

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 344**

51 Int. Cl.:

C08G 73/10 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2013 PCT/US2013/034262**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13148944**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2013 E 13770078 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 2831147**

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

30 Prioridad:

30.03.2012 EP 12382118

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

17.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ORDONEZ, JUAN JUSTINO RODRIGUEZ;
BERNABE, BEATRIZ PENALVER;
HEMMER, GREGORY L. y
ODLE, ROY RAY**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 686 344 T3

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

DESCRIPCIÓN

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

5 **Antecedentes de la invención**

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

10 Las polieterimidias ("PEI") son polímeros amorfos, transparentes, de buen comportamiento, que tienen una temperatura de transición vítrea ("Tg") de más de 180°C. Las PEI tienen además una resistencia, resistencia al calor y módulo elevados, y una amplia resistencia química, y de ese modo se usan ampliamente en aplicaciones tan diversas como automoción, telecomunicaciones, aeroespacial, eléctrica/electrónica, transporte, y sanidad.

15 Un procedimiento para la fabricación de polieterimidias es mediante polimerización de sales de metales alcalinos de compuestos dihidroxiaromáticos, tales como la sal disódica de bisfenol A (BPA·Na₂), con una bis(haloftalimida). El peso molecular de la polieterimida resultante se puede controlar de dos maneras. La primera es usar un exceso molar de la bis(haloftalimida) con respecto a la sal de metal alcalino del dihidroxicompuento aromático. La segunda es preparar el bis(anhídrido haloftálico) en presencia de un
20 compuesto monofuncional para formar un agente de encaperuzamiento del extremo, tal como anhídrido ftálico. El anhídrido ftálico reacciona con una porción de la diamina orgánica para formar una monohalo-bis(ftalimida). La monohalo-bis(ftalimida) sirve como un agente de encaperuzamiento del extremo en la etapa de polimerización mediante reacción con grupos terminales fenóxido en las cadenas poliméricas que crecen.

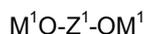
25 Sin embargo, estos enfoques pueden sufrir varios inconvenientes. El uso de bis(haloftalimida) en exceso conduce a niveles elevados de bis(haloftalimida) sin reaccionar residual, y a niveles elevados de grupos terminales de cloro tras terminar la polimerización. El uso de un agente reaccionante monofuncional, tal como anhídrido ftálico, puede producir un subproducto indeseable, una bis(ftalimida) que no tiene funcionalidad halo, que se forma mediante imidación del anhídrido ftálico con la diamina orgánica. La presencia de bis(haloftalimida)
30 residual, monohalo-bis(ftalimida) y bis(ftalimida), en la polieterimida, puede degradar las propiedades y/o comportamiento de las polieterimidias en algunas aplicaciones.

El documento US 2008/0319161 A1 describe un procedimiento para purificar un polímero, que comprende proporcionar una primera mezcla que comprende al menos un disolvente y al menos un material polimérico, diluir
35 la primera mezcla con veratrol para producir una segunda mezcla en la que el material polimérico se disuelve sustancialmente a una temperatura menor que 100°C, llevar a cabo al menos una etapa seleccionada de (i) poner en contacto la segunda mezcla con una disolución de lavado acuosa, y (ii) filtrar la segunda mezcla.

40 De este modo, sigue existiendo la necesidad en la técnica de procedimientos para controlar el peso molecular de polieterimidias, en particular procedimientos que permitan la fabricación de polímeros de mayor peso molecular que tengan menores niveles de residuos, incluyendo bis(haloftalimida) y bis(ftalimida) residuales. Sería además una ventaja si el procedimiento diese como resultado niveles reducidos de cloro residual y grupos terminales de cloro. Además, todavía sería una ventaja adicional si las propiedades, tales como el flujo en estado fundido, la resistencia al impacto, y similares, no se vieran afectadas de forma significativamente adversa en comparación
45 con polieterimidias de la técnica anterior.

Sumario de la invención

50 Se describe en la presente memoria una composición de polieterimida que comprende una polieterimida que comprende una combinación que se ha hecho reaccionar de (a) la combinación de sales de metales alcalinos que comprende una sal de metal alcalino de un dihidroxicompuento aromático que tiene la fórmula

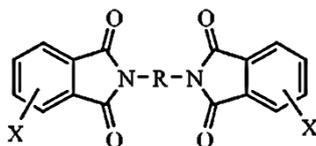


55 y

una sal de metal alcalino de un compuesto monohidroxiaromático que tiene la fórmula



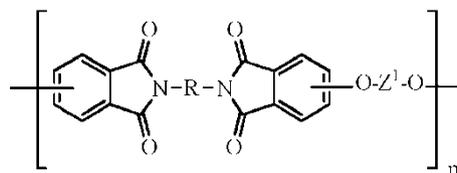
60 en las que M¹ y M² son cada uno independientemente un metal alcalino, y Z¹ y Z² son cada uno independientemente un resto hidrocarbilo monocíclico o policíclico de C₆₋₂₄ aromático, opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo de C₁₋₈, 1 a 8 átomos de halógeno, o una combinación de los mismos,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



5 en la que R se selecciona de 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, un resto hidrocarbilo aromático que tiene 1 a 6 grupos aromáticos, y un grupo divalente que tiene la fórmula

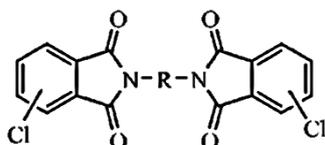


15 en la que Q¹ se selecciona de un enlace directo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}-, y un derivado halogenado del mismo, en el que y es 1 a 5, y -(C₆H₁₀)_z-, en el que z es un número entero de 1 a 4; y cada X se selecciona independientemente de fluoro, cloro, bromo, y yodo; y además en la que la polieterimida tiene un peso molecular medio en peso menor que 43.000 Daltons y comprende unidades estructurales que tienen la fórmula

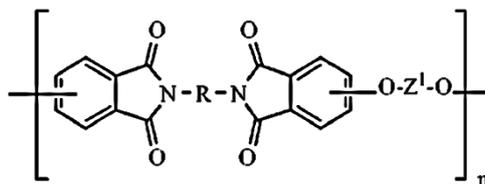


20 en la que n es mayor que 1, y cada R es igual o diferente, cada Z¹ es igual o diferente, y son como se definen anteriormente. Una muestra moldeada de la polieterimida puede tener una resistencia al impacto Izod sin entalla de menos de 25 ft-lbs/in, cuando se determina según ASTM D4812 a 23°C, y la polieterimida tiene un índice de fluidez mayor que 22 g/10 min., cuando se determina según ASTM D1238, a 337°C/6,6 kg.

25 También se describe en la presente memoria una composición de polieterimida que comprende una polieterimida que comprende una combinación que se ha hecho reaccionar de sales de metales alcalinos y una bis(cloroftalimida), (a) comprendiendo la combinación de sales de metales alcalinos una sal de metal alcalino de bisfenol A y una sal de metal alcalino de p-cumilfenol, en la que la sal de metal alcalino del p-cumilfenol está incluida en una cantidad mayor o igual a 5 por ciento en moles, basado en los moles totales de las sales de metales alcalinos; con (b) una bis(cloroftalimida) que tiene la fórmula



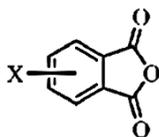
35 en la que R se selecciona de m-fenileno, p-fenileno, una diarilsulfona, y una combinación de los mismos; y en la que la polieterimida tiene un peso molecular medio en peso menor o igual a 43.000 Daltons y comprende unidades estructurales que tienen la fórmula



40 en la que n es mayor que 1, y R es como se define anteriormente, un contenido total de bis(haloftalimida) residual y bis(ftalimida) residual en la composición de polieterimida es menor que 0,05 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, un contenido total de bis(cloroftalimida) residual es menor que 600 ppm, basado en el peso total de la composición, y un contenido de cloruro es menor que 3000 ppm, basado en el peso total de la composición. En una forma de realización, una muestra moldeada de la polieterimida tiene una resistencia al impacto Izod sin entalla menor que 25 ft-lbs/in, cuando se determina según ASTM D4812 a 23°C, y

la polieterimida tiene un índice de fluidez menor que 18 g/10 min., cuando se determina según ASTM D1238, a 337°C/6,6 kg.

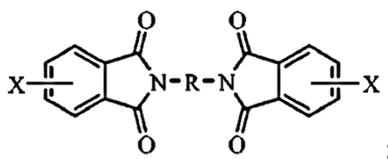
5 También se describe en la presente memoria un procedimiento para la fabricación de una polieterimida, comprendiendo el procedimiento (a) poner en contacto un anhídrido haloftálico que tiene la fórmula



10 con una diamina orgánica que tiene la fórmula

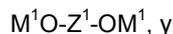


para formar una bis(haloftalimida) que tiene la fórmula



15 y

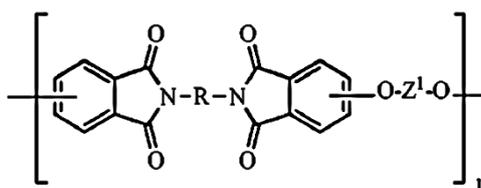
20 (b) poner en contacto la bis(haloftalimida) con una combinación de sales de metales alcalinos que comprende una sal de metal alcalino de un dihidroxicompuesto aromático que tiene la fórmula



25 una sal de metal alcalino de un compuesto monohidroxiaromático que tiene la fórmula



30 en la que la sal de metal alcalino del compuesto monohidroxiaromático está incluida en una cantidad mayor o igual a 5 por ciento en moles, basado en los moles totales de la sal de metal alcalino del dihidroxicompuesto aromático y la sal de metal alcalino del compuesto monohidroxiaromático, para formar la polieterimida que comprende unidades estructurales que comprenden la fórmula



35 en la que, en las fórmulas anteriores, n es mayor que 1, cada X se selecciona independientemente de fluro, cloro, bromo, y yodo, R se selecciona de un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 20 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 grupo cicloalquileo que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo divalente que



45 en la que Q¹ se selecciona de un enlace, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}-, y un derivado halogenado del mismo, en el que y es 1 a 5, y -(C₆H₁₀)_z-, en el que z es un número entero de 1 a 4, y un resto hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos; y M¹ y M² son cada uno independientemente un metal alcalino, y Z¹ y Z² son cada uno independientemente un resto monocíclico o policíclico 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. La polieterimida tiene un peso molecular medio en peso menor que 43.000 Daltons. En una forma de realización, un artículo moldeado de la polieterimida tiene una resistencia al impacto Izod sin entalla

50 menor que 25 ft-lbs/in, cuando se determina según ASTM D4812 a 23°C, y la polieterimida tiene un índice de

fluidez mayor que 22 g/10 min., cuando se determina según ASTM D1238, a 337°C/6,6 kg.

También se describen artículos que comprenden las polieterimidias anteriores.

5 Un procedimiento para formar los artículos anteriores comprende conformar, extruir, moldear, centrifugar, o termoformar la polieterimida anterior para formar los artículos, también se describe.

La invención se ilustra con mayor detalle mediante los dibujos, la descripción detallada, los ejemplos, y las reivindicaciones adjuntas.

10

Breve descripción de las figuras

La figura 1 representa la acumulación del peso molecular a lo largo del tiempo para una reacción llevada a cabo en presencia de 8% en moles de agente de encaperuzamiento del extremo (Ejemplo 21).

15

La figura 2 representa la acumulación de peso molecular a lo largo del tiempo para una reacción llevada a cabo en presencia de 5,5% en moles de agente de encaperuzamiento del extremo (Ejemplo 22).

20

La figura 1 representa la acumulación del peso molecular a lo largo del tiempo para una reacción llevada a cabo en presencia de 5% en moles de agente de encaperuzamiento del extremo (Ejemplo 23).

Descripción detallada de la invención

25

En el contexto de la presente invención se ha descubierto un procedimiento para la fabricación de polieterimidias de mayor peso molecular que tienen contenidos residuales reducidos, en particular menores niveles de bis(haloftalimida) y bis(ftalimida). También se pueden lograr menores niveles de cloro y grupos terminales de cloro. El procedimiento incluye polimerizar la bis(haloftalimida) y la sal metálica del dihidroxicompuento aromático en presencia de mayor o igual a 5% en moles de una sal metálica de un compuesto monohidroxiaromático. El procedimiento es eficiente y se adapta fácilmente a los procedimientos y equipo de fabricación actuales. Las polieterimidias obtenidas usando estos procedimientos tienen excelentes propiedades, incluyendo fluidez de la masa fundida y resistencia al impacto. En una característica particularmente ventajosa, las polieterimidias presentan un bajo depósito por segregación (del inglés, "plate-out") superficial durante la fabricación, como se describe con mayor detalle a continuación.

30

35

Además de 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 como modificados en todos los casos por la expresión "aproximadamente". 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 al mismo componente o propiedad son inclusivos del punto final, y combinables independientemente.

40

45

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

50

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

55

60

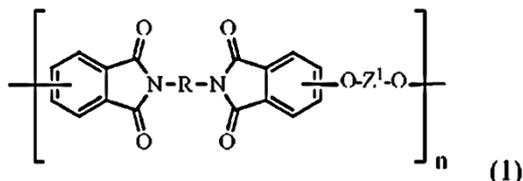
Los compuestos se describen usando nomenclatura estándar. Por ejemplo, se entiende que cualquier posición no sustituida con cualquier grupo indicado tiene su valencia llena mediante un enlace como se indica, o un átomo de hidrógeno. Un guión ("-") que no está entre dos letras o símbolos se usa para indicar 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 no saturados tanto de cadena lineal como ramificada de C₁₋₃₀, 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 para fenilo, tropona, indanilo, o naftilo.

65

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

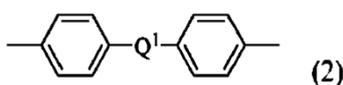
Las polieiterimididas tienen la fórmula (1)

5



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

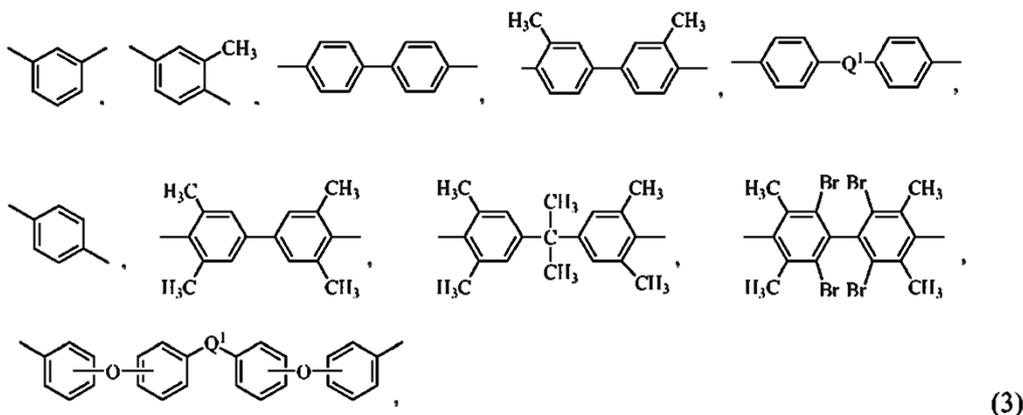
10 El grupo R en la fórmula (1) es un grupo hidrocarbonado aromático de C₆₋₂₇ o un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de C₂₋₁₀ lineal o ramificado o un derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalquileo de C₃₋₂₀ o un derivado halogenado del mismo, un resto hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos, o un grupo divalente de fórmula (2)



15

en la que Q¹ es un enlace sencillo, -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 perfluoroalquileo, -(C₆H₁₀)_z-, en el que z es un número entero de 1 a 4. En una forma de realización, R es un grupo divalente de fórmulas (3)

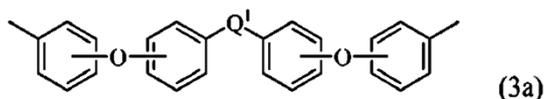
20



en las que Q¹ es -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}, en el que y es un número entero de 1 a 5, o un derivado halogenado del mismo, incluyendo grupos perfluoroalquileo, o -(C₆H₁₀)_z-, en el que z es un número entero de 1 a 4. En algunas formas de realización, R es un resto aromático de diéter que tiene cuatro grupos fenileno en los que Q es un enlace directo, -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, o -(C₆H₁₀)_z-, en el que z es un número entero de 1 a 4. En algunas formas de realización, R es m-fenileno, p-fenileno, o una 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 arilénico divalente, por ejemplo un éter arilénico de la fórmula

25

30

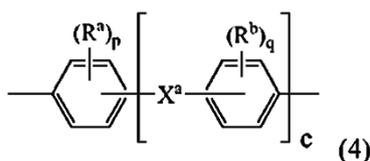


en la que Q¹ se selecciona de un enlace directo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}, y un derivado halogenado del mismo, en el que y es un número entero de 1 a 5, y -(C₆H₁₀)_z-, en el que z es un número entero de 1 a 4. En una forma de realización, Q¹ en la fórmula (3a) es -O-.

