es cloruro de hexaetilguanidinio ("HEGCI"). En la figura 2 se proporciona, como curva del ejemplo 83c, la cantidad de 4-CIPA como una función del tiempo de reacción.

Ejemplos 84-86

La corrección estequiométrica es un procedimiento en el que las cantidades de reactantes residuales durante una reacción, y la estequiometría de los reactantes, se ajustan añadiendo reactante adicional, por ejemplo 4-CIPA o mPD adicionales, para la reacción de imidación. Los inventores en la presente memoria han encontrado que el procedimiento de corrección estequiométrica también se puede usar cuando está presente un catalizador de imidación.

Ejemplo 84

Se siguió el mismo procedimiento como el ejemplo 81 comparativo, excepto que se añadieron 0,20% en moles de HEGC1 5 horas en la reacción de imidación. El contenido de humedad del destilado de o-DCB en esta etapa fue menor que 50 ppm. (Sin embargo, el HEGC1 es también eficaz como catalizador a mayores contenidos de humedad). La determinación de la relación molar de mPD a 4-CIPA residuales 6 horas en la reacción indicó un déficit de 4-CIPA. Se añadió 4-CIPA reciente. Como se indica mediante la figura 3, la imidación transcurrió hasta niveles muy bajos de 4-CIPA residual después de 8 horas desde el comienzo de la imidación, y solamente 3 horas tras la adición de HEGC1. Es notable que la corrección estequiométrica fue posible incluso en presencia de HEGC1. Esto es una característica técnica importante debido a que esto proporciona una manera de completar la imidación en un tiempo comercialmente viable sin usar un exceso de cualquiera de los reactantes, a la vez que mantiene la capacidad para hacer ajustes durante la imidación. Los residuos finales fueron: r4CIPA = 0,08; rMA = 0,14 a una conversión de 99,71%. Se añadió HEGC1 adicional (0,8% en moles) al CIPAMI, la mezcla de reacción se secó mediante destilación azeotrópica, y se añadió una suspensión de sal disódica de bisfenol A ("BPANa₂") en o-DCB. Una gráfica de Mw frente al tiempo de polimerización mostró que la reacción estaba terminada, como se define al alcanzar un peso molecular de alrededor de 50.000 g/mol, tras 16 horas (figura 4). Este ejemplo muestra que CIPAMI producido mediante el procedimiento de la invención es adecuado para la producción de polieterimida.

Ejemplo 85

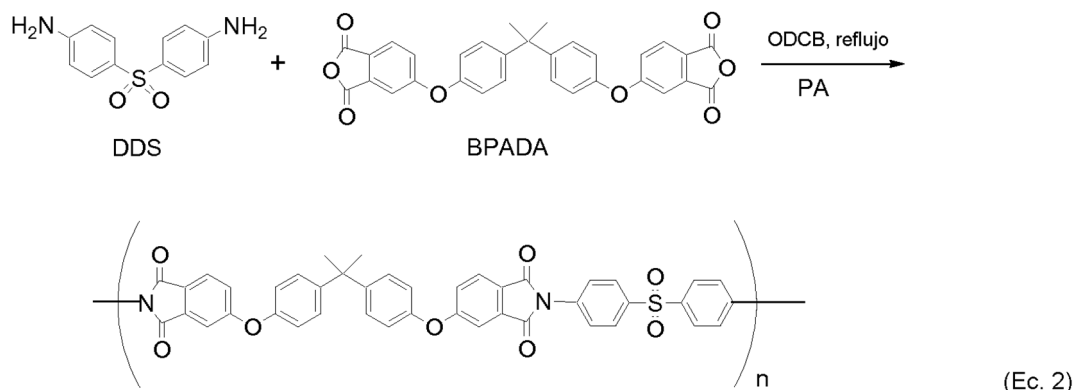
Se siguió el procedimiento del ejemplo 84 tanto para CIPAMI como para la polimerización, excepto que se determinó la relación molar de mPD a 4-CIPA residuales, y se añadieron correcciones hechas con 4CIPA tanto en la 7ª como 8ª hora y 0,2 HEGC1 en la 9,5ª hora. Se obtuvieron resultados similares. La imidación para producir CIPAMI estaba terminada 13 horas desde el comienzo, y 3,5 horas desde la adición de HEGC1. El residuo final de rCIPA fue 0,21, y no se determinó el residuo final de rMA. En las figuras 5 y 6, respectivamente, se proporcionan los perfiles de reacción de la reacción de imidación y la reacción de polimerización.

Ejemplo 86

Se siguió el mismo procedimiento como en el ejemplo 84, excepto que se usó 1% en moles de HEGC1 como catalizador de imidación en lugar de 0,18% en moles, y el HEGC1 se añadió al comienzo de la reacción de imidación, en lugar de 5 horas en la reacción de imidación. La reacción de imidación estaba sustancialmente terminada después de solamente 3 horas, y no fue necesario ningún ajuste estequiométrico (figura 7). Este tiempo de reacción de imidación corto indica la eficacia de HEGC1 como catalizador de imidación. Tras la adición de la suspensión de BPA·Na₂ en o-DCB, la polimerización estaba terminada en 13 horas. (figura 8). El ejemplo demuestra que cuando se añade anticipadamente 1% en moles de HEGC1 para catalizar la imidación, no solo se acelera la velocidad de formación de CIPAMI, sino que tiene lugar la polimerización a una velocidad aceptable sin catalizador de polimerización adicional.

Ejemplos 87-91 de policondensación comparativos/alternativos

El propósito de los ejemplos 87-89 fue observar si los catalizadores útiles en nuestra invención también fueron útiles en un procedimiento de policondensación para obtener polieterimidias. Estos ejemplos demuestran el uso de HEGC1 como un catalizador eficaz para la polimerización de condensación de DDS y BPADA para formar una polieterimida como se muestra en la ecuación 2.

**Ejemplo 87 comparativo**

Este ejemplo muestra la polimerización según la ecuación 2 en ausencia de un catalizador. Un matraz de fondo redondo de 3 bocas, de 250 ml, equipado con un agitador mecánico, una entrada de nitrógeno y una trampa Dean-Stark, se cargó a temperatura ambiente con 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS, 10,8 g, 43,49 mmoles), BPADA (22,512 g, 43,25 mmoles) anhídrido ftálico (PA, 250 mg, 1,69 mmoles) y 100 ml de o-DCB. Mientras se agitaba y se mantenía un caudal positivo de nitrógeno, el matraz se sumergió entonces en un baño de aceite y se calentó gradualmente hasta 190°C y después hasta 210°C, durante lo cual se separaron por destilación en 3 horas 42 ml de o-DCB. El calentamiento se continuó a reflujo durante 50 horas, tras lo cual la medida de GPC indicó un Mw de 39,7 KD en base a la calibración con patrones de PS.