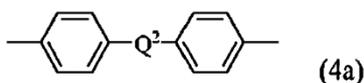
35

El grupo Z¹ 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 opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo de C₁₋₈, 1 a 8 átomos de halógeno, o una combinación de los mismos, con la condición de que no se exceda la valencia de Z. Los grupos Z¹ ejemplares incluyen grupos de fórmula (4):

40



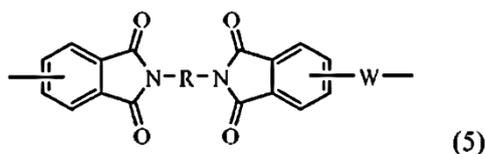
5 en la que R^a y R^b son cada uno independientemente un átomo de halógeno o un grupo hidrocarbonado monovalente; p y q son cada uno independientemente números enteros de 0 a 4; c es cero a 4; y X^a es un grupo formador de puentes, que conecta los dos grupos aromáticos hidroxisustituídos, en la que el grupo formador de puentes y el sustituyente hidroxí de cada grupo arileno de C_6 están dispuestos en orto, meta, o para (específicamente para) entre sí en el grupo arileno de C_6 . El grupo formador de puentes X^a puede ser un enlace sencillo, -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -C(O)-, o un grupo formador de puentes orgánico de C_{1-18} . El grupo formador de puentes orgánico de C_{1-18} puede ser cíclico o acíclico, aromático o no aromático, y puede comprender además heteroátomos tales como halógenos, oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio, o fósforo. El grupo orgánico de C_{1-18} se puede disponer de manera que los grupos arileno de C_6 conectados a él estén conectados cada uno a un carbono alquilidénico común, o a diferentes carbonos del grupo formador de puentes orgánico de C_{1-18} . Un ejemplo específico de un grupo Z es un grupo divalente de fórmula (4a)



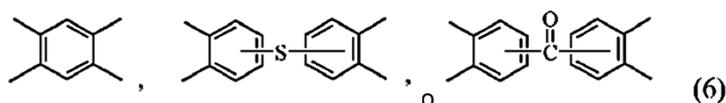
15 en la que Q^2 es -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}-, en el que y es un número entero de 1 a 5, y derivados halogenados del mismo, incluyendo grupos perfluoroalquileo. En una forma de realización específica, Q^2 es 2,2-isopropilideno.

20 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 fórmulas (3) en las que Q^1 es -C_yH_{2y}-, en el que y es un número entero de 1 a 5, o un derivado halogenado del mismo, y Z es un grupo de fórmula (4a). En una forma de realización específica, R es m-fenileno, p-arileno, difenilsulfona, o una combinación de los mismos, y Z^1 es 2,2-(4-fenileno)isopropilideno. Un ejemplo de sulfona de polieterimida comprende unidades estructurales de fórmula (1) en la que al menos 50 por ciento en moles de los grupos R tienen la fórmula (2), en la que Q^2 es -SO₂- y los restantes grupos R son independientemente p-fenileno o m-fenileno o una combinación que comprende al menos uno de los anteriores; y Z^1 es 2,2-(4-fenileno)isopropilideno.

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

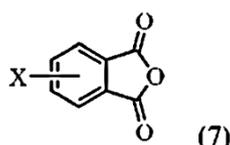


35 en la que R es como se describe en la fórmula (1), y W es un enlazador de fórmulas (6).

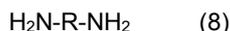


40 Estas unidades de imida estructurales adicionales pueden estar presentes en cantidades que oscilan de 0 a 10% en moles del número total de unidades, específicamente 0 a 5% en moles, más específicamente 0 a 2% en moles. En una forma de realización, no hay unidades de imida adicionales en las polieterimidas.

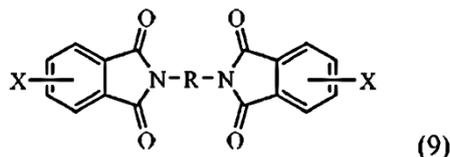
45 Las polieterimidas se preparan mediante el procedimiento denominado "de halodesplazamiento" o "de desplazamiento del cloro". En este procedimiento, un anhídrido haloftálico de fórmula (7)



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



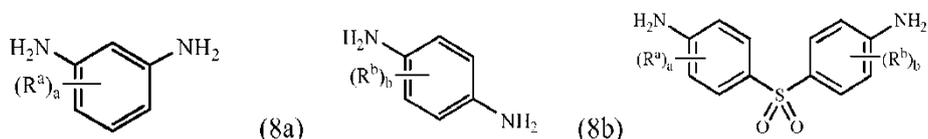
en la que R es como se describe en la fórmula (1), para formar una bis(haloftalmida) de fórmula (9)



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

Los ejemplos ilustrativos de compuestos amínicos de fórmula (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, sulfuro de bis(3-aminopropilo), 1,4-ciclohexanodiamina, bis-(4-aminociclohexil)metano, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, m-xililendiamina, p-xililendiamina, 2-metil-4,6-dietil-1,3-fenilendiamina, 5-metil-4,6-dietil-1,3-fenilendiamina, bencidina, 3,3'-dimetilbencidina, 3,3'-dimetoxibencidina, 1,5-diaminonaftaleno, bis(4-aminofenil)metano, bis(2-cloro-4-amino-3,5-dietilfenil)metano, bis(4-aminofenil)propano, 2,4-bis(b-amino-t-butil)tolueno, bis(p-b-amino-t-butilfenil) éter, bis(p-b-metil-o-aminofenil)benceno, bis(p-b-metil-o-aminopentil)benceno, 1,3-diamino-4-isopropilbenceno, éter bis(4-aminofenílico) y 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxano. Se pueden usar mezclas de estas aminas. Los 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.

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



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, la diamina (8) se selecciona de meta-fenilendiamina, para-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenilsulfona, y una combinación de las mismas.

La condensación de anhídrido haloftálico (7) y diamina (8) (imidación) se puede realizar en ausencia o presencia de un catalizador. Los catalizadores de transferencia de fase ejemplares para la imidación incluyen fenilfosfinato de sodio (SPP), ácido acético, ácido benzoico, ácido ftálico, o derivados sustituidos de los mismos. En una forma de realización, como catalizador de imidación se usa fenilfosfinato de sodio. Si se usa, el catalizador está presente en una cantidad eficaz para acelerar la reacción, por ejemplo 0,1-0,3 por ciento en peso (% en peso) basado en el peso de la diamina.

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

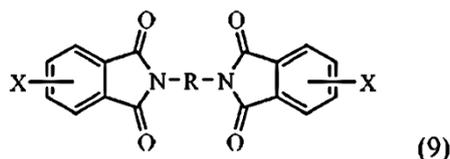
Las bis(haloftalmidas) (9) se preparan generalmente a al menos 110°C , específicamente 150° a 275°C , más específicamente 175 a 225°C . A temperaturas por debajo de 110°C , las velocidades de reacción pueden ser demasiado lentas para una operación económica. Se pueden usar presiones atmosféricas o superatmosféricas, por ejemplo hasta 5 atmósferas, para facilitar el uso de temperaturas elevadas sin provocar que el disolvente se pierda por evaporación.

El disolvente, la diamina (8) y el anhídrido haloftálico (7) se pueden combinar en cantidades de manera que el

contenido total de sólidos durante la reacción para formar bis(haloftalmida) (8) no exceda 25 por ciento en peso, o 17% en peso. El "contenido total de sólidos" expresa la proporción de los agentes reaccionantes como un porcentaje del peso total, incluyendo líquidos presentes en la reacción en un momento dado.

- 5 Se usa una relación molar de anhídrido haloftálico (7) a diamina (8) de 1,98:1 a 2,04:1, específicamente 2:1. Aunque se puedan emplear otras relaciones, puede ser deseable un ligero exceso de anhídrido o de diamina. Se mantiene un balance estequiométrico apropiado entre el anhídrido haloftálico (7) y la diamina (8) para prevenir subproductos indeseables que puedan limitar el peso molecular del polímero, y/o dar como resultado polímeros con grupos terminales amínicos. En consecuencia, en una forma de realización, la imidación transcurre
 10 añadiendo diamina (8) a una mezcla de anhídrido haloftálico (7) y disolvente, para formar una mezcla de reacción que tiene una relación molar inicial buscada de anhídrido haloftálico a diamina; calentando la mezcla de reacción hasta una temperatura de al menos 100°C (opcionalmente en presencia de un catalizador de imidación); analizando la relación molar de la mezcla de reacción calentada, para determinar la relación molar inicial real de anhídrido haloftálico (7) a diamina (8); y, si es necesario, añadiendo anhídrido haloftálico (7) o
 15 diamina (8) a la mezcla de reacción analizada, para ajustar la relación molar de anhídrido haloftálico (7) a diamina (8) a 2,01 a 2,3.

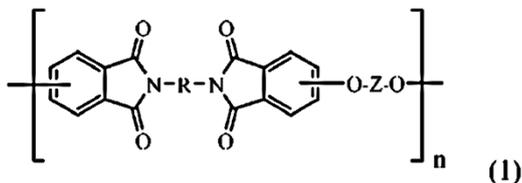
Tras la imidación, la bis(haloftalmida) (8) se polimeriza mediante reacción con una sal de metal alcalino de un dihidroxicompuento aromático, para proporcionar la polieterimida (1). En particular, el grupo halógeno X de bis(haloftalmida) (9)
 20



se desplaza por reacción con una sal de metal alcalino de un dihidroxicompuento aromático de fórmula (10)
 25

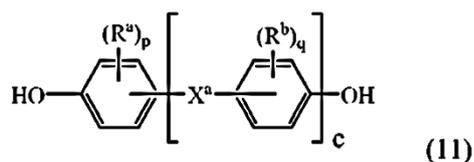


en la que M¹ es un metal alcalino y Z¹ es como se describe en la fórmula (1), para proporcionar la polieterimida de fórmula (1)
 30



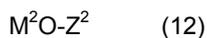
en la que n, R, y Z¹ son como se definen anteriormente.

- 35 El metal alcalino M¹ puede ser, cada uno independientemente, cualquier metal alcalino, por ejemplo litio, sodio, potasio, y cesio, y puede ser el mismo que M². 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 específicos son potasio o sodio. En algunas formas de realización, M¹ es sodio. La sal de metal alcalino (10) se puede obtener mediante reacción del metal con un dihidroxicompuento aromático de fórmula (4),
 40 específicamente un dihidroxicompuento 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 bisfenólico de fórmula (11):



45 en la que R^a, R^b, y X^a son como se describen en la fórmula (3). En una forma de realización específica, se puede usar el dihidroxicompuento que corresponde a las fórmulas (4a). Se puede usar el compuesto 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano ("bisfenol A" o "BPA").

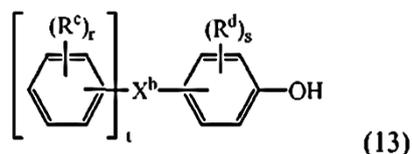
50 La polimerización se realiza en presencia de una sal de metal alcalino de un compuesto monohidroxiaromático de fórmula (12)



5 en la que M^2 es un metal alcalino y Z^2 es un compuesto monohidroxiaromático. Se ha encontrado en el contexto de la presente invención que cuando la cantidad de la sal monohidroxiaromática (12) es mayor o igual a 5 por ciento en moles, basado en los moles totales de las sales de metales alcalinos (10) y (12), se puede obtener una polieterimida que tiene un peso molecular medio en peso desde más de 200 hasta menos de 43.000 Daltons, como se describe a continuación.

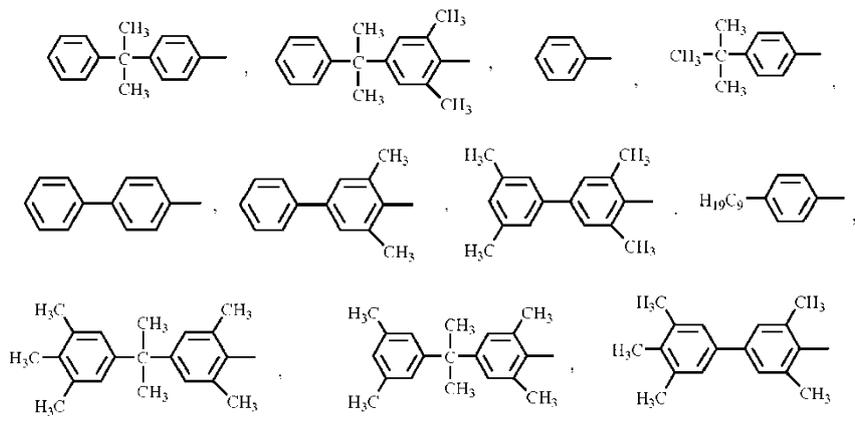
10 Además, como se describe con mayor detalle a continuación, las polieterimida pueden tener bajos contenidos residuales y buenas propiedades físicas. La cantidad de sal monohidroxiaromática (12) también puede ser mayor o igual a 6 a 15 por ciento en moles, o mayor o igual a 6 a 10 por ciento en moles, basado en los moles totales de las sales de metales alcalinos (10) y (12). Por ejemplo, la cantidad de sal monohidroxiaromática (12) puede ser mayor o igual a 5 por ciento en moles hasta 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, o 7 por ciento en moles.

15 El metal alcalino M^2 puede ser cualquier metal alcalino, por ejemplo litio, sodio, potasio, y cesio, y es generalmente el mismo que el metal alcalino M^1 . De este modo, la sal de metal alcalino (12) se selecciona de sales de litio, sales de sodio, sales de potasio, sales de cesio, y una combinación de las mismas. Los metales específicos son potasio o sodio. En algunas formas de realización, M^2 es sodio. La sal de metal alcalino (12) se puede obtener mediante reacción del metal M^2 con un monohidroxicompuento monocíclico o policíclico de C_{6-24} aromático opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo de C_{1-8} , 1 a 8 átomos de halógeno, o una combinación de los mismos, por ejemplo un compuesto monohidroxiaromático de fórmula (13):



25 en la que R^c y R^d son cada uno independientemente un átomo de halógeno o un grupo hidrocarbonado monovalente; r y s son cada uno independientemente números enteros de 0 a 4; c es cero a 4; t es 0 o 1; cuando t es cero, X^b es hidrógeno o un grupo alquilo de C_{1-18} ; y cuando t es 1, X^b es un enlace sencillo, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-C(O)-$, o un grupo formador de puentes orgánico de C_{1-18} . El grupo formador de puentes orgánico de C_{1-18} puede ser cíclico o acíclico, aromático o no aromático, y puede comprender además heteroátomos tales como halógenos, oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio, o fósforo. El grupo formador de puentes orgánico de C_{1-18} se puede colocar de manera que los grupos arileno de C_6 conectados a él estén conectados cada uno a un carbono alquilidénico común, o a diferentes carbonos del grupo formador de puentes orgánico de C_{1-18} . En algunas formas de realización, t es cero y X^b es hidrógeno o un grupo alquilo de C_{4-12} , o t es uno y X^b es un enlace sencillo o un grupo alquilo de C_{1-9} .

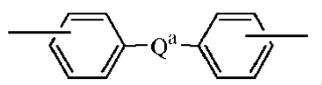
35 En una forma de realización, Z^2 es un grupo de fórmulas



45 y una combinación de las mismas.

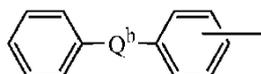
En algunas formas de realización, Z^1 y Z^2 son cada uno independientemente un resto hidrocarbilo policíclico de C_{12-24} opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo de C_{1-8} . En algunas formas de realización, M^1 y M^2 son cada uno sodio. Por ejemplo, en algunas formas de realización, Z^1 es un grupo divalente que tiene la fórmula

50

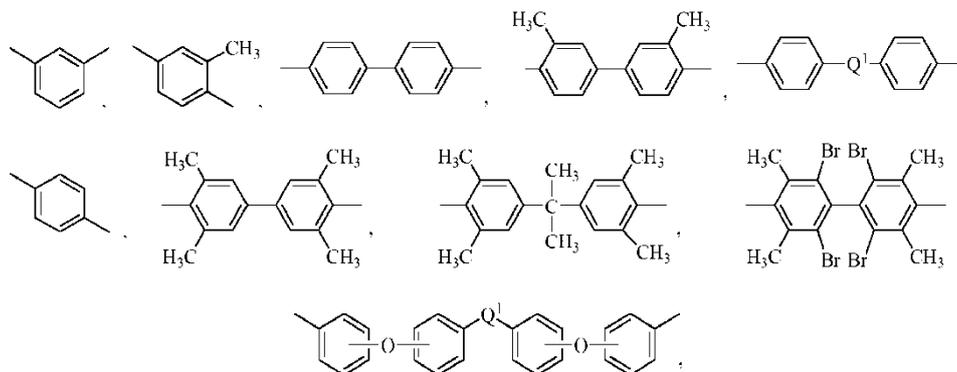


y

5 Z^2 es un grupo monovalente que tiene la fórmula



10 en las que Q^a y Q^b se seleccionan cada uno independientemente 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, -(C₆H₁₀)_z-, en el que z es un número entero de 1 a 4; y un derivado halogenado de los mismos; y R se selecciona de un grupo divalente que tiene la fórmula



15

20 y una combinación de las mismas, en la que Q se selecciona de un enlace sencillo, -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, y -(C₆H₁₀)_z-, en el que z es un número entero de 1 a 4.

25 La polimerización mediante reacción de bis(haloftalimida) (9) con una combinación de sales de metales alcalinos (10) y (12) puede ser en presencia o ausencia de un catalizador de transferencia de fase que es sustancialmente estable en las condiciones de reacción usadas, en particular la temperatura. Los ejemplos de catalizadores de transferencia de fase para la polimerización incluyen sales de hexaalquilguanidinio y de α,ω -bis(pentaalquilguanidinio)alcano. Ambos tipos de sales se pueden denominar en la presente memoria como "sales de guanidinio".

30 La polimerización se realiza generalmente en presencia de un disolvente relativamente no polar, preferentemente con un punto de ebullición por encima de 100°C, específicamente por encima de 150°C, por ejemplo o-diclorobenceno, diclorotolueno, 1,2,4-triclorobenceno, difenilsulfona, un monoalcoxibenceno tal como anisol, veratrol, éter difenilico, o fenetol. Se pueden mencionar particularmente orto-diclorobenceno y anisol. Alternativamente, se puede usar un disolvente aprótico polar, cuyos ejemplos ilustrativos incluyen dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), dimetilsulfóxido (DMSO), y N-metilpirrolidiona (NMP).

40 La polimerización se puede realizar 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 el disolvente se pierda por evaporación.

45 En una forma de realización, la combinación de sales de metales alcalinos (10) y (12) se añade al disolvente orgánico, y el agua se elimina de la mezcla, por ejemplo como su azeótropo. Entonces se añade la bis(haloftalimida) (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 del reactor se envía a una columna de destilación en la que el agua se recoge 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 de agua.

50

La relación molar de la bis(haloftalimida) (9) a la sal de metal alcalino (10) puede ser 1,0:0,9 a 0,9:1,0. Un contenido de sólidos de la bis(haloftalimida) (9) en la polimerización puede ser 15 a 25% en peso, basado en el peso total de la mezcla de polimerización.

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

10 En particular, las polieterimidias tienen un peso molecular medio en peso (Mw) dentro de los intervalos descritos anteriormente, en particular 43.000 Daltons, o menos de 40.000, o menos de 35.000, o menos de 32.000 Daltons. Mw se puede medir mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). En una forma de realización, la polieterimida tiene un peso molecular medio en peso de más de 500 Daltons a menos de 43.000 Daltons. En otras formas de realización, la polieterimida tiene un peso molecular medio en peso de más de 500 Daltons, o más de 1.000 Daltons, o más de 2.000 Daltons, o más de 5.000 Daltons, o más de 10.000 Daltons, hasta un peso molecular medio en peso que es menor que 43.000 Daltons, 42.000 Daltons, 41.000 Daltons, 40.000 Daltons, 39.000 Daltons, 38.000 Daltons, 37.000 Daltons, 36.000 Daltons, 35.000 Daltons, 34.000 Daltons, 33.000 Daltons, 32.000 Daltons, 31.000 Daltons, 30.000 Daltons, 29.000 Daltons, 28.000 Daltons, 27.000 Daltons, 26.000 Daltons, 25.000 Daltons, 24.000 Daltons, 23.000 Daltons, 22.00 Daltons, 21.000 Daltons, o 20.000 Daltons. Se contemplan específicamente todas las combinaciones que comprenden lo anterior, por ejemplo 1.000 a menos de 43.000 Daltons, o 1.000 a 40.000 Daltons, o 2.000 menos de 43.000 Daltons, o 2.000 a 40.000 Daltons. En algunas formas de realización, el Mw puede ser 5.000 o 10.000 hasta menos de 43.000 Daltons.

25 Las polieterimidias tienen además un índice de fluidez de más de 22 gramos por 10 minutos (g/10 min.), según se mide por la American Society for Testing Materials (ASTM) D 1238 a 337°C, usando un peso de 6,7 kilogramos (kg). Por ejemplo, el índice de fluidez puede ser 22 a 60 g/10 min., cuando se determina según ASTM D1238, a 337°C/6,6 kg. En otras formas de realización, nuestras polieterimidias tienen un índice de fluidez de más de 22 g/10 min. según se mide mediante ASTM D 1238 a 337°C, usando un peso de 6,7 kilogramos (kg), hasta 1500 g/10 min., 1400 g/10 min., 1300 g/10 min., 1200 g/10 min., 1100 g/10 min., 1000 g/10 min., 900 g/10 min., 800 g/10 min., 700 g/10 min., 600 g/10 min., 500 g/10 min., 400 g/10 min., 300 g/10 min., 200 g/10 min., o 100 g/10 min., 50 g/10 min.

35 Las polieterimidias también tienen buena resistencia al impacto, en particular una resistencia al impacto Izod sin entalla de menos de 25 ft-lbs/in, cuando se determina según ASTM D4812 a 23°C. En otras formas de realización, las polieterimidias tienen una resistencia al impacto Izod sin entalla cuando se determina según ASTM D4812 a 23°C de más de 0 a menos de 25 ft-lbs/in, menos o igual a 24 ft-lbs/in, menos o igual a 23 ft-lbs/in, menos o igual a 22 ft-lbs/in, menos o igual a 21 ft-lbs/in, menos o igual a 20 ft-lbs/in, menos o igual a 19 ft-lbs/in, menos o igual a 18 ft-lbs/in, menos o igual a 17 ft-lbs/in, menos o igual a 16 ft-lbs/in, menos o igual a 15 ft-lbs/in, menos o igual a 14 ft-lbs/in, menos o igual a 13 ft-lbs/in, menos o igual a 12 ft-lbs/in, menos o igual a 11 ft-lbs/in, menos o igual a 10 ft-lbs/in, menos o igual a 9 ft-lbs/in, menos o igual a 8 ft-lbs/in, menos o igual a 7 ft-lbs/in, o menos o igual a 6 ft-lbs/in. En otras formas de realización, las polieterimidias tienen una resistencia al impacto Izod sin entalla cuando se determina según ASTM D4812 at 23°C de más de 5 a menos de 25 ft-lbs/in, menos o igual a 24 ft-lbs/in, menos o igual a 23 ft-lbs/in, menos o igual a 22 ft-lbs/in, menos o igual a 21 ft-lbs/in, menos o igual a 20 ft-lbs/in, menos o igual a 19 ft-lbs/in, menos o igual a 18 ft-lbs/in, menos o igual a 17 ft-lbs/in, menos o igual a 16 ft-lbs/in, menos o igual a 15 ft-lbs/in, menos o igual a 14 ft-lbs/in, menos o igual a 13 ft-lbs/in, menos o igual a 12 ft-lbs/in, menos o igual a 11 ft-lbs/in, menos o igual a 10 ft-lbs/in, menos o igual a 9 ft-lbs/in, menos o igual a 8 ft-lbs/in, menos o igual a 7 ft-lbs/in, o menos o igual a 6 ft-lbs/in.

50 Las poliimidias también pueden 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, y en particular una polieterimida, tiene una temperatura de transición vítrea de 240 a 350°C.

55 En una característica inesperada adicional, las polieterimidias tienen niveles reducidos de residuos, en particular bis(haloftalimida) residual y bis(ftalimida) residual. La presencia de tales residuos puede reducir la Tg de la polieterimida, reducir la resistencia al impacto, reducir el flujo, y afectar de forma adversa a otras propiedades de las polieterimidias, tales como acromaticidad, o reducir el brillo de un artículo hecho de la polieterimida.

60 De este modo, las polieterimidias pueden tener un contenido total de bis(haloftalimida) residual y bis(ftalimida) residual de menos de 0,05% en peso, menos de 0,04% en peso, menos de 0,03% en peso, menos de 0,02% en peso, o menos de 0,01% en peso, basado en el peso total de la polieterimida.

65 Además, o como alternativa, las polieterimidias pueden tener un contenido total de bis(haloftalimida) residual de menos de 600 partes por millón en peso (ppm), menos de 500 ppm, menos de 400 ppm, o menos de 300 ppm, basado en el peso total de la polieterimida.

Además, o como alternativa, las polieterimidias pueden tener un contenido de cloruro de menos de 3000 ppm, menos de 2500 ppm, menos de 2000 ppm, o menos de 1000 ppm, basado en el peso total de la composición.

5 Además, o como alternativa, las polieterimidias pueden tener de 0,5 a 4 por ciento en peso de un sustituyente de compuesto monohidroxiaromático, es decir, un resto del compuesto monohidroxiaromático, basado en el peso total de la polieterimida. El sustituyente forma el grupo terminal de las polieterimidias.

10 En una ventaja adicional, las polieterimidias tienen un bajo depósito por segregación superficial durante el moldeo, lo que da como resultado una fabricación más eficiente y mejoras en artículos hechos de las polieterimidias. Sin estar atados por la teoría, mayores niveles de residuos dan como resultado un fenómeno indeseable denominado "depósito por segregación superficial" durante el moldeo. En el depósito por segregación superficial, los compuestos de bajo peso molecular migran fuera de la polieterimida y se depositan sobre la superficie del molde durante el moldeo. Tales depósitos se deben limpiar del molde, interrumpiendo el procedimiento de fabricación. Los depósitos también dañan el aspecto de la superficie del artículo moldeado. El depósito por segregación superficial es especialmente indeseable cuando se desean superficies lisas, brillantes, por ejemplo cuando la superficie se va a metalizar para formar un acabado especular liso.

20 De este modo, en una forma de realización, la polieterimida tiene un peso de depósito por segregación superficial de menos de 1,1 mg, cuando se determina usando 200 inyecciones ("shots") de un molde a 100°F (37,8°C) que tiene las dimensiones 5 x 6 x 0,16 pulgadas (12,7 x 15,2 x 0,4 cm). Alternativamente, o además, la polieterimida puede tener un peso de depósito por segregación superficial de menos de 1,1 mg, cuando se determina usando 200 inyecciones de un Dynatup a 350°F (177°C) que tiene las dimensiones de 4 pulgadas (101,6 mm) de diámetro y 0,125 pulgadas (3,175 mm) de grosor.

25 Las polieterimidias se pueden formular para proporcionar una amplia variedad de composiciones de polieterimida para la fabricación de artículos. Las composiciones de polieterimida pueden comprender además opcionalmente una carga, incluyendo una carga reforzante, una carga en partículas, una nanocarga, o una combinación de las mismas. La carga puede ser una carga reforzante, por ejemplo una carga plana, con forma de placa, y/o fibrosa. Típicamente, la carga plana, con forma de placa, tiene una longitud y anchura al menos diez veces mayor que su grosor, en la que el grosor es de 1 a 1000 micrómetros. Los ejemplos de cargas reforzantes 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 superficialmente; carbonato de calcio, incluyendo creta, caliza, mármol, y carbonatos de calcio sintéticos, precipitados, generalmente en forma de partículas molidas; 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 el polímero de la matriz polimérica; mica; y feldeespato.

40 Las cargas reforzantes ejemplares también incluyen cargas fibrosas tales como cargas inorgánicas cortas, cargas fibrosas minerales naturales, fibras de un solo cristal, fibras de vidrio, fibras cerámicas, y cargas fibrosas reforzantes orgánicas. Las fibras inorgánicas cortas incluyen vidrio de borosilicato, fibras de carbono, y las derivadas de mezclas que comprenden al menos uno de silicatos de aluminio, óxidos de aluminio, óxidos de magnesio, y sulfato de calcio hemihidratado. Las fibras de un solo cristal o "triquitos" incluyen carburo de silicio, alúmina, carburo de boro, hierro, níquel, y fibras de un solo cristal de cobre. También se pueden usar fibras de vidrio, incluyendo fibras de vidrio tales como vidrios y cuarzos E, ECR, S, y NE, y similares.