Ejemplo 88 comparativo

Siguiendo un procedimiento similar a como se describe en el ejemplo 87, el matraz de reacción se cargó a temperatura ambiente con las mismas cantidades de 4,4'-DDS, 3-CIPA, PA y o-DCB. El matraz se sumergió entonces en un baño de aceite y se calentó gradualmente hasta 190°C y después hasta 210°C en 1,5 horas, durante lo cual se separaron por destilación 42 ml de o-DCB, y la GPC indicó un Mw de 4,83 KD. Se añadió el catalizador de HEGC1 (alrededor de 58 mg como una disolución al 17% en o-DCB, 0,5% en moles en base a la carga de DDS). El calentamiento se continuó a reflujo durante 10 horas. La medida mediante GPC de las muestras extraídas a 7 y 10 horas mostró un Mw de 43,83 y 43,89 KD, respectivamente, que indica que la reacción estaba terminada en 7 horas.

Ejemplo 89 comparativo

Siguiendo un procedimiento similar a como se describe en el ejemplo 87 comparativo, el matraz de reacción se cargó a temperatura ambiente con las mismas cantidades de 4,4'-DDS, 3-CIPA, PA y o-DCB. El matraz se sumergió entonces en un baño de aceite y se calentó gradualmente hasta 190°C y después hasta 210°C en 1,5 horas, durante lo cual se separaron por destilación 43 ml de o-DCB. Se añadió el catalizador de HEGC1 (alrededor de 23 mg como una disolución al 17% en o-DCB, 0,2% en moles en base a la carga de DDS). El calentamiento se continuó a reflujo durante 10 horas. La medida mediante GPC de las muestras extraídas a 7, 8,5 y 10 horas mostró un Mw de 39,19, 40,79 y 40,04 KD, respectivamente, que indica que la reacción estaba

terminada en 8,5 horas.

El incremento de Mw a lo largo del tiempo para el ejemplo 87 comparativo y los ejemplos 88-89 comparativos se muestra numéricamente en la tabla 13, y gráficamente en la figura 9.

5

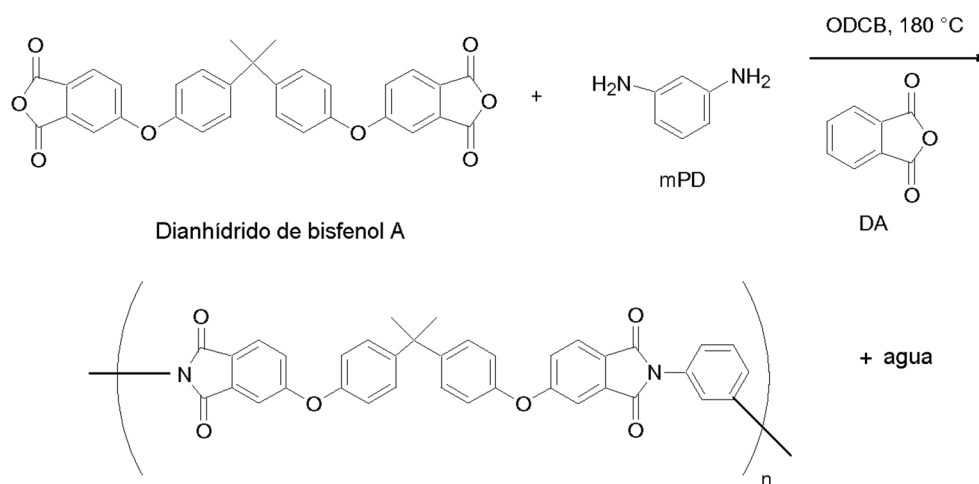
Tabla 13

Ej. C. 87 (sin catalizar)		Ej. C. 88 HEGCl a 0,5% en moles		Ej. C. 89 HEGCl a 0,2% en moles	
Tiempo (hora)	Mw (g/mol)	Tiempo (hora)	Mw (g/mol)	Tiempo (hora)	Mw (g/mol)
0	7013	0	4827	0,25	7525
2	10652	2	26785	2	19807
4,5	14722	3,5	34882	3,5	28022
7,5	19455	7	43826	7	39190
10,5	22699	10	43896	8,5	40789
25,5	32737			10	40044
32	34742				
50,5	39764				
58	39691				

Ejemplos 90 y 91 comparativos

10

Los siguientes ejemplos demuestran que HEGCl es un catalizador eficaz para la policondensación de dianhidrido de bisfenol A (BPADA) y meta-fenilendiamina, como se muestra en la ecuación 3.



(Ec. 3)

15

Un matraz de fondo redondo de 3 bocas, de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, un receptor Dean-Stark, al que se le acopla en la parte superior un condensador de reflujo, y medios para mantener una atmósfera de nitrógeno, se cargó con 220 gramos de orto-diclorobenceno, 80,00 gramos de dianhidrido de bisfenol A (BPADA, 0,1537 moles), 17,197 gramos de meta-fenilendiamina (mPD, 0,159 moles), y 1,283 gramos de anhídrido ftálico (PA, 0,011 moles). El número de moles de anhídrido ftálico fue igual a 3,454% en moles del número total de moles de restos de anhídrido (dos veces los moles de dianhidrido de bisfenol A más los moles de PA). Esta relación de monómeros y agente de terminación de la cadena proporciona una polieterimida con un Mw de alrededor de 45000 Daltons, con una polidispersidad cercana a 2,1, con 0,01% en moles de grupos terminales de anhídrido en exceso. El anhídrido ftálico es el compuesto terminador de la cadena.

20

25

La mezcla de reacción se agitó mecánicamente en una atmósfera de nitrógeno, y el matraz se calentó entonces con un baño externo mantenido a 150°C. Los monómeros se disolvieron y comenzaron a polimerizarse. El agua de la imidación se recogió en el receptor de Dean-Stark a medida que se desarrolló. El baño de aceite se mantuvo a 150°C durante 15 minutos, y entonces se calentó hasta 190°C (baño de aceite) durante 3 horas. La temperatura de la masa de reacción fue aproximadamente 180°C. La mezcla de reacción se dividió entonces por igual en dos matraces de fondo redondo de 3 bocas de 250 ml, equipados con un agitador mecánico, un receptor de Dean-Stark, al que se le acopló en la parte superior un condensador de reflujo, y medios para mantener una atmósfera de nitrógeno. Uno de los matraces se cargó con HEGCl seco sólido (0,21 g, 0,8 mmoles, 0,5% en moles con respecto a los moles de mPD empleada, ejemplo 91 comparativo). El otro matraz no se cargó con HEGCl (Ejemplo 90 comparativo). Las mezclas de reacción se calentaron con un baño de aceite ajustado a 190°C, y se agitaron; el tiempo cuando las reacciones alcanzaron 190°C se ajustó como tiempo cero. Las

35

muestras de cada matraz se analizaron mediante GPC para determinar el peso molecular del polímero a lo largo del tiempo. Los resultados se muestran en la tabla 14, y gráficamente en la figura 10.