45 Tales cargas reforzantes se pueden proporcionar en formas de fibras de un solo filamento o de múltiples filamentos, y se pueden usar solas o en combinación con otros tipos de fibra, a través de, por ejemplo, construcciones de cotrenzado o de núcleo/vaina, de lado a lado, de tipo naranja, o de matriz y de fibrillas, o mediante otros procedimientos conocidos por el experto en la materia de la fabricación de fibras. Las estructuras cotejadas típicas incluyen fibra de vidrio-fibra de carbono, fibra de carbono-fibra de poliimida aromática (aramida), y fibra de poliimida aromática-fibra de vidrio. Las cargas fibrosas se pueden suministrar en forma de, por ejemplo, mechas, refuerzos fibrosos tejidos, tales como tejidos de 0-90 grados, refuerzos fibrosos no tejidos, tales como fieltro de hebra continua, fieltro de hebra cortada, tejidos, papeles y fieltros y refuerzos tejidos tridimensionalmente, preformas y trenzas.

50 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, tales como fibra de vidrio, en forma de hebras cortadas de 3 milímetros a 15 milímetros de longitud. En artículos moldeados a partir de estas composiciones, por otro lado, se encontrarán típicamente longitudes más cortas debido a que, durante la composición, se puede producir una fragmentación considerable. Se pueden usar combinaciones de cargas fibrosas rígidas con cargas planas, semejantes a placas, por ejemplo para reducir la urdimbre de un artículo moldeado.

65 En algunas aplicaciones, puede ser deseable tratar la superficie de la carga con un agente de acoplamiento químico, para mejorar la adhesión a un polímero termoplástico en la composición. Los ejemplos de agentes de acoplamiento útiles son alcoxisilanos y alcoxircirconatos. Son especialmente útiles los alcoxisilanos amino, epoxi,

amida, o tiofuncionales. Se prefieren revestimientos de la fibra con estabilidad térmica elevada, para prevenir la descomposición del revestimiento, lo que podría dar como resultado la espumación o penetración de gas durante el procesamiento a las temperaturas de fusión elevadas requeridas para formar las composiciones en partes moldeadas.

5 La cantidad de carga reforzante usada en la composición de polieterimida puede variar ampliamente, y es aquella cantidad eficaz para proporcionar las propiedades físicas y resistencia a la llama deseadas. En algunos casos, la carga 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 basada en el peso total de la composición. En una forma de realización, la carga reforzante no está o no está sustancialmente presente.

15 La composición de polieterimida puede comprender opcionalmente uno o más tipos adicionales de cargas en partículas. Las cargas en partículas ejemplares incluyen sílice, tales como sílice pirolizada y sílice cristalina; nitruro de boro y silicato de boro; alúmina, y óxido de magnesio (o magnesia); esferas de silicato; polvo de salida de humos; cenoesferas; aluminosilicato (armoesferas); arena de sílice natural; cuarzo; cuarcita; perlita; tripoli; tierra de diatomeas; sílice sintética; y una combinación de las mismas. Todas las cargas anteriores se pueden tratar superficialmente con silanos para mejorar la adhesión y dispersión con el polímero de la matriz polimérica. Cuando está presente, la cantidad de carga en partículas adicional en la composición de polieterimida puede variar ampliamente, y es aquella cantidad eficaz para proporcionar las propiedades físicas 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 basada en el peso total de la composición. Como alternativa, en algunas formas de realización, nuestras composiciones no contienen cantidades apreciables de cargas, y en algunas situaciones 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 en partículas 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 basada en el peso total de la composición.

30 Se pueden añadir nanocargas para una variedad de fines, y se caracterizan por tener una dimensión promedio más larga de 0,5 a 100 nanómetros. Las nanocargas pueden derivar de cualquiera de los materiales anteriores para cargas reforzantes o en partículas, por ejemplo nanocargas que comprenden alúmina de bohemita (sintética), carbonato de calcio, material cerámico, negro de humo, nanotubos de carbono, fibras de carbono, celulosa, arcilla activada, arcilla natural (de mina, refinada, y tratada), arcilla sintética, organoarcillas, fibras naturales, oro, grafitos, caolines, hidróxido de magnesio, mica, arcilla montmorillonita, poliorganosilsesquioxanos (POSS), sílice, plata, talco, organotitanatos, titania, wollastonita, óxido de cinc, organocirconatos, y zirconia. Se puede usar una combinación de los anteriores. En algunos casos, la nanocarga está presente en una cantidad de 0,1 a 50% en peso, específicamente 1 a 30% en peso, más específicamente 1 a 20% en peso, cada una basada en el peso total de la composición. Como alternativa, en algunas formas de realización, nuestras composiciones no contienen cantidades apreciables de nanocargas, y en algunas situaciones 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 nanocarga está presente en una cantidad de 0% en peso hasta una cantidad que es menor o igual a 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, basada cada una en el peso total de la composición.

50 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 de forma significativamente adversa las propiedades deseadas de la composición. Los aditivos ejemplares incluyen catalizadores, modificadores del impacto, cargas, antioxidantes, estabilizantes térmicos, estabilizantes de la luz, aditivos que absorben la luz ultravioleta (UV), inactivadores ("quenchers"), plastificantes, lubricantes, agentes de liberación del molde, agentes antiestáticos, aditivos de efectos visuales tales como colorantes, pigmentos, y aditivos de efectos de luz, pirorretardantes, agentes antigoteo, y estabilizantes de la radiación. Se pueden usar combinaciones de aditivos, por ejemplo una combinación de un estabilizante frente al calor, un agente de liberación del molde, y opcionalmente un estabilizante de la luz ultravioleta. En general, los aditivos se usan en las cantidades que generalmente se sabe que son 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, basado en el peso total de la composición. Como alternativa, en algunas formas de realización, nuestras composiciones no contienen cantidades apreciables de aditivos, y en algunas situaciones 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 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, basada en el peso total de la composición. En otra forma de realización, en las composiciones no hay cantidad apreciable de ningún aditivo distinto de un estabilizante

térmico, 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 cantidad detectable de ningún aditivo distinto de un estabilizante térmico, un agente de liberación del molde, y opcionalmente un estabilizante de la luz ultravioleta.

- 5 Los antioxidantes adecuados pueden ser compuestos tales como fosfitos, fosfonitos, y fenoles impedidos, o mezclas de los mismos. Los estabilizantes que contienen fósforo, que incluyen fosfitos de triarilo y fosfonatos de arilo, son aditivos útiles. También se pueden destacar 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 IRGAFOS 168 y difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol, disponible comercialmente de Dover Chemical Co. como DOVERPHOS S-9228.

- 15 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 diestearil pentaeritritol, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), difosfito de diisododecil pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)-pentaeritritol, difosfito de diisododeciloxi pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4,6-tris(terc-butilfenil)pentaeritritol, trifosfito de tristearil sorbitol, 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"-nitrilo[tris(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito de trietilo], (3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito de 2-etilhexilo, y 5-butil-5-etil-2-(2,4,6-tri-terc-butilfenoxi)-1,3,2-dioxafosfirano.

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

- 30 También se pueden usar fenoles impedidos como antioxidantes, por ejemplo monofenoles alquilados, y bisfenoles o polifenoles alquilados. Los ejemplos de monofenoles alquilados incluyen 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol; 2-terc-butil-4,6-dimetilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-isobutilfenol; 2,6-diciclopentil-4-metilfenol; 2-(alfa-metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol; 2,6-dioctadecil-4-metilfenol; 2,4,6-triciclohexilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol; nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo 2,6-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 alquilidibisfenoles ejemplares incluyen 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(alfa-metilciclohexil)-fenol], 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenedis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenedis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenbis[6-(alfa-metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis[6-(alfa,alfa-dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenbis-(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilenbis(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)butirato de etilenglicol], bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)diciclopentadieno, tereftalato de bis[2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenilo], 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano, y mezclas de los mismos.

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

- 55 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 pentaeritritol, 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 a 0,05 a 10% en peso, basado en el peso total de la composición, específicamente 0,1 a 5% en peso. Los agentes de liberación del molde preferidos tendrán peso molecular elevado, típicamente mayor que 300, para prevenir la pérdida del agente de liberación desde la mezcla polimérica fundida durante el procesamiento de la masa fundida.

- 65 En particular, se puede añadir una poliolefina opcional para modificar las características de resistencia química y las características de liberación del molde de la composición. Se pueden usar homopolímeros tales como

- polietileno, polipropileno, polibuteno, ya sea separadamente o en combinación. El polietileno se puede añadir como polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), o polietileno ramificado. Las poliolefinas también se pueden usar en forma copolimérica con compuestos que contienen radicales de ácido carbónico, tales como ácido maleico o ácido cítrico, o sus anhídridos, compuestos ácidos que contienen radicales de ácido acrílico tales como éster de ácido acrílico, y similares, así como combinaciones que comprenden al menos uno de los anteriores. Cuando está presente, la poliolefina, en particular HDPET, se usa en una cantidad de más de 0 a 10% en peso, específicamente 0,1 a 8% en peso, más específicamente de 0,5 a 5% en peso, todas basadas en el peso total de la composición.
- En algunas formas de realización, las composiciones de polieterimida pueden incluir además al menos un polímero adicional. Los ejemplos de tales polímeros adicionales incluyen, y no se limitan a, PPSU (polifenilensulfona), polieterimidias, PSU (polisulfona), PPET (polifenilenoéter), PFA (perfluoroalcoxicano), MFA (copolímero de TFE tetrafluoroetileno y PFVE éter vinílico perfluorado), FEP (polímeros fluorados de etileno-propileno), PPS (poli(sulfuro de fenileno)), PTFE (politetrafluoroetileno), PA (poliamida), PBI (polibencimidazol) y PAI (poli(amida-imida)), poli(etersulfona), poli(arilsulfona), polifenilenos, polibenzoxazoles, polibenzotiazoles, así como mezclas y copolímeros de los mismos. 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, más específicamente de 0,5 a 10% en peso, todas basadas en el peso total de la composición. En una forma de realización, en la composición no hay ningún otro polímero distinto de la polieterimida como se describe en la presente memoria.
- También pueden estar presentes opcionalmente colorantes tales como aditivos pigmentarios y/o tintes. Los pigmentos útiles pueden incluir, por ejemplo, pigmentos inorgánicos tales como óxidos metálicos y óxidos metálicos mixtos, tales como óxido de cinc, dióxido de titanio, óxidos de hierro, o similares; sulfuros tales como sulfuros de cinc, o similares; aluminatos; sulfosilicatos, sulfatos, cromatos, o similares de sodio; negros de humo; ferritas de cinc; azul ultramarino; pigmentos orgánicos tales como azos, diazos, quinacridonas, perilenos, ácidos naftalenotetracarboxílicos, 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, basado en el peso total de la composición. En algunos casos, cuando se desea un impacto mejorado, los pigmentos tales como dióxido de titanio tendrán un tamaño medio de partículas de menos de 5 micrómetros.
- Las composiciones de polieterimida también pueden incluir opcionalmente un fluoropolímero en una cantidad eficaz para proporcionar propiedades antigoteo u otras propiedades beneficiosas a la composición polimérica. En un caso, el fluoropolímero está presente en una cantidad de 0,01 a 5,0% en peso de la composición. En las patentes US n° 3.671.487, n° 3.723.373, y n° 3.383.092, por ejemplo, se exponen ejemplos de fluoropolímeros adecuados y procedimientos para obtener tales fluoropolímeros. Los fluoropolímeros adecuados incluyen homopolímeros y copolímeros que comprenden unidades estructurales derivadas de uno o más monómeros alfa-olefínicos fluorados, por ejemplo $CF_2=CF_2$, $CHF=CF_2$, $CH_2=CF_2$ y $CH_2=CHF$, y fluoropropilenos tales como, por ejemplo, $CF_3CF=CF_2$, $CF_3CF=CHF$, $CF_3CH=CF_2$, $CF_3CH=CH_2$, $CF_3CF=CHF$, $CHF_2CH=CHF$ y $CF_3CF=CH_2$.
- También se pueden usar copolímeros que comprenden unidades estructurales derivadas de dos o más monómeros alfa-olefínicos fluorados, por ejemplo poli(tetrafluoroetileno-hexafluoroetileno), así como copolímeros que comprenden unidades estructurales derivadas de uno o más monómeros fluorados y uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados no fluorados que son copolimerizables con los monómeros fluorados, tales como copolímeros de poli(tetrafluoroetileno-etileno-propileno). Los monómeros monoetilénicamente insaturados no fluorados adecuados incluyen, por ejemplo, monómeros alfa-olefínicos tales como etileno, propileno, buteno, monómeros de acrilato, tales como metacrilato de metilo, acrilato de butilo, y similares, prefiriéndose el homopolímero de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE).
- El fluoropolímero se puede premezclar de alguna manera con un polímero tal como un policarbonato aromático o polímero de poliimida. Por ejemplo, una dispersión acuosa de fluoropolímero y un polímero de policarbonato se puede precipitar por vapor para formar un concentrado de fluoropolímero para uso como un aditivo inhibidor del goteo en composiciones de polímeros termoplásticos, como se describe, por ejemplo, en la patente US n° 5.521.230. Como alternativa, el fluoropolímero se puede encapsular.
- 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 halógeno. "Libre de halógeno" se define por tener un contenido de halógeno (cantidad total de flúor, bromo, cloro y yodo) menor o igual a 1000 partes en peso de halógeno (ppm) por peso de la composición total. La cantidad de halógeno se puede determinar mediante análisis químico normal, tal como absorción atómica.

Las composiciones de polieterimida se pueden preparar mezclando los ingredientes en condiciones para la formación de una mezcla íntima. Tales condiciones incluyen a menudo mezclar en estado fundido, en extrusoras de tipo de un solo tornillo o de dos tornillos, bol mezclador, o dispositivos de mezclamiento similares que pueden aplicar un cizallamiento a los componentes. A menudo se prefieren extrusoras de doble tornillo, debido a su capacidad de mezclamiento más intensa y capacidad de autolimpieza, con respecto a las extrusoras de un solo tornillo. A menudo es ventajoso aplicar vacío a la mezcla a través de al menos un puerto de ventilación en la extrusora, para eliminar impurezas volátiles en la composición. A menudo es ventajoso secar los polímeros de PET y poliimida antes de la fusión. El procesamiento de la masa fundida se realiza a menudo a 290 a 340°C, para evitar la degradación excesiva del polímero, mientras que todavía permite una fusión suficiente para obtener una mezcla polimérica íntima libre de cualesquiera componentes no asociados. La mezcla polimérica también se puede filtrar en estado fundido usando un filtro de vela o de malla de 40 a 100 micrómetros, para eliminar motas negras u otros contaminantes heterogéneos indeseables.

En un procedimiento ejemplar, los diversos componentes se colocan en un aparato de composición mediante extrusión, para producir una hebra continua, que se enfría y después se corta en peletes. En otro procedimiento, los componentes se mezclan mediante amasado en seco, y después se hacen fluir en 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 por transferencia. Preferentemente, todos los componentes se liberan de tanta agua como sea posible. Además, la formación de la composición se lleva a cabo para asegurar que el tiempo de residencia en la máquina sea corto; la temperatura se controle cuidadosamente; se utilice el calor de fricción; y se obtenga una mezcla íntima entre los componentes.