Tabla 14

5

	Ej. C. 90 (sin HEGCl)	Ej. C. 91 (con HEGCl)
Tiempo at 180°C (hora)	Mw (g/mol)	Mw (g/mol)
0,75	38409	38942
1,75	38719	39164
2,83	40182	40521
3,92	40128	40934
5,42	41499	42795
7,42	41330	42906
9,59	41397	43548
11,6	42606	44000
15,35	43288	44243
20,1	43008	45251

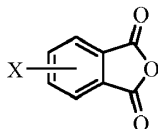
Se puede observar que el ejemplo con HEGCl logró el Mw deseado en 20 horas de calefacción, mientras que la reacción sin HEGCl no logró el Mw deseado. Ventajosamente, los resultados muestran que el uso de los catalizadores útiles para nuestra invención en procedimientos de desplazamiento del cloro también pueden ser útiles en procedimientos de policondensación.

10

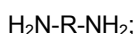
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una composición de bis(ftalimida), comprendiendo el procedimiento catalizar la imidación de un anhídrido ftálico sustituido y una diamina orgánica con un catalizador, en presencia de un disolvente, seleccionándose el catalizador de entre sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolío, y sus combinaciones;

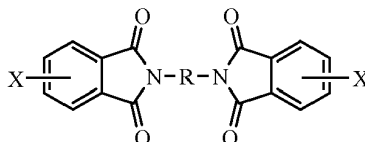
en el que el anhídrido ftálico sustituido presenta una fórmula



y la diamina orgánica presenta una fórmula



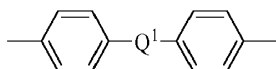
para proporcionar la composición de bis(ftalimida) que comprende un residuo del catalizador, y una bis(ftalimida) de la fórmula



en el que, en las fórmulas anteriores,

X se selecciona de entre flúor, cloro, bromo, yodo, nitro, y sus combinaciones, y

R se selecciona de entre un grupo hidrocarbonado aromático que presenta 6 a 27 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 derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalquileo que presenta 3 a 20 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, $-(C_6H_{10})_z-$, en el que z es un número entero de 1 a 4, un resto de hidrocarbilo aromático que presenta de 1 a 6 grupos aromáticos, y un grupo divalente de la fórmula



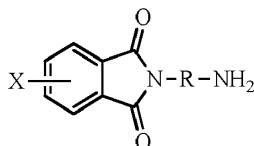
en el que Q^1 es un miembro seleccionado de entre el grupo de un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones;

en el que la conversión en la bis(ftalimida) se completa en un 99%, sobre la base de los moles del anhídrido ftálico sustituido, en menos de 6 horas, y

en el que la bis(ftalimida) comprende menos de o igual a 0,5 por ciento en moles de anhídrido ftálico sustituido residual, y menos de o igual a 2 por ciento en moles de monoamina, sobre la base de los moles totales del anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, y un reactante monofuncional, si se utiliza.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que están presentes 0,1 a 1% en moles del catalizador durante la reacción de imidación, sobre la base de los moles de la diamina orgánica.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que, si el catalizador reacciona en presencia del disolvente en aproximadamente 5 horas después de que se hagan reaccionar el anhídrido ftálico sustituido y la diamina, la composición de bis(ftalimida) comprende menos de 0,15 por ciento en moles de anhídrido ftálico sustituido residual, y menos de 1,0 por ciento en moles de monoamina de la fórmula

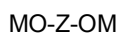


sobre la base de los moles totales del anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, y cualquier reactante monofuncional y ftalimida monofuncional si está presente, en el que X y R se definen como en la reivindicación 1.

4. Procedimiento para la fabricación de una composición de polieterimida, comprendiendo el procedimiento

formar una composición de bis(ftalimida) de acuerdo con el procedimiento según la reivindicación 1, y

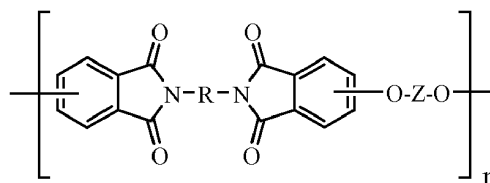
catalizar la polimerización de la bis(ftalimida) y una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxiaromático de la fórmula



en presencia del catalizador que cataliza la imidación del anhídrido ftálico sustituido y la diamina, para formar la composición de polieterimida que comprende

un residuo del catalizador y

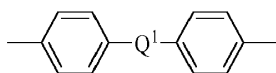
una polieterimida de la fórmula



en el que en las fórmulas anteriores,

X se selecciona de entre flúor, cloro, bromo, yodo, nitro, y sus combinaciones;

R se selecciona de entre un grupo hidrocarbonado aromático que presenta 6 a 27 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada que presenta 2 a 10 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalqueno que presenta 3 a 20 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, $-(\text{C}_6\text{H}_{10})_z$, en el que z es un número entero de 1 a 4, un resto de hidrocarbilo aromático que presenta de 1 a 6 grupos aromáticos, y un grupo divalente de la fórmula



en el que Q^1 se selecciona de entre $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}-$, $-\text{C}_y\text{H}_{2y}-$, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones;

M es un metal alcalino;

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, y sus combinaciones; y

n es un número entero superior a 1.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, que comprende además añadir un reactante monofuncional a una combinación del anhídrido ftálico sustituido y la diamina orgánica antes de añadir el catalizador, o añadir una ftalimida monofuncional a una combinación del anhídrido ftálico sustituido y la diamina orgánica antes de añadir el catalizador.

6. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el catalizador está presente en una cantidad comprendida entre 0,05 y 1% en moles, sobre la base de los moles de la diamina orgánica durante la imidación, y se añade un segundo catalizador antes de la polimerización, en el que el segundo catalizador se selecciona de entre sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolio, y sus combinaciones, y en el que el segundo catalizador es el mismo o diferente del catalizador para la imidación.

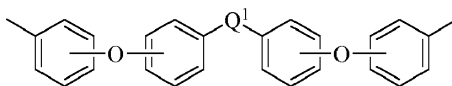
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que la composición de bis(ftalimida) y la composición de polieterimida se fabrican en el mismo recipiente.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que

X es cloro,

Z es 2,2-(4-fenilen)isopropilideno, y

5 R es m-fenileno, p-fenileno, diarilsulfona, o un grupo de la fórmula



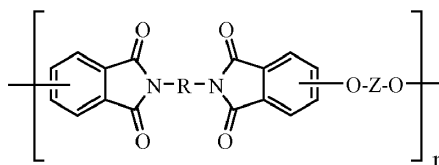
10 en el que Q¹ es un miembro seleccionado de entre el grupo de un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}, en el que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el que el catalizador es una sal de guanidinio, y la composición de polieterimida comprende menos de 1000 ppm del residuo del catalizador, sobre la base del peso de la polieterimida.

15

10. Composición de polieterimida que comprende

(i) una polieterimida de la fórmula



20

y

(ii) un residuo de un catalizador seleccionado de entre sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, sales de piridinio, sales de imidazolio, y sus combinaciones;

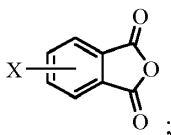
25

siendo la polieterimida un producto de reacción de polimerización catalizado de (1) una composición de bis(ftalimida) que comprende un producto de imidación catalizado de un anhídrido ftálico sustituido y una diamina orgánica, y (2) una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxiaromático, siendo el producto de imidación catalizado por el catalizador, comprendiendo la composición de bis(ftalimida) menos de o igual a 0,5 por ciento en moles de anhídrido ftálico sustituido residual y menos de o igual a 2 por ciento en moles de monoamina, sobre la base de los moles totales del anhídrido ftálico sustituido, la diamina orgánica, y un reactante monofuncional, si se utiliza;

30

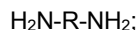
35 en la que

el anhídrido ftálico sustituido presenta una fórmula



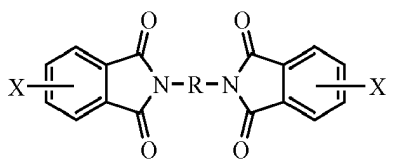
40

la diamina orgánica presenta una fórmula



45

la bis(ftalimida) presenta una fórmula



;

y la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático presenta una fórmula

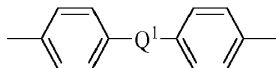
50

MO-Z-OM;

en la que en las fórmulas anteriores,

5 X se selecciona de entre flúor, cloro, bromo, yodo, nitro, y sus combinaciones;

10 R se selecciona de entre un grupo hidrocarbonado aromático que presenta 6 a 27 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 derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalquileo que presenta 3 a 20 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, $-(C_6H_{10})_z-$, en la que z es un número entero de 1 a 4, un resto de hidrocarbilo aromático que presenta de 1 a 6 grupos aromáticos, y un grupo divalente de la fórmula



15 en la que Q^1 se selecciona de entre $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}-$, en la que y es un número entero de 1 a 5, y sus combinaciones;

M es un metal alcalino;

20 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, y sus combinaciones; y

n es un número entero superior a 1.

25 11. Composición de polieterimida según la reivindicación 10, en la que la polimerización es catalizada por el mismo catalizador que cataliza la imidación.

30 12. Composición de polieterimida según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, en la que el catalizador es una sal de guanidinio, y un residuo de la sal de guanidinio está presente en una cantidad inferior a 2000 ppm, preferentemente inferior a 1000 ppm, sobre la base de las partes de la composición de polieterimida.

35 13. Composición de polieterimida según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que comprende además un aditivo seleccionado de entre catalizadores, modificadores del impacto, cargas, agentes reforzantes, antioxidantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores de la luz, absorbentes de luz ultravioleta (UV), agentes de extinción, plastificantes, lubricantes, agentes de liberación de molde, agentes antiestáticos, colorantes, agentes de soplado, retardantes de la llama, agentes antigoteo, estabilizadores de la radiación, y sus combinaciones.

14. Artículo que comprende la composición de polieterimida según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13.

40 15. Procedimiento de formación de un artículo, comprende conformar, extrudir, moldear por soplado, o moldear por inyección la composición de polieterimida según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13 para formar el artículo.