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

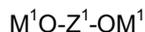
Las composiciones de polieterimida se pueden formar en artículos mediante cualquier número de procedimientos, por ejemplo conformado, espumado, extrusión (incluyendo extrusión de perfiles), termoconformado, hilado, o moldeo, incluyendo moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo asistido por gas, moldeo de espuma estructural, y moldeo por soplado. En una forma de realización, un procedimiento para 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 y de lámina, por ejemplo colada en estado fundido, extrusión de película soplada y calandrado. Para formar películas o láminas de múltiples capas compuestas, se pueden usar procedimientos de coextrusión y de laminación. Cuando se hilan en fibras, las fibras se pueden tejer o enmarañar para proporcionar un tejido, por ejemplo una tela tejida o un fieltro.

Debido a que las composiciones de polieterimida tienen una combinación de propiedades útiles, son útiles en muchas aplicaciones. La excelente fluidez de la masa fundida es especialmente útil para la fabricación de artículos moldeados que tienen un grosor de 1 a 5 milímetros. De este modo, en algunas formas de realización, un artículo comprende la composición de polieterimida. Los ejemplos de aplicaciones para los artículos incluyen: servicio alimentario, médico, iluminación, lentes, gafas de visión, ventanas, cerramientos, pantallas de seguridad, y similares. El elevado índice de fluidez permite que la composición se moldee en partes intrincadas con formas complejas y/o secciones delgadas y duraciones prolongadas de la fluidez. Los ejemplos de otros 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. Las composiciones de polieterimida también se pueden obtener en película y lámina, así como componentes de sistemas en láminas. La lámina puede ser una lámina de espuma, lámina de papel, o lámina de tejido. Los artículos incluyen, por ejemplo, fibras huecas, tubos huecos, fibras, láminas, películas, láminas de múltiples capas, películas de múltiples capas, partes moldeadas, perfiles extruidos, partes revestidas, 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.

En otras formas de realización, las polieterimidias se pueden usar como aditivos en sistemas poliméricos, así como se pueden usar como agentes de tenacidad. Los ejemplos de tales usos adicionales incluyen, y no se limitan a, epoxis, barnices, revestimientos en polvo, y materiales compuestos. Un barniz, por ejemplo, puede comprender la composición de polieterimida y un disolvente, por ejemplo agua, trementina, aguarrás mineral, o

esencias minerales, entre otros. Pueden estar presentes otros componentes del barniz, por ejemplo un aceite secante (tal como aceite de linaza, aceite de tung, o aceite de nuez), una resina (tal como una epoxídica, acrílica, alquídica, o poliuretánica), y aditivos conocidos en la técnica. Las composiciones en polvo para formar un revestimiento en polvo pueden comprender la composición de polieterimida y el polvo del revestimiento, que generalmente incluye el aglutinante de resina en partículas (por ejemplo, un epoxi, poliuretano, silicona, silano, o similar) y otros aditivos tales como endurecedores, aceleradores, cargas, y colorantes.

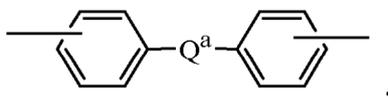
En resumen, en ciertas formas de realización, una composición de polieterimida comprende una polieterimida que comprende una combinación que se ha hecho reaccionar de sales de metales alcalinos y una bis(haloftalimida) de (a) la combinación de sales de metales alcalinos que comprende una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxiaromático que tiene la fórmula



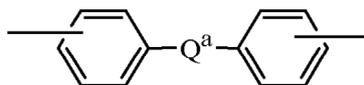
y una sal de metal alcalino de un compuesto monohidroxiaromático que tiene la fórmula



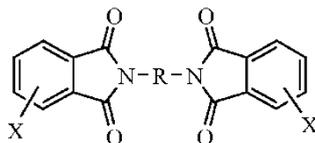
en las que M^1 y M^2 son cada uno independientemente un metal alcalino, preferentemente sodio, y Z^1 es un grupo divalente que tiene la fórmula



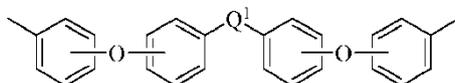
y Z^2 es un grupo monovalente que tiene la fórmula



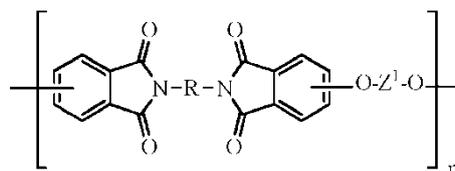
en las que Q^a y Q^b se seleccionan cada uno independientemente de un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}-, y un derivado halogenado del mismo, en el que y es un número entero de 1 a 5, preferentemente Z^1 es 2,2-(4-fenil)isopropilideno, y R se selecciona de m-fenileno, p-fenileno, difenilsulfona, y una combinación de los mismos, y la sal de metal alcalino del compuesto monohidroxiaromático está incluida en una cantidad mayor o igual a 5 por ciento en moles en base a los moles totales de las sales de metales alcalinos; con (b) la bis(haloftalimida) que tiene la fórmula



en la que R es el resto de hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos y tiene la fórmula:

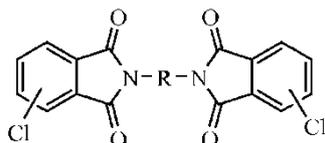


en la que Q^1 se selecciona de un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}-, y un derivado halogenado del mismo, en el que y es un número entero de 1 a 5, y -(C₆H₁₀)_z-, en el que z es un número entero de 1 a 4; y cada X se selecciona independientemente de fluoro, cloro, bromo, y yodo; y en la que la polieterimida tiene un peso molecular medio en peso menor que 43.000 Daltons y comprende unidades estructurales de la fórmula

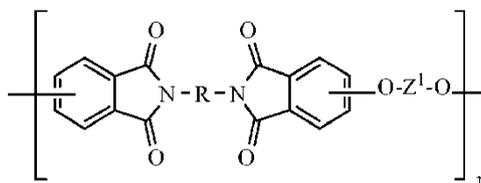


en la que n es mayor que 1, y cada R es igual o diferente, cada Z^1 es igual o diferente, y son como se definen anteriormente; además, en la que la polieterimida comprende de 0,5 a 4 por ciento en peso de un sustituyente de compuesto monohidroxiaromático, basado en el peso total de la polieterimida, preferentemente en la que la sal

de metal alcalino del compuesto monohidroxiaromático es la sal sódica de p-cumilfenol; opcionalmente además, en la que un contenido total de bis(haloftalimida) residual y bis(ftalimida) residual es menor que 0,05 por ciento en peso, basado en el peso total de la polieterimida, un contenido total de bis(haloftalimida) residual es menor que 600 ppm, basado en el peso total de la polieterimida, y un contenido de cloruro es menor que 3000 ppm, basado en el peso total de la polieterimida. Por ejemplo, la composición de polieterimida comprende una polieterimida que comprende una combinación que se ha hecho reaccionar de sales de metales alcalinos y una bis(cloroftalimida), (a) comprendiendo la combinación de sales de metales alcalinos una sal de metal alcalino de bisfenol A y una sal de metal alcalino de p-cumilfenol, en la que la sal de metal alcalino del p-cumilfenol está incluida en una cantidad mayor o igual a 5 por ciento en moles, basado en los moles totales de las sales de metales alcalinos; con (b) una bis(cloroftalimida) que tiene la fórmula

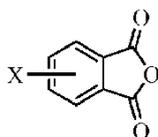


en la que R se selecciona de m-fenileno, p-fenileno, diarilsulfona, y una combinación de los mismos; y en la que la polieterimida tiene un peso molecular medio en peso menor que 43.000 Daltons y comprende unidades estructurales que tienen la fórmula



en la que n es mayor que 1, y R es como se define anteriormente, un contenido total de bis(haloftalimida) residual y bis(ftalimida) residual en la composición de polieterimida es menor que 0,05 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y un contenido total de bis(cloroftalimida) residual es menor que 600 ppm, basado en el peso total de la composición, un contenido de cloruro es menor que 3000 ppm, basado en el peso total de la composición. En las formas de realización anteriores, la composición tiene ventajosamente uno o más de un peso de depósito por segregación superficial de menos de 1,1 mg, cuando se determina usando 200 inyecciones de un molde a 100°F (37,8°C) que tiene las dimensiones 5 x 6 x 0,16 pulgadas (12,7 x 15,2 x 0,4 cm); un peso de depósito por segregación superficial de menos de 1,1 mg, cuando se determina usando 200 inyecciones de un Dynatup a 350°F (177°C) que tiene las dimensiones de 4 pulgadas (101,6 mm) de diámetro y 0,125 pulgadas (3,175 mm) de grosor; una muestra moldeada de la polieterimida tiene una resistencia al impacto Izod sin entalla de menos de 25 ft-lbs/in, cuando se determina según ASTM D4812 a 23°C; y la polieterimida tiene un índice de fluidez mayor que 22 g/10 min., cuando se determina según ASTM D1238, a 337°C/6,6 kg. En las formas de realización anteriores, una carga puede estar presente o ausente, y la composición puede comprender además un aditivo seleccionado de catalizadores, modificadores del impacto, cargas, agentes reforzantes, antioxidantes, estabilizantes térmicos, estabilizantes de la luz, aditivos que absorben la luz ultravioleta, inactivadores, plastificantes, lubricantes, agentes de liberación del molde, agentes antiestáticos, colorantes, agentes de soplado, pirorretardantes, agentes antigoteo, estabilizantes de la radiación, cargas reforzantes, cargas en partículas, nanocargas, y una combinación de los mismos, preferentemente un aditivo seleccionado de un antioxidante, un aditivo que absorbe la luz ultravioleta, un agente de liberación del molde, y una combinación de los mismos.

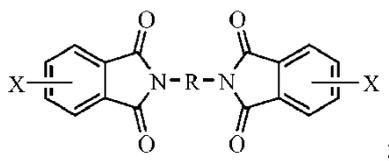
Un procedimiento para la fabricación de una polieterimida comprende (a) poner en contacto un anhídrido haloftálico que tiene la fórmula



con una diamina orgánica que tiene la fórmula

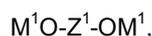


para formar una bis(haloftalimida) que tiene la fórmula



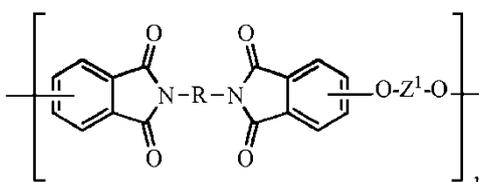
y (b) poner en contacto la bis(haloftalimida) con una combinación de sales de metales alcalinos que comprende una sal de metal alcalino de un dihidroxicompuesto aromático que tiene la fórmula

5



y una sal de metal alcalino de un compuesto monohidroxiaromático que tiene la fórmula M^2O-Z^2 , en la que la sal de metal alcalino del compuesto monohidroxiaromático está incluida en una cantidad mayor o igual a 5 por ciento en moles, basado en los moles totales de la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático y la sal de metal alcalino del compuesto monohidroxiaromático, preferentemente en las que M^1 y M^2 son cada uno sodio, para formar la polieterimida que comprende unidades estructurales que tienen la fórmula

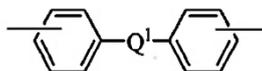
10



15

en la que, en las fórmulas anteriores, n es mayor que 1, cada X se selecciona independientemente de fluoro, cloro, bromo, y yodo, R se selecciona de 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, un resto hidrocarbilo aromático que tiene 1 a 6 grupos aromáticos, y un grupo divalente que tiene la fórmula

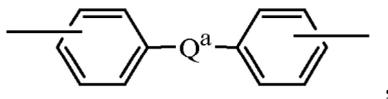
20



25

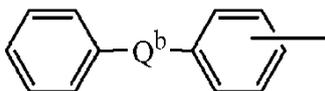
en la que Q^1 se selecciona de un enlace directo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}-, y un derivado halogenado del mismo, en el que y es un número entero de 1 a 5, y -(C₆H₁₀)_z-, en el que z es un número entero de 1 a 4; y M^1 y M^2 son cada uno independientemente un metal alcalino, y Z^1 y Z^2 son cada uno independientemente un resto hidrocarbilo monocíclico o policíclico 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, preferentemente en la que Z^1 es un grupo divalente que tiene la fórmula

30



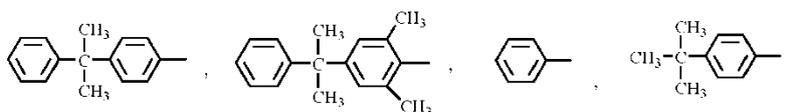
35

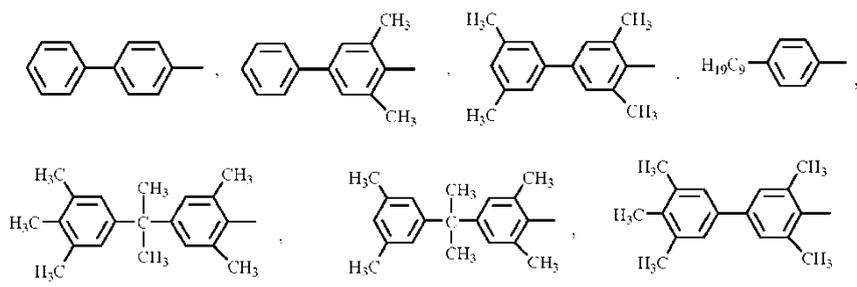
y Z^2 es un grupo monovalente que tiene la fórmula



en las que Q^a y Q^b se seleccionan cada uno independientemente de un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}-, y un derivado halogenado del mismo, en el que y es un número entero de 1 a 5, más preferentemente, en la que Z^2 se selecciona de

40





- 5 y en el que la polietierimida tiene un peso molecular medio en peso menor que 43.000 Daltons, una muestra moldeada de la polietierimida tiene una resistencia al impacto Izod sin entalla de menos de 25 ft-lbs/in, cuando se determina según ASTM D4812 a 23°C; y la polietierimida tiene un índice de fluidez mayor que 22 g/10 min., cuando se determina según ASTM D1238, a 337°C/6,6 kg; opcionalmente, que comprende además formar la polietierimida a una presión mayor que la presión atmosférica; opcionalmente, en el que la polietierimida comprende de 0,5 a 4 por ciento en peso de un sustituyente de compuesto monohidroxiaromático, basado en el peso total de la polietierimida; opcionalmente, en el que un contenido total de bis(haloftalimida) residual y bis(ftalimida) residual es menor que 0,05 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición; opcionalmente, en el que un contenido total de bis(haloftalimida) residual es menor que 600 ppm, basado en el peso total de la composición; opcionalmente, en el que un contenido de cloruro es menor que 3000 ppm, basado en el peso total de la polietierimida; opcionalmente, en el que la polietierimida tiene uno o más de un peso de depósito por segregación superficial de menos de 1,1 mg, cuando se determina usando 200 inyecciones de un molde a 100°F (37,8°C) que tiene las dimensiones 5 x 6 x 0,16 pulgadas (12,7 x 15,2 x 0,4 cm); una muestra moldeada de la polietierimida tiene una resistencia al impacto Izod sin entalla de menos de 25 ft-lbs/in, cuando se determina según ASTM D4812 a 23°C; la polietierimida tiene un índice de fluidez mayor que 22 g/10 min., cuando se determina según ASTM D1238, a 337°C/6,6 kg; la polietierimida tiene un peso de depósito por segregación superficial de menos de 1,1 mg, cuando se determina usando 200 inyecciones de un Dynatup a 350°F (177°C) que tiene las dimensiones de 4 pulgadas (101,6 mm) de diámetro y 0,125 pulgadas (3,175 mm) de grosor; y preferentemente
- 10
- 15
- 20
- 25 Un artículo que comprende la polietierimida de cualquiera de las formas de realización anteriores, específicamente una lámina, película, lámina de múltiples capas, película de múltiples capas, parte moldeada, perfil extruido, parte revestida, o fibra, preferentemente una lámina de espuma, lámina de papel, y lámina de tejido, que es, por ejemplo, una parte moldeada que tiene un grosor de 1 a 5 milímetros.
- 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.