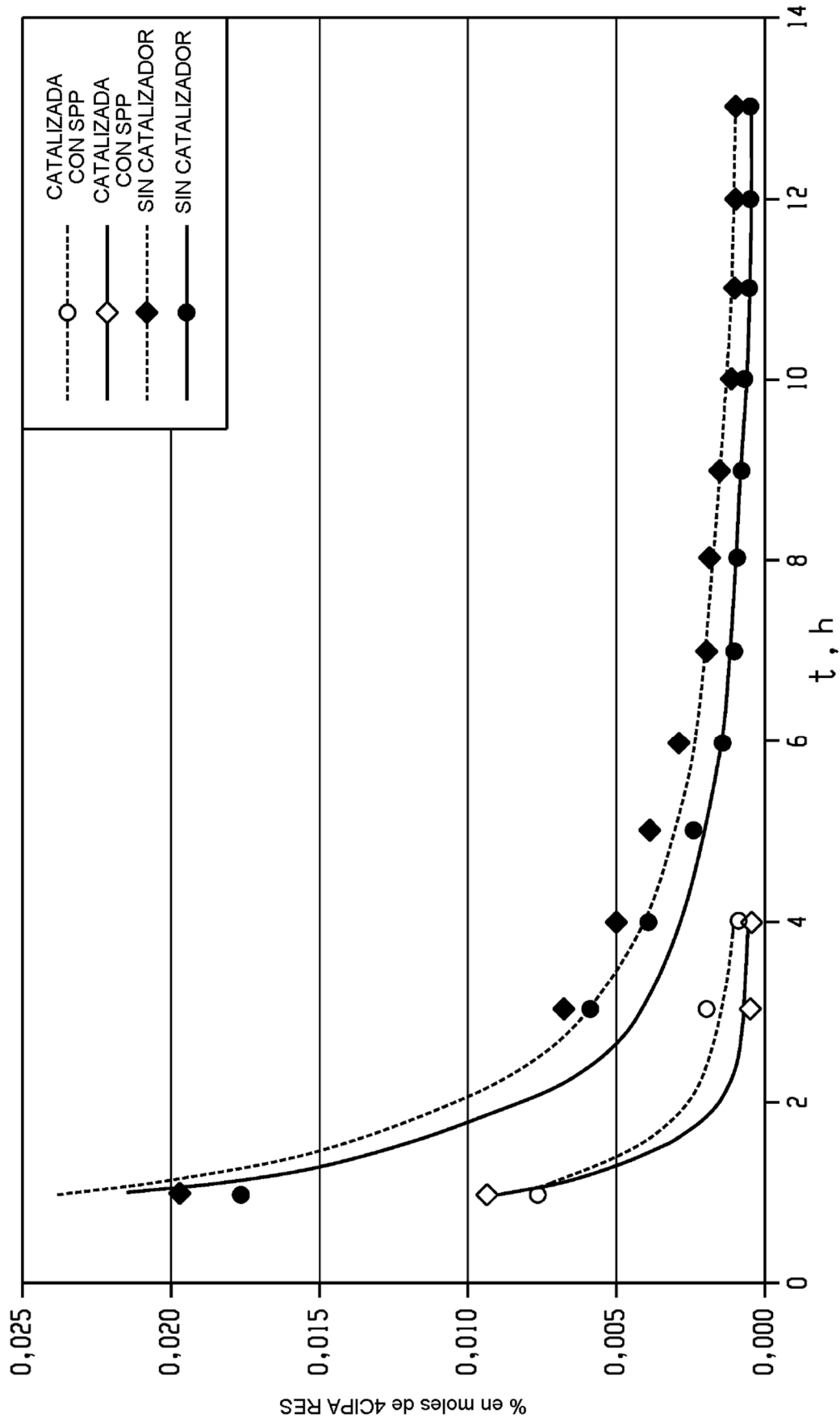


Fig. 1

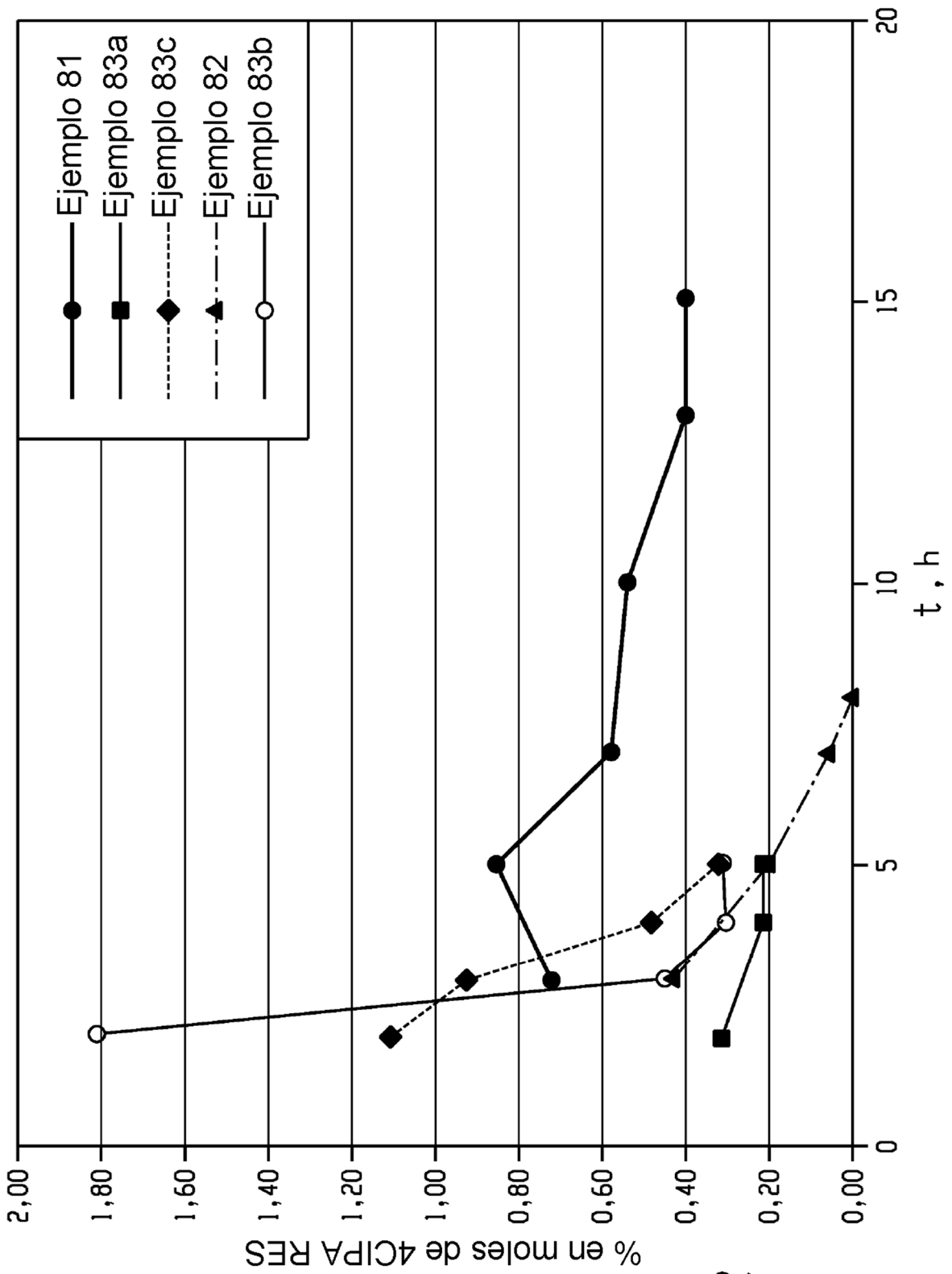


Fig. 2

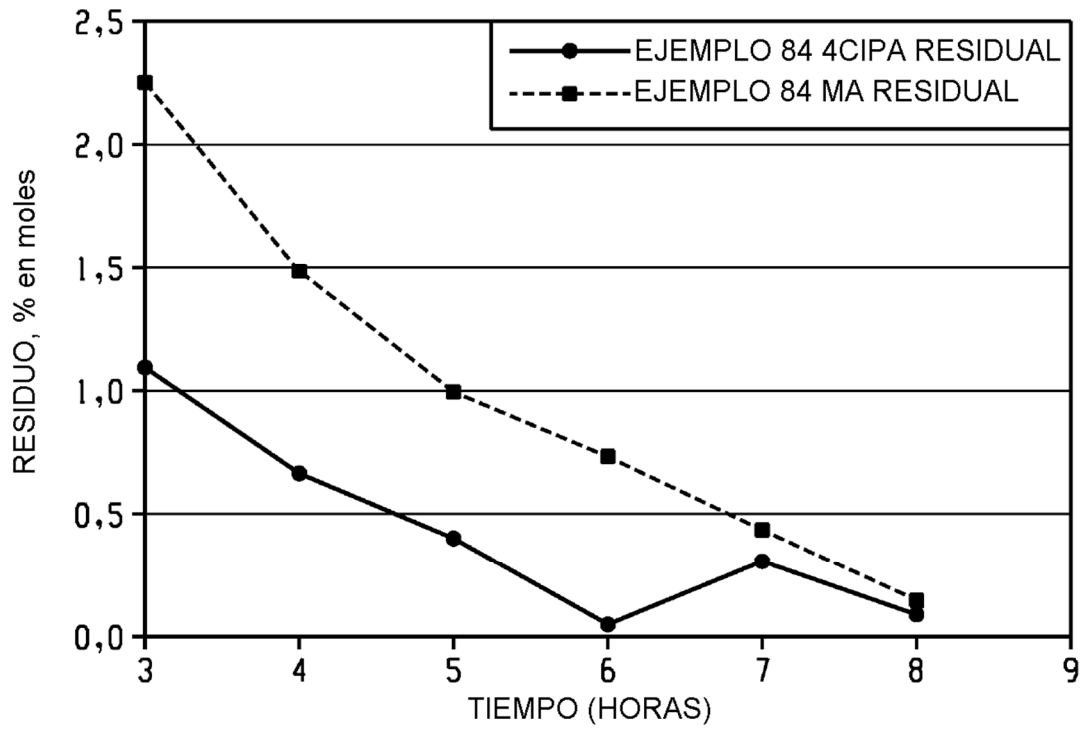


Fig. 3

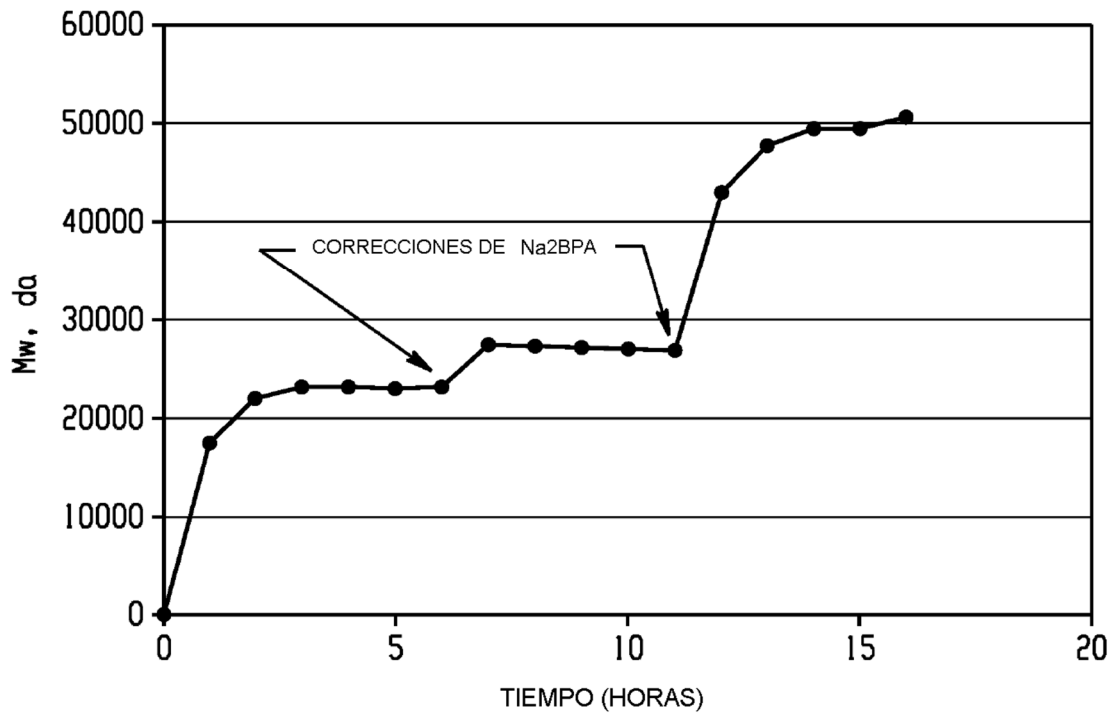


Fig. 4

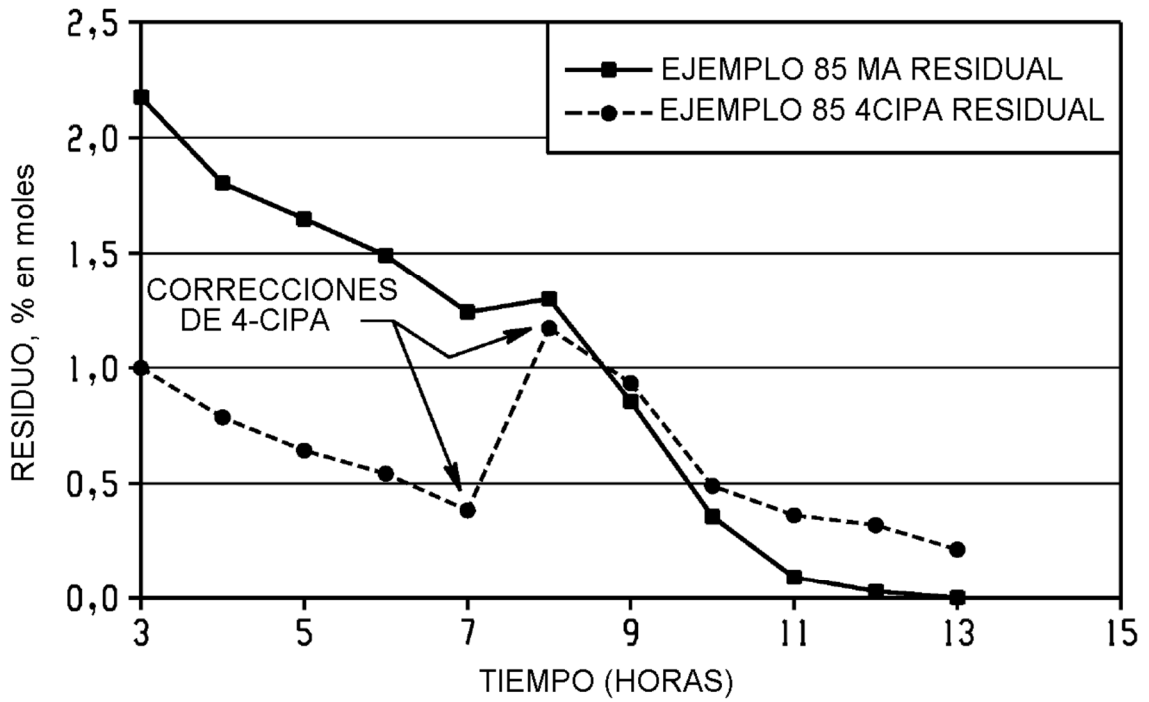


Fig. 5