35 Ejemplos

Materiales

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

40 Tabla 1

Acrónimo	Descripción	Fuente
PA	Anhídrido ftálico	
3-CIPA	Anhídrido 3-cloroftálico	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
4-CIPA	Anhídrido 4-cloroftálico	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
PAMI	1,3-bis[N-(ftalimido)]benceno	Ejemplos
3-CIPAMI	1,3-Bis[N-(3-cloroftalimido)]benceno	Ejemplos
4-CIPAMI	1,3-Bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno	Ejemplos
Mono-CIPAMI	Mezcla de 1-N-(3-cloroftalimido)-3-N-(ftalimido)benceno y 1-N-(4-cloroftalimido)-3-N-(4-cloroftalimido)benceno	Ejemplos
CIPAMI	Mezcla de 1,3-bis[N-(3-cloroftalimido)]benceno y 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno	Ejemplos
PA CIPAMI	Mezcla de 1,3-bis[N-(3-cloroftalimido)]benceno y 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno preparada con anhídrido ftálico	Ejemplos
CIPAMI libre de PA	Mezcla de 1,3-bis[N-(3-cloroftalimido)]benceno y 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno preparada sin anhídrido ftálico	Ejemplos
mPD	meta-Fenilendiamina	DuPont

Acrónimo	Descripción	Fuente
Na ₂ BPA	Bisfenol A, sal disódica	Ejemplos
PCP	para-Cumilfenol	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
NaPCP	para-Cumilfenol, sal sódica	Ejemplos
oDCB	orto-Diclorobenceno	Fischer
HEGCI	Cloruro de hexaetilguanidinio	Atul Ltd.
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico	Fischer
ULTEM	Polieterimida, Mw =38.000 Daltons (ULTEM 1010K)	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
IRGAFOS 168	Fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo)	CIBA Specialty Chemicals
IRGAFOS 168 fosfato	Fosfato de tris(2,4-di-terc-butilfenilo)	Ejemplos

Ensayo de propiedades

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

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

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

Los grupos terminales hidroxílico y amínico del polímero se identificaron y cuantificaron mediante derivación con un reactivo de fosforilación, seguido de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de fósforo 31 (RMN 31P).

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

La resistencia al impacto Izod sin entalla se midió a 23°C según ASTM D4812.

20 El índice de fluidez se midió a 337°C y una carga de 6,6 kg según ASTM D1238-10.

25 Para determinar el peso de depósito por segregación superficial total, se llenó un molde de 5 pulgadas de ancho y 6 pulgadas de alto (12,7 cm x 16,2 cm) hasta el 50% de su capacidad con polímero, y se completaron 200 inyecciones. La temperatura del polímero inyectado fue 700°F (371°C), mientras que la temperatura del molde fue 100°F (37,8°C). Los materiales más volátiles presentes en el polímero forman una capa indeseable al nivel del líquido polimérico en el molde. El peso de esta capa fue el peso de depósito por segregación superficial total.

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

Procedimientos sintéticos

CIPAMI preparado con anhídrido ftálico ("PA CIPAMI")

35 Para preparar CIPAMI en presencia de anhídrido ftálico, se hicieron reaccionar 13,9 gramos (g) de una mezcla de 3-CIPA y 4-CIPA (relación en peso 5:95) y anhídrido ftálico (PA, 0,14 g) con m-fenilendiamina (mPD, 4,12 g) en o-diclorobenceno (oDCB, 85 ml) en un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con un tapón y una válvula de gas. El matraz se equipó entonces con un eje y un adaptador de agitación, un adaptador de nitrógeno, y un receptor trampa Dean Stark al que se le colocó encima un condensador de reflujo. Se estableció un barrido suave de nitrógeno a través del espacio de cabeza de la vasija. La reacción se calentó entonces hasta 100°C, y después se elevó lentamente hasta 200°C. Después de que se formó el CIPAMI, según se determina mediante análisis de HPLC, el agua bruta generada como subproducto de la reacción se eliminó por reflujo usando una trampa Dean-Stark, para proporcionar una suspensión de CIPAMI en oDCB. La suspensión de CIPAMI en oDCB se enfrió hasta la temperatura ambiente, y se añadió suficiente hexano a la suspensión para precipitar un sólido blanco. La mezcla se filtró para aislar el CIPAMI, y el CIPAMI se secó bajo nitrógeno a 180°C. Se obtuvo un polvo blanco.

CIPAMI preparado sin anhídrido ftálico ("CIPAMI libre de PA")

50 Para preparar CIPAMI libre de PA, se hicieron reaccionar 140,5 g de una mezcla de 3-CIPA y 4-CIPA (relación en peso 5:95) con mPD (41,2 g) en 850 ml de o-diclorobenceno en un matraz de tres bocas de 1000 ml equipado con un tapón y una válvula de gas. El matraz se equipó entonces con un eje y un adaptador de agitación, un adaptador de nitrógeno, y un receptor trampa Dean Stark al que se le colocó encima un condensador de reflujo.

Se estableció un barrido suave de nitrógeno a través del espacio de cabeza de la vasija. La reacción se calentó entonces hasta 100°C, y después se elevó lentamente hasta 200°C. Después de que se formó el CIPAMI, según se determina mediante análisis de HPLC, el agua bruta generada como subproducto de la reacción se eliminó por reflujo usando una trampa Dean-Stark, para proporcionar una suspensión de CIPAMI en oDCB. Después, la suspensión de CIPAMI en oDCB se enfrió hasta la temperatura ambiente, y se añadió hexano (1000 ml) a la suspensión para precipitar un sólido blanco. La mezcla se filtró para aislar el CIPAMI, y el CIPAMI se secó bajo nitrógeno a 180°C. Se obtuvo un polvo blanco.

Na₂BPA

Na₂BPA se obtuvo mezclando hidróxido sódico con bisfenol A en una relación molar de 2:1 a 70°C en agua desmineralizada en nitrógeno para formar 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 y 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. El sólido blanco obtenido se mantuvo en una caja de guantes con nitrógeno para evitar la rehidratación y oxidación.

NaPCP

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

Procedimiento de polimerización

En los siguientes ejemplos, la polimerización se llevó a cabo en un sistema de reactor que tiene un matraz de tres bocas ajustado a una entrada y salida de nitrógeno y una trampa Dean-Stark a la que se le colocó encima un condensador para eliminar trazas de agua de la mezcla de reacción de CIPAMI y sal disódica de BPA antes de la adición del catalizador HEGCl ("Procedimiento de CIPAMI Aislado"). Un montaje alternativo consiste en un matraz de cinco bocas ajustado con una sonda de temperatura interna, una trampa Dean-Stark a la que se le colocó encima un condensador para eliminar el agua formada durante la polimerización, una entrada de nitrógeno, un agitador mecánico, y un tubo de adición con una válvula en comunicación con un segundo matraz que contiene una suspensión de Na₂BPA/NaPCP en oDCB a una concentración apropiada ("Procedimiento de CIPAMI In Situ"). Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo bajo nitrógeno usando oDCB como disolvente, con agitación mecánica, y un baño de aceite calentado para controlar la temperatura. Se añadió HEGCl, un catalizador de transferencia de fase, en una cantidad de 0,6% en peso, basado en la cantidad de CIPAMI, a 180°C, para iniciar la polimerización. Típicamente, las polimerizaciones se realizaron a un contenido de sólidos de 25% en peso. Las polimerizaciones se continuaron hasta que se obtuvo en Mw deseado, según se determina mediante GPC. Se pueden seguir dos procedimientos de polimerización diferentes, el "Procedimiento de CIPAMI Aislado" o el "Procedimiento de CIPAMI In Situ".

En el "Procedimiento de CIPAMI Aislado", se usó el montaje de matraz de tres bocas descrito anteriormente. Los monómeros puros secos en forma de polvo se mezclaron juntos en las cantidades especificadas en los Ejemplos con oDCB como disolvente, y se calentaron hasta 180°C. Se recogió oDCB en la trampa Dean-Stark mediante destilación hasta que se observó un contenido de humedad de menos de 20 ppm. Después, se añadió HEGCl para iniciar la polimerización.

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

Ejemplos 1-13

Estos ejemplos ilustran el efecto de NaPCP cuando se usa como un agente de encaperuzamiento del extremo en la polimerización sobre el contenido de CIPAMI residual en el "Procedimiento de CIPAMI Aislado".

Ejemplo 1

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

Ejemplo 2

10 9,15 g de CIPAMI libre de PA y 5,62 g de Na₂BPA se mezclaron en oDCB seco, y se añadieron 0,1 g de NaPCP. La concentración final de sólidos se calculó para que fuese 20% en un sistema de reactor como se describe anteriormente. La mezcla se calentó hasta 180°C, y después se añadió HEGCl a la mezcla, y la polimerización se completó para proporcionar 12,4 g de polímero con un Mw de 45544 Daltons y que tiene un contenido residual de CIPAMI de 341 ppm, basado en el peso total del polímero.

Ejemplo 3

20 8,32 g de CIPAMI libre de PA y 5,11 g de Na₂BPA se mezclaron en oDCB seco, y se añadieron 0,09 g de NaPCP. La concentración final de sólidos se calculó para que fuese 20% en un sistema de reactor como se describe anteriormente. La mezcla se calentó hasta 180°C, y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla, y la polimerización se completó para proporcionar 11,3 g de polieterimida con un Mw de 45875 Daltons y que tiene un contenido residual de CIPAMI de 341 ppm, basado en el peso total de la polieterimida.

Ejemplo 4

25 8,32 g de CIPAMI libre de PA y 5,11 g de Na₂BPA se mezclaron en oDCB seco, y se añadieron 0,12 g NaPCP. La concentración final de sólidos se calculó para que fuese 20%. La mezcla se calentó hasta 180°C, y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla, y la polimerización se completó para proporcionar 11,3 g de polieterimida con un Mw de 47758 Daltons y que tiene un contenido residual de CIPAMI de 150 ppm, basado en el peso total de la polieterimida.

Ejemplo 5

35 8,32 g de CIPAMI libre de PA y 5,11 g de Na₂BPA se mezclaron en oDCB seco, y se añadieron 0,17 g NaPCP. La concentración final de sólidos se calculó para que fuese 20% en un sistema de reactor como el dibujo 1. La mezcla se calentó hasta 180°C, y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla, y la polimerización se completó para proporcionar 11,3 g de polieterimida con un Mw de 45687 Daltons y que tiene un contenido residual de CIPAMI de 50 ppm, basado en el peso total de la polieterimida.

40

Ejemplo 6

45 8,32 g de CIPAMI libre de PA y 5,14 g de Na₂BPA se mezclaron en oDCB seco, y se añadieron 0,06 g NaPCP. La concentración final de sólidos se calculó para que fuese 20% en un sistema de reactor como se describe anteriormente. La mezcla se calentó hasta 180°C, y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla, y la polimerización se completó para proporcionar 11,3 g de polieterimida con un Mw de 47719 Daltons y que tiene un contenido residual de CIPAMI de 101 ppm, basado en el peso total de la polieterimida.

Ejemplo 7

50 8,32 g de CIPAMI libre de PA y 5,14 g de Na₂BPA se mezclaron en oDCB seco, y se añadieron 0,07 g NaPCP. La concentración final de sólidos se calculó para que fuese 20% en un sistema de reactor como se describe anteriormente. La mezcla se calentó hasta 180°C, y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla, y la polimerización se completó para proporcionar 11,3 g de polieterimida con un Mw de 44381 Daltons y que tiene un contenido residual de CIPAMI de 103 ppm, basado en el peso total de la polieterimida.

55

Ejemplo 8

60 8,43 g de CIPAMI libre de PA y 5,21 g de Na₂BPA se mezclaron en oDCB seco, y se añadieron 0,10 g NaPCP. La concentración final de sólidos se calculó para que fuese 20% en un sistema de reactor como se describe anteriormente. La mezcla se calentó hasta 180°C, y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla, y la polimerización se completó para proporcionar 11,4 g de polieterimida con un Mw de 45029 Daltons y que tiene un contenido residual de CIPAMI de 55 ppm, basado en el peso total de la polieterimida.

Ejemplo 9

8,32 g de CIPAMI libre de PA y 5,14 g de Na₂BPA se mezclaron en oDCB seco, y se añadieron 0,16 g NaPCP. La concentración final de sólidos se calculó para que fuese 20% en un sistema de reactor como se describe anteriormente. La mezcla se calentó hasta 180°C, y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla, y la polimerización se completó para proporcionar 11,3 g de polieterimida con un Mw de 43485 Daltons y que tiene un contenido residual de CIPAMI de 116 ppm, basado en el peso total de la polieterimida.

Ejemplo 10

8,32 g de CIPAMI libre de PA y 5,18 g de Na₂BPA se mezclaron en oDCB seco, y se añadieron 0,36 g NaPCP. La concentración final de sólidos se calculó para que fuese 20% en un sistema de reactor como se describe anteriormente. La mezcla se calentó hasta 180°C, y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla, y la polimerización se completó para proporcionar 11,3 g de polieterimida con un Mw de 30884 Daltons. Los residuos no fueron detectables.

Ejemplo 11

8,59 g de CIPAMI libre de PA y 5,35 g de Na₂BPA se mezclaron en oDCB seco, y se añadieron 0,18 g de NaPCP. La concentración final de sólidos se calculó para que fuese 20% en un sistema de reactor como se describe anteriormente. La mezcla se calentó hasta 180°C, y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla, y la polimerización se completó para proporcionar 11,6 g de polieterimida con un Mw de 44907 Daltons que tiene un contenido residual de CIPAMI de 55 ppm, basado en el peso total de la polieterimida.

Ejemplo 12

8,32 g de CIPAMI libre de PA y 5,18 g de Na₂BPA se mezclaron en oDCB seco, y se añadieron 0,12 g de NaPCP. La concentración final de sólidos se calculó para que fuese 20% en un sistema de reactor como se describe anteriormente. La mezcla se calentó hasta 180°C, y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla, y la polimerización se completó para proporcionar 11,3 g de polieterimida con un Mw de 48416 Daltons. No se detectó CIPAMI residual.

Ejemplo 13

6,32 g de CIPAMI libre de PA y 3,93 g de Na₂BPA se mezclaron en oDCB seco, y se añadieron 0,10 g de NaPCP. La concentración final de sólidos se calculó para que fuese 20% en un sistema de reactor como se describe anteriormente. La mezcla se calentó hasta 180°C, y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla, y la polimerización se completó para proporcionar 8,6 g de polieterimida con un Mw de 41396 Daltons que tiene un contenido residual de CIPAMI de 47 ppm, basado en el peso total de la polieterimida.

Resultados

En la Tabla 2 se resume el Mw final de la polieterimida, el % en moles de exceso de CIPAMI, la relación final de los grupos terminales reactivos –ONa a –Cl, y la cantidad de CIPAMI residual en la polieterimida. “CIPAMI en exceso” es el porcentaje en moles de CIPAMI en exceso usado en la reacción con respecto a los moles de Na₂BPA. “ONa/Cl” es la relación en moles de grupos fenóxido (de Na₂BPA y NaPCP, si está presente) a cloruro (del CIPAMI). “NaPCP (% en moles)” fue el porcentaje en moles de NaPCP basado en moles de CIPAMI.