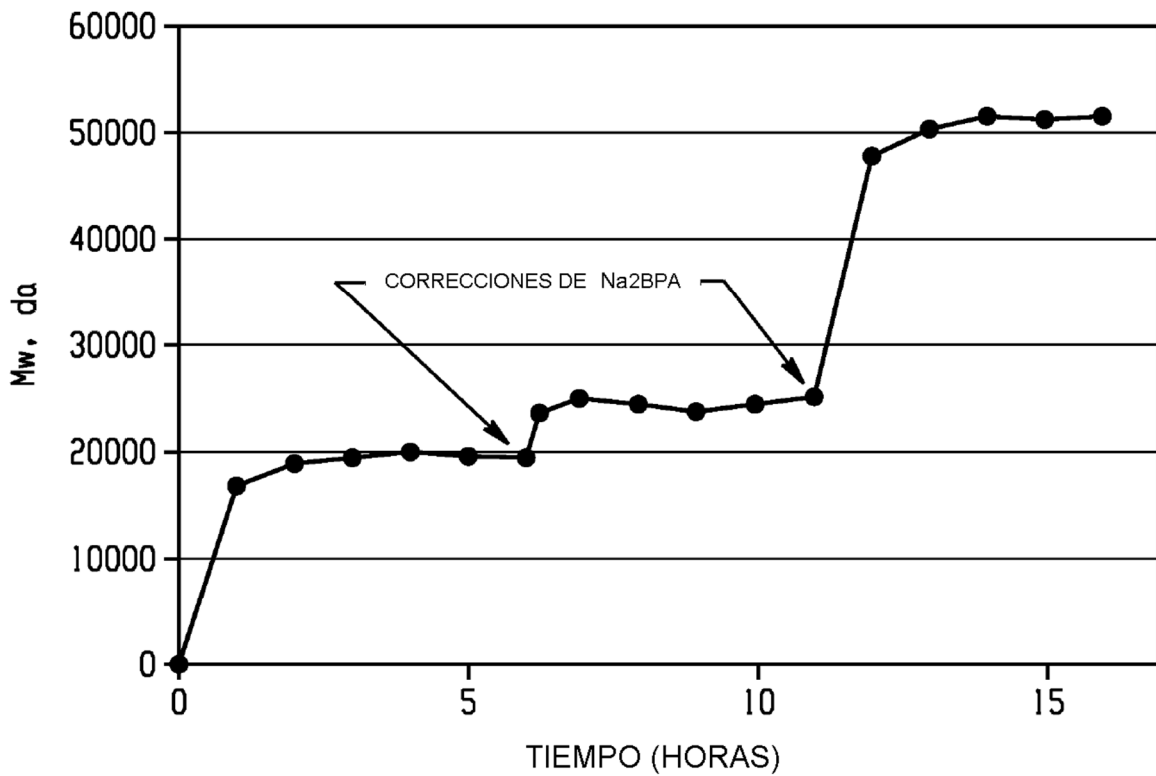


Fig. 6

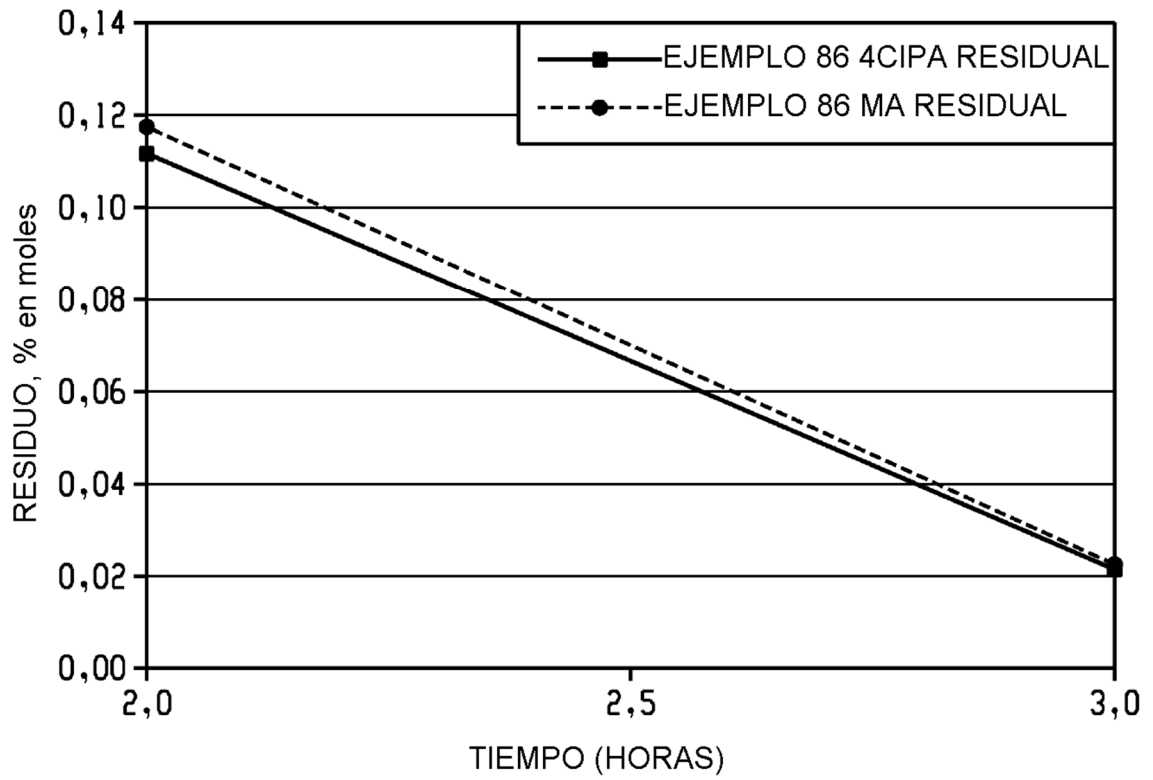


Fig. 7

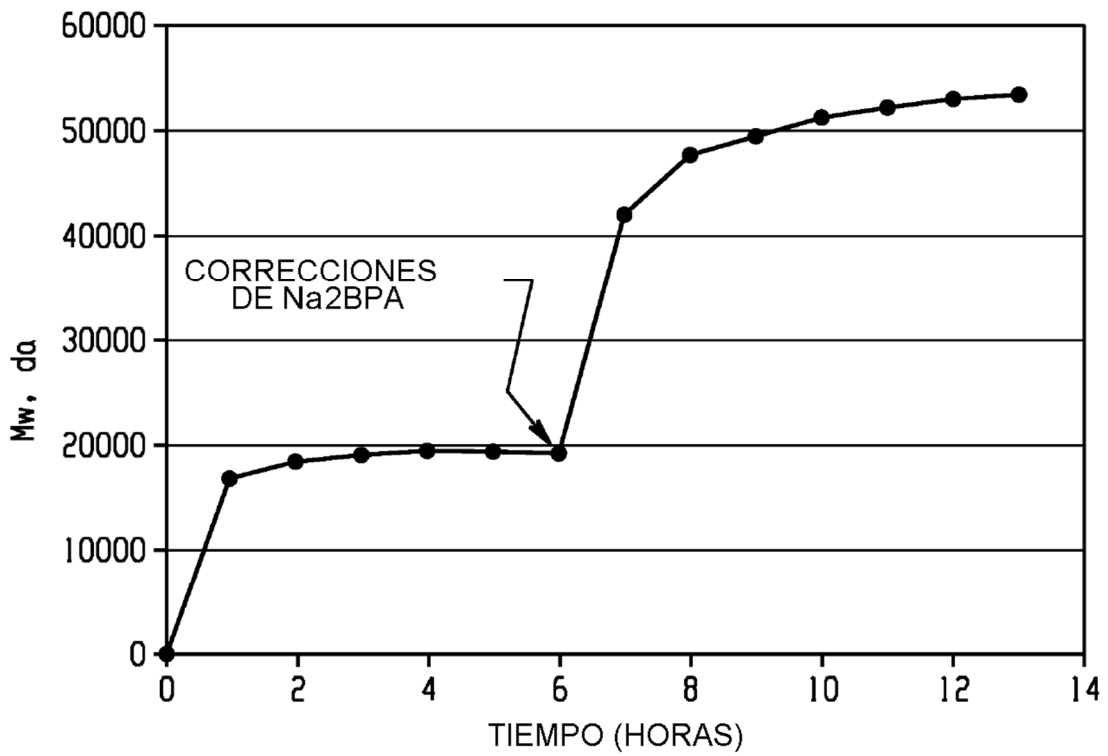