Tabla 2

Ej.	CIPAMI en exceso (% en moles)	ONa/Cl	NaPCP (%en moles)	Mw (Daltons)	CIPAMI residual (ppm)	Impacto Izod sin entalla***	Índice de fluidez****
1*	1,45	0,986	0	46550	478	No	Sí
2*	1,45	0,996	2,01	45544	341	No	Sí
3*	1,45	0,996	2,01	45875	341	No	Sí
4*	1,45	0,999	2,72	47758	150	No	Sí
5*	1,45	1,004	3,73	45687	50	No	Sí
6*	0,87	0,999	1,45	47719	101	No	Sí
7*	0,87	0,999	1,63	44381	103	No	Sí
8*	0,87	1,002	2,20	45029	55	No	Sí
9*	0,87	1,009	3,64	43485	116	No	Sí
10	0,10	1,039	8,08	30884	ND**	Sí	Sí
11*	0,06	1,019	3,91	44907	55	No	Sí
12*	0,10	1,012	2,70	48416	ND**	No	Sí

Ej.	CIPAMI en exceso (% en moles)	ONa/Cl	NaPCP (%en moles)	Mw (Daltons)	CIPAMI residual (ppm)	Impacto Izod sin entalla***	Índice de fluidez****
13*	0,22	1,013	3,02	41396	47	No	Sí
<p>*Ejemplo comparativo **No se detectó ninguno (Menos de 25 ppm) ***Resistencia al impacto Izod sin entalla menor o igual a 25 ft-lbs/in, cuando se determina según ASTM D4812 a 23°C ****Índice de fluidez mayor que 22 g/10 min cuando se determina según ASTM D1238, a 337°C/6,6 kg.</p>							

Una comparación del ejemplo comparativo 1 con los otros ejemplos muestra que la presencia de NaPCP reduce el contenido de CIPAMI residual. Una comparación de los Ejemplos Comparativos 2 y 3 con el ejemplo comparativo 5 muestra que, a un % en moles constante de exceso de CIPAMI y Mw de la polieterimida, el contenido de CIPAMI residual se redujo al incrementar el % en moles de NaPCP. Una comparación del ejemplo comparativo 3 con los Ejemplos Comparativos 8 y 11 muestra que, a una cantidad constante de NaPCP, y un menor % en moles de exceso de CIPAMI, el contenido de CIPAMI residual se redujo mientras que el Mw se mantuvo constante.

Estos resultados muestran que PCP es un agente de encaperuzamiento del extremo eficaz, y que no se necesita un gran exceso de CIPAMI para controlar el Mw. El Ejemplo 10 muestra que una gran cantidad de NaPCP encaperuzará en el extremo los grupos terminales reactivos de cloruro de las cadenas polieterimídicas en crecimiento hasta el grado de que se obtuvo el Mw deseado de menos de 43.000 Daltons.

15 Ejemplos 14-16

Los ejemplos 14-16 ilustran el efecto de NaPCP cuando se usa como un agente de encaperuzamiento del extremo en la polimerización sobre el contenido de CIPAMI residual en el "Procedimiento de CIPAMI In Situ".

20 Ejemplo 14

En un primer reactor, se suspendieron 8,32 g de CIPAMI libre de PA en oDCB seco, y se calentaron hasta 180°C, después se añadieron 0,05 g de catalizador HEGCl. En un segundo reactor, una suspensión de oDCB que contiene 5,06 g de Na₂BPA, 0,2 g de NaPCP y oDCB seco se mantuvo a 125°C con agitación magnética en nitrógeno. Cuando el contenido de humedad del primer reactor fue menor que 20 ppm en la fase de vapor (según se determina mediante análisis de Karl-Fisher del condensado), la suspensión en el segundo reactor se transfirió al primer reactor aplicando una sobrepresión de nitrógeno al segundo reactor. La transferencia tarda 20-30 minutos. La polimerización estaba terminada, y se obtuvieron 11,3 g de polieterimida con un Mw de 41396 Daltons y que tiene un contenido residual de CIPAMI de 52 ppm, basado en el peso total de la polieterimida.

30

Ejemplo 15

En un primer reactor, se suspendieron 8,32 g de CIPAMI libre de PA en oDCB seco, y se calentaron hasta 180°C, después se añadieron 0,05 g de catalizador HEGCl. En un segundo reactor, una suspensión de oDCB que contiene 5,17 g de Na₂BPA, 0,19 g de NaPCP y oDCB seco se mantuvo a 125°C con agitación magnética en nitrógeno. Cuando el contenido de humedad del primer reactor fue menor que 20 ppm en la fase de vapor, la suspensión en el segundo reactor se transfirió al primer reactor aplicando una sobrepresión de nitrógeno al segundo reactor. La transferencia tarda 20-30 minutos. La polimerización estaba terminada, y se obtuvieron 11,3 g de polieterimida con un Mw de 48264 Daltons y que tiene un contenido de residuos menor que 50 ppm, basado en el peso total de la polieterimida.

40

Ejemplo 16

En un primer reactor, se suspendieron 8,32 g de CIPAMI libre de PA en oDCB seco, y se calentaron hasta 180°C, después se añadieron 0,05 g de catalizador HEGCl. En un segundo reactor, una suspensión de oDCB que contiene 5,11 g de Na₂BPA, 0,18 g de NaPCP y oDCB seco se mantuvo a 125°C con agitación magnética en nitrógeno. Cuando el contenido de humedad del primer reactor fue menor que 20 ppm en la fase de vapor, la suspensión en el segundo reactor se dosificó al primer reactor aplicando una sobrepresión de nitrógeno al segundo reactor. La transferencia tarda 20-30 minutos. La polimerización estaba terminada, y se obtuvieron 11,3 g de polieterimida con un Mw de 43875 Daltons y un contenido de residuos menor que 50 ppm, basado en el peso total de la polieterimida.

50

Ejemplos 17A-17D y 17A-2 a 17D-2

El ejemplo comparativo 17D ilustra la preparación y propiedades de una composición polimérica comparativa fabricada combinando los tres polímeros de los ejemplos comparativos 17A, 17B, y 17C, fabricados en ausencia de PA y en presencia de NaPCP durante la polimerización. El ejemplo comparativo 17D-2 ilustra la preparación y

55

propiedades de una composición polimérica comparativa fabricada combinando los tres polímeros de los ejemplos comparativos 172, 17B-2, y 17C-2, fabricados en presencia de PA y en ausencia de un NaPCP durante la polimerización.

5 Ejemplo comparativo 17A

Se cargaron 347,8 libras (157,8 kg) de una mezcla de 3-CIPA y 4-CIPA (relación en peso 5:95) en un reactor de polímero con 860 kg de oDCB, y se calentó hasta 165°C. A continuación, se añadieron 103 libras (46,7 kg) de mPD. Una vez que se formó el CIPAMI, el agua se separó por destilación hasta que el contenido de humedad del oDCB destilado fue menor que 20 ppm según se determinó mediante valoración de Karl-Fisher. Durante la destilación, el contenido de sólidos del CIPAMI se mantuvo constante a 18% en peso añadiendo oDCB reciente para compensar el oDCB destilado. Después, se añadieron 1,25 kg de HEGCl a la suspensión de CIPAMI, y el oDCB se destiló para lograr un contenido de agua menor que 20 ppm. 542 Kg de una mezcla en suspensión que contiene 420,86 kg de oDCB, 117,18 kg de Na₂BPA, y 3,96 kg de NaPCP (3,40% p/p de NaPCP frente a Na₂BPA, 3,99% en moles de NaPCP frente a Na₂BPA), que contiene menos de 20 ppm de agua, se transfirieron al reactor que contiene el CIPAMI para producir la polieterimida. El Mw final de la polieterimida fue 45059 Daltons. La polieterimida se procesó y se purificó para obtener una disolución al 20% en oDCB.

20 Ejemplo comparativo 17B

Se cargaron 347,8 libras (157,8 kg) de una mezcla de 3-CIPA y 4-CIPA (relación en peso 5:95) en un reactor de polímero con oDCB seco, y se calentó hasta 165°C. A continuación, se añadieron 103 libras (46,7 kg) de mPD. Una vez que se formó el CIPAMI, el agua se separó por destilación hasta que el contenido de humedad del oDCB destilado fue menor que 20 ppm según se determinó mediante valoración de Karl-Fisher. Durante la destilación, el contenido de sólidos del CIPAMI se mantuvo constante a 18% en peso añadiendo oDCB reciente para compensar el oDCB destilado. Después, se añadieron 1,25 kg de HEGCl a la suspensión de CIPAMI, y el oDCB se destiló para lograr un contenido de agua menor que 20 ppm. 540,6 Kg de una mezcla en suspensión que contiene 415,29 kg de oDCB, 120,88 kg de Na₂BPA, y 4,43 kg de NaPCP (3,69% p/p de NaPCP frente a Na₂BPA, 4,23% en moles de NaPCP frente a Na₂BPA), que contiene menos de 20 ppm de agua, se transfirieron al reactor que contiene el CIPAMI para producir la polieterimida. El Mw final de la polieterimida fue 44650 Daltons. La polieterimida se procesó y se purificó para obtener una disolución al 20% en oDCB.

35 Ejemplo comparativo 17C

Se cargaron 347,8 libras (157,8 kg) de una mezcla de 3-CIPA y 4-CIPA (relación en peso 5:95) en un reactor de polímero con oDCB seco, y se calentó hasta 165°C. A continuación, se añadieron 103 libras (46,7 kg) de mPD. Una vez que se formó el CIPAMI, el agua se separó por destilación hasta que el contenido de humedad del oDCB destilado fue menor que 20 ppm según se determinó mediante valoración de Karl-Fisher. Durante la destilación, el contenido de sólidos del CIPAMI se mantuvo constante a 18% en peso añadiendo oDCB reciente para compensar el oDCB destilado. Después, se añadieron 1,25 kg de HEGCl a la suspensión de CIPAMI, y el oDCB se destiló para lograr un contenido de agua menor que 20 ppm. 536,3 Kg de una mezcla en suspensión que contiene 406,84 kg de oDCB, 124,74 kg de Na₂BPA, y 4,72 kg de NaPCP (3,79% p/p de NaPCP frente a Na₂BPA, 4,39% en moles de NaPCP frente a Na₂BPA), que contiene menos de 20 ppm de agua, se transfirieron al reactor que contiene el CIPAMI para producir la polieterimida. El Mw final de la polieterimida fue 44153 Daltons. La polieterimida se procesó y se purificó para obtener una disolución al 20% en oDCB.

Resultados

En la tabla 3 se resumen los resultados. "NaPCP/Na₂BPA" fue la relación en moles de NaPCP a Na₂BPA. "Cl/ONa" fue la relación en moles de grupos terminales de Cl a grupos terminales de fenóxido totales derivados tanto de NaPCP como de Na₂BPA. El único residuo observado fue CIPAMI. CIPAMI residual se midió en la disolución de polieterimida antes de la desvolatilización.

55 Tabla 3

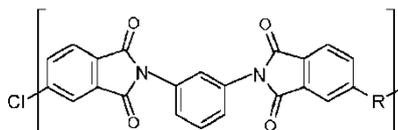
	Unidades	Ej. 17 ^a	Ej. 17B	Ej. 17C
CIPAMI / BPA (relación en moles)	-	1,005	1	1,004
NaPCP / Na ₂ BPA	% en moles	3,998	4,226	4,397
Cl / ONa (relación en moles)	-	0,99	0,98	0,98
Mw del polímero	Daltons	45059	44650	44153
CIPAMI residual (en disolución de polieterimida)	ppm	140	160	300

Ejemplo comparativo 17D

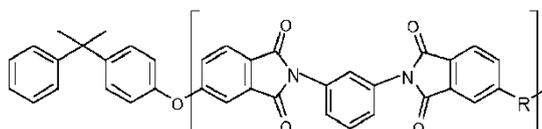
Las disoluciones poliméricas de los ejemplos 17A a 17C se desvolatilizaron, se mezclaron juntas en estado

fundido con un paquete de adhesivos que comprende IRGAFOS 168, y se extruyeron para producir gránulos de un material compuesto de polieterimida. (Ejemplo 17D) El contenido total de residuos del material compuesto de polieterimida fue 159 ppm, basado en el peso del material compuesto de polieterimida. El contenido total de cloruro según se mide mediante HPLC fue 2153 ppm, basado en el peso total del material compuesto de polieterimida. El contenido de grupos terminales OH, según se mide mediante RMN P31, fue 330 ppm, basado en el peso total del material compuesto de polieterimida. Los resultados del análisis de los grupos terminales del material compuesto de polieterimida se proporcionaron en la tabla 3. Las estructuras de los grupos terminales fueron como se expone a continuación:

Cloro:



PCP:



Hidroxi:

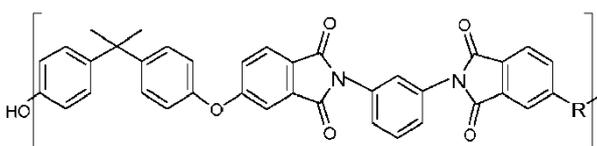


Tabla 4

Grupo terminal	Cantidad de grupo terminal (% en peso*)	Cantidad de grupo terminal (ppm en peso**)	Cantidad de grupo terminal (% en peso*)
Método	Teórico***	Medida mediante HPLC	Medida mediante HPLC
Cloro (MW=35)	35,7	2153	36
PCP (MW=211)	49,2	39630	53
Hidroxilo (MW=17)	13,6	322	11

*Basado en 100% en peso de grupos terminales totales.

** Basado en el peso del material compuesto de polieterimida.

***Para los cálculos, se usaron 330 ppm de grupos terminales OH, según se determina mediante RMN P31.

Los resultados en la tabla 4 muestran que aproximadamente 50% de los grupos terminales del material compuesto de polieterimida derivó de NaPCP, lo que está próximo a la cantidad teórica. Estos datos muestran que NaPCP fue un agente de encaperuzamiento del extremo eficaz.

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

Tabla 5

	Unidades	Ej. Comp. 17A-2	Ej. Comp. 17B-2	Ej. Comp. 17C-2
PA / CIPA	% en moles	0,91	0,92	0,81
Mw	Daltons	46122	42320	43379
Monómero Residual	ppm	578	712	564

Ejemplo comparativo 17D-2

Las disoluciones poliméricas de los ejemplos comparativos 17A-2 a 17C-2 se mezclaron juntos con un paquete

de aditivo que comprende IRGAFOS 168 y se extruyeron para producir peletes de un material compuesto de polieterimida usando el mismo procedimiento como se usó en el Ejemplo 17D-2. El contenido de monómero residual total (CIPAMI y PAMI) fue 613 ppm, basado en el peso del material compuesto de polieterimida. El contenido de cloruro total, según se mide mediante HPLC, fue 4266 ppm, basado en el peso del material compuesto de polieterimida. Una comparación de los resultados del ejemplo 17D (Tabla 4) al ejemplo comparativo 17D (Tabla 5) muestra que la presencia de NaPCP en ausencia de PA durante la fabricación de la polieterimida reduce la cantidad de monómero residual así como el contenido de grupos terminales de cloro en la polieterimida.