Fig. 8

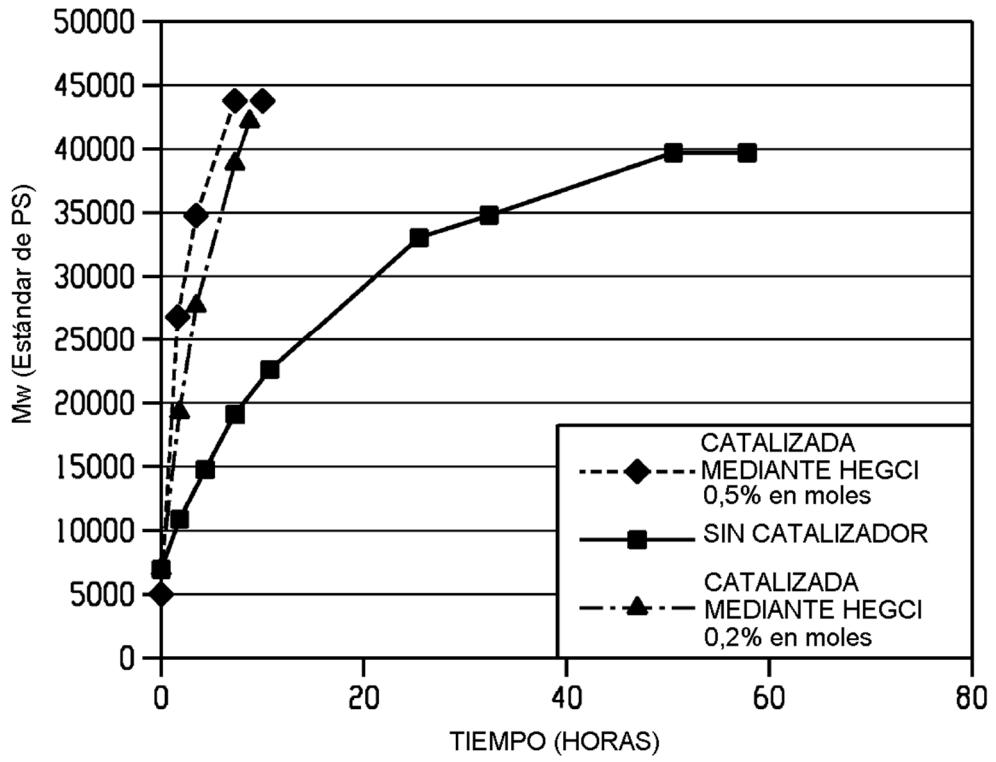


Fig. 9

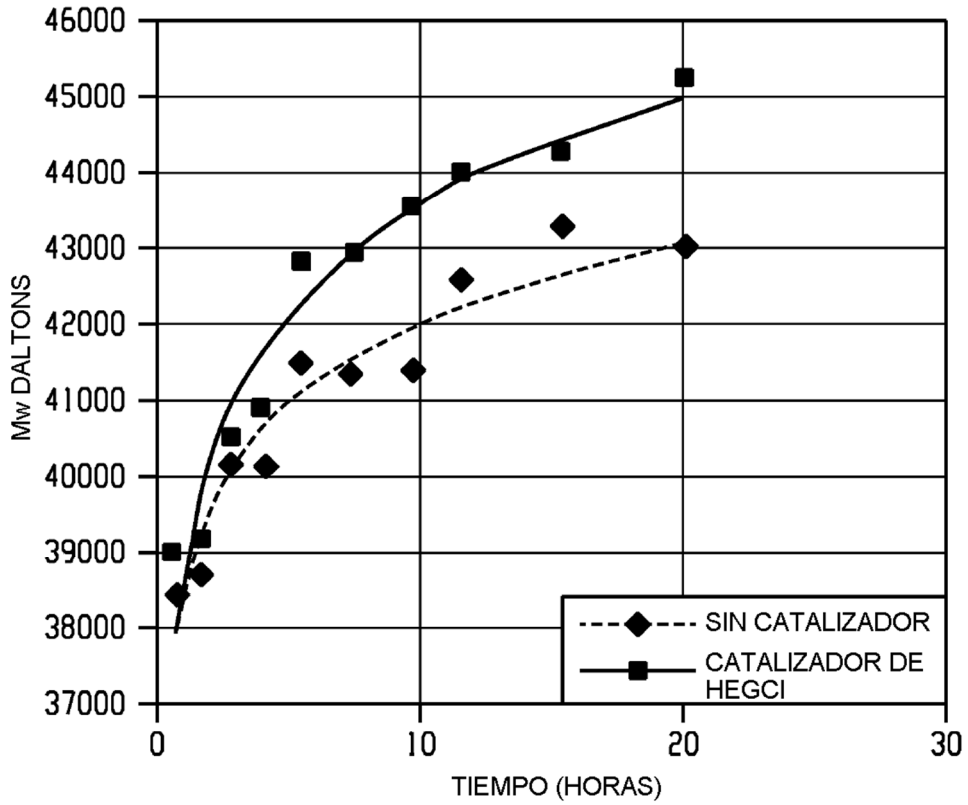


Fig. 10