10 Análisis del ejemplo 17D, ejemplo comparativo 17D, y polieterimida comercial

Los materiales de depósito por segregación superficial de material compuesto de polieterimida del ejemplo 17D, del material compuesto de polieterimida del ejemplo comparativo 17D, y de la polieterimida comercialmente disponible (ULTEM 1010K) se recogieron y analizaron para determinar el contenido de fosfito de IRGAFOS 168, el contenido de fosfato de IRGAFOS 168 (es decir, IRGAFOS 168 oxidado), el contenido de PAMI, el contenido de mono-CIPAMI, el contenido de CIPAMI, y el peso de depósito por segregación superficial total. Los resultados se proporcionan en la tabla 6.

20 Tabla 6

Compuesto	ULTEM	Ej. Comp. 17D	Ej. 17D
IRGAFOS 168 fosfito (% en peso)	34	nd	nd
IRGAFOS 168 fosfato (% en peso)	66	40	100
PAMI (% en peso)	Nd	14	nd
Mono-CIPAMI (% en peso)	Nd	14	nd
CIPAMI (% en peso)	Nd	32	nd
Cantidad de depósito por segregación superficial total (mg)	1,1	1,6	0,7
* nd = no detectado			

Los resultados de la tabla 6 muestran que el peso de depósito por segregación superficial total fue mayor cuando la cantidad de residuos presentes en la polieterimida (por ejemplo, PAMI, mono-CIPAMI, y CIPAMI) fue mayor, como en el ejemplo comparativo 17D. También, el material compuesto de polieterimida del ejemplo 17D, que se encaperuzó en los extremos con NaPCP en ausencia de PA, proporcionó el depósito por segregación superficial más bajo.

30 **Ejemplos comparativos 18A-18C**

Los ejemplos 18A-C ilustran el efecto de diversos parámetros de reacción sobre el nivel de monómero residual en la polieterimida.

35 **Ejemplo comparativo 18A**

Se hicieron reaccionar 23,034 kg de una mezcla de 3-CIPA y 4-CIPA (relación en peso 5:95) y 0,2315 kg de PA con 7,164 kg de mPD en oDC seco. Una vez que se formó el CIPAMI y el nivel de humedad estaba por debajo de 20 ppm en el destilado de oDCB, se añadieron 0,28 kg de HEGCI al reactor, y la mezcla se secó nuevamente hasta que el contenido del destilado de oDCB fue menor que 20 ppm. Después, se cargaron 17,75 kg de suspensión de Na₂BPA, y la polimerización se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento como el usado en el Ejemplo 17. El Mw final de la polieterimida fue 44.000 Daltons, y la polieterimida se procesó y purificó para proporcionar una disolución de polieterimida al 20% en oDCB seco.

40 **Ejemplo 18B**

Se hicieron reaccionar 23,036 kg de una mezcla de 3-CIPA y 4-CIPA (relación en peso 5:95) con 7,164 kg de mPD en oDCB seco. Una vez que se formó el CIPAMI y el contenido de agua del destilado de oDCB estaba por debajo de 20 ppm, se añadieron 0,33 kg de HEGCI al reactor, y la mezcla se secó nuevamente hasta que el contenido de agua del destilado de oDCB fue menor que 20 ppm. Después, se añadió una mezcla de 17,996 kg de suspensión de Na₂BPA y 4,25% en moles de NaPCP, basado en los moles de Na₂BPA. La polimerización se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento como se usó en el Ejemplo 17. El Mw final de la polieterimida fue 42.000 Daltons, y la polieterimida se procesó y purificó para proporcionar una disolución polimérica al 20% en oDCB.

50 **Ejemplo comparativo 18C**

Se hicieron reaccionar 24,0 kg de una mezcla de 3-CIPA y 4-CIPA (relación en peso 5:95) con 7,16 kg de mPD

en oDCB seco. Una vez que se formó el CIPAMI y el contenido de agua del destilado de oDCB estaba por debajo de 20 ppm, se añadieron 0,28 kg de HEGCl al reactor, y la mezcla se secó nuevamente hasta que el contenido de agua del destilado de oDCB fue menor que 20 ppm. Después, se añadieron 17,767 kg de una mezcla de Na₂BPA y 3,66% en moles de NaPCP, basado en los moles de Na₂BPA. La polimerización se llevó a cabo a una presión de 10 libras-fuerza por pulgada al cuadrado manométrica (psig) (0,069 MPa) en la vasija, mientras se incrementa la temperatura de polimerización hasta 190°C. El Mw final de la polieterimida fue 44.500 Daltons, y la polieterimida se procesó y purificó para proporcionar una disolución de polieterimida al 20% en oDCB.

En la tabla 7 se resumen las condiciones de reacción, incluyendo la presión usada durante la polimerización, el contenido de monómero residual, y el peso molecular medio en peso de las polieterimidias.

Tabla 7

	ONa / Cl (relación en moles)	NaPCP / Na ₂ BPA (% en moles)	Presión	Mw (Daltons)	CIPAMI (ppm)	PAMI (ppm)
Ej. Comp. 18A	0,990	0,00	Atmosférica	44000	500	170
Ej. 18B	1,01	4,25	Atmosférica	42000	147	0
Ej. Comp. 18C	1,00	3,66	10 psig	44500	105	0

Los resultados mostrados en la tabla 7 muestran que la ausencia de NaPCP y la presencia de PA da como resultado un mayor contenido de monómero residual total (CIPAMI y PAMI) en la polieterimida. El ejemplo 18C muestra que incrementar la presión durante la polimerización da como resultado una reducción adicional en el contenido de monómero residual. De este modo, se puede usar una mayor presión, con mayor o igual a 5% en moles de agente de encaperuzamiento del extremo, para lograr una polieterimida que tiene un Mw de menos de 43.000 Daltons y un bajo contenido de monómero residual.

Se realizaron análisis de depósito por segregación superficial para la polieterimida del ejemplo 18B y tres polieterimidias comercialmente disponibles, ULTEM 1010, y dos polímeros ULTEM 1010 fabricados para que tengan un bajo contenido de monómero residual (ULTEM Low-1 y ULTEM Low-2), cada uno de los cuales estaba disponible de SABIC Innovative Plastics. Los resultados se resumen en la tabla 8.

Tabla 8

Muestra	Material Residual	Unidad	Ej. 18B	ULTEM 1010	ULTEM Low-1	ULTEM Low-2
Gránulos	IRGAFOS 168	µg/g	64	207	220	162
Gránulos	Monómero Residual	µg/g	7	245	0	0
Depósito por segregación superficial	IRGAFOS 168	µg/g	138	623	268	478
Depósito por segregación superficial	Monómero Residual	µg/g	0	702	0	0

El material de depósito por segregación superficial de ULTEM 1010, que incluye PA en su fabricación, tiene el contenido más elevado de monómero residual. El ejemplo 18B, ULTEM Low-1 y ULTEM Low-2 no tienen monómero residual en el material de depósito por segregación superficial. El único material de depósito fue IRGAFOS 168, un aditivo. Los resultados obtenidos con el ejemplo 18B ilustran adicionalmente la ventaja de las composiciones de polieterimida de la invención.

Ejemplos 19-23

El fin de estos ejemplos fue evaluar el efecto que la sal de metal alcalino del compuesto monohidroxiaromático tiene sobre el peso molecular de resinas de polieterimida.

Ejemplo 19

Se hicieron reaccionar 25 g de CIPAMI libre de PA con un total de 64,3 g de suspensión de oDCB / sal que contiene 16,6 g de Na₂BPA y 1,5 g de NaPCP usando 0,6 ml de catalizador HEGCl (disolución al 20% en oDCB). La concentración final de sólidos se calculó para que fuese 20% en un sistema de reactor como se describe en los ejemplos previos. La polimerización se completó a 180°C para proporcionar 34 g de un polímero con un Mw de 9184 Daltons y que tiene un contenido de CIPAMI total de 1200 ppm, basado en un peso total del polímero. El peso Mw obtenido fue muy bajo debido a una cantidad elevada de molécula de encaperuzamiento del extremo (NaPCP = 10,6% sobre una base molar frente a Na₂BPA).

En el contexto de la presente invención los resultados muestran que cuando se añadió la sal de metal alcalino del compuesto monohidroxiaromático (NaPCP) en una cantidad molar de 10,6%, el peso molecular de los polímeros resultantes estaba sustancialmente por debajo de 43.000 Daltons. Además, los residuos que se obtuvieron fueron relativamente elevados. Los residuos son anormalmente elevados debido al bajo Mw del polímero.

Ejemplo 20

Se hicieron reaccionar 25 g de CIPAMI libre de PA con un total de 64,3 g de suspensión de oDCB / sal que contiene 16,6 g de Na₂BPA y 2,2 g de NaPCP usando 0,6 ml de catalizador HEGCl (disolución al 20% en oDCB). La concentración final de sólidos se calculó para que fuese 20% en un sistema de reactor como se describe en los ejemplos previos. La polimerización se completó a 180°C para proporcionar 34 g de una masa polimérica con un Mw de menos de 7500 Daltons y que tiene un contenido de CIPAMI total de más de 500 ppm, basado en un peso total del polímero. El peso Mw obtenido fue muy bajo debido a una cantidad elevada de molécula de encaperuzamiento del extremo (NaPCP 15,3% sobre una base molar frente a Na₂BPA). Los residuos fueron anormalmente elevados debido al bajo Mw del polímero.

En el contexto de la presente invención los resultados muestran que cuando se añadió la sal de metal alcalino del compuesto monohidroxiaromático (NaPCP) en una cantidad molar de 10,6%, el peso molecular de los polímeros resultantes estaba sustancialmente por debajo de 43.000 Daltons (aproximadamente 7.500 Daltons).

Ejemplo 21

Se hicieron reaccionar 25,32 g de CIPAMI libre de PA con un total de 76,67 g de suspensión de oDCB / sal que es 19,98% rica en Na₂BPA y 1,375% rica en NaPCP usando 0,6 ml de catalizador HEGCl (disolución al 20% en oDCB). La concentración final de sólidos se calculó para que fuese 20% en un sistema de reactor como se describe en los ejemplos previos. La polimerización se completó a 180°C para proporcionar 34 g de una masa polimérica con un Mw de 28.900 Daltons y que tiene un contenido de CIPAMI total de menos de 100 ppm, basado en un peso total del polímero. El contenido de los extremos de Cl del polímero es menor que 1000 ppm con respecto al polímero.

En el contexto de la presente invención los resultados muestran que cuando se añadió la sal de metal alcalino del compuesto monohidroxiaromático (NaPCP) en una cantidad molar de 10,6%, el peso molecular de los polímeros resultantes fue de aproximadamente 30.000 Daltons, que está sustancialmente por debajo de 43.000 Daltons.

Ejemplo 22

Se hicieron reaccionar 83 g de CIPAMI libre de PA con un total de 244,5 g de suspensión de oDCB / sal que era 21,1% rica en Na₂BPA y 1% rica en NaPCP usando 1,93 ml de catalizador HEGCl (disolución al 20% en oDCB). La concentración final de sólidos se calculó para que fuese 20% en un sistema de reactor como se describe en los ejemplos previos. La polimerización se completó a 180°C para proporcionar 112,5 g de una masa polimérica con un Mw de 36.524 Daltons y que tiene un contenido de CIPAMI total de menos de 100 ppm, basado en un peso total del polímero. El contenido de los extremos de Cl del polímero es menor que 1000 ppm con respecto al polímero.

En el contexto de la presente invención los resultados muestran que cuando se añadió la sal de metal alcalino del compuesto monohidroxiaromático (NaPCP) en una cantidad molar de 5,5%, el peso molecular de los polímeros resultantes estaba sustancialmente por debajo de 43.000 Daltons (es decir, de aproximadamente 36.000 Daltons).

Ejemplo 23

Se hicieron reaccionar 34,72 g de CIPAMI libre de PA con un total de 186,9 g de suspensión de oDCB / sal que es 11,57% rica en Na₂BPA y 0,5% rica en NaPCP usando 1 ml de catalizador HEGCl (disolución al 20% en oDCB). La concentración final de sólidos se calculó para que fuese 20% en un sistema de reactor como se describe en los ejemplos previos. La polimerización se completó a 180°C para proporcionar 47 g de una masa polimérica con un Mw de 39914 Daltons y que tiene un contenido de CIPAMI total de menos de 100 ppm, basado en un peso total del polímero. El contenido de los extremos de Cl del polímero es 1400 ppm, basado en el polímero.

En el contexto de la presente invención los resultados muestran que cuando se añadió la sal de metal alcalino del compuesto monohidroxiaromático (NaPCP) en una cantidad molar de 5%, el peso molecular de los polímeros resultantes estaba por debajo de 43.000 Daltons.

La tabla 9 muestra la cantidad de NaPCP usada en los experimentos, la relación final ONa/Cl para el Mw logrado, y el contenido de residuos. Los residuos totales es la suma de todas las especies con Mw menor que 500 Daltons en las trazas de HPLC.

5 Tabla 9

Ej.	% en moles de NaPCP	ONa/Cl	Mw (Daltons)	Residuos (ppm)	Extremos de Cl
19	10,6	1,12	9184	1200	<2000
20	15,3	1,15	<7500	>500	<2000
21	8	1,02	28900	<100	<750
22	5,5	1,02	36524	<100	<750
23	5	1,02	39914	<100	1400

Los resultados en la tabla 9 muestran que cuando la cantidad de NaPCP fue 5% en moles o más, el polímero resultante tuvo un peso molecular que fue al menos 43.000.

10

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

Tabla 10

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

15

Los resultados en la tabla 10 muestran que se pueden variar las distribuciones de los grupos terminales del polímero, dependiendo de la aplicación. Los artículos moldeados de resinas que tienen tal peso molecular tienen una resistencia al impacto Izod sin entalla de menos de 25 ft-lbs/in, cuando se determina según ASTM D4812 a 23°C, y un índice de fluidez de más de 22 g/10 min cuando se determina según ASTM D1238, a 337°C/6,6 kg.

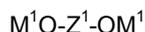
20

REIVINDICACIONES

1. Composición de polieterimida que comprende una polietierimida que comprende una combinación que se ha hecho reaccionar de sales de metales alcalinos y una bis(haloftalimida) de

(a) la combinación de sales de metales alcalinos que comprende

una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxiaromático que presenta la fórmula



y

una sal de metal alcalino de un compuesto monohidroxiaromático que presenta la fórmula



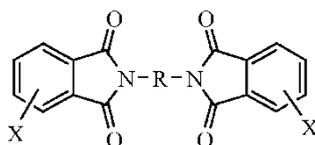
en la que

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

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

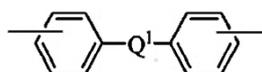
la sal de metal alcalino del compuesto monohidroxiaromático está incluida en una cantidad superior o igual a 5 por ciento en moles sobre la base de los moles totales de las sales de metales alcalinos; con

(b) la bis(haloftalimida) que presenta la fórmula



en la que

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

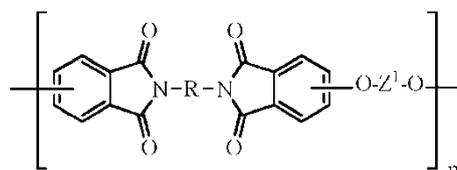


en la que Q^1 se selecciona de entre un enlace directo, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}-$, y un derivado halogenado del mismo, en la que y es un número entero de 1 a 5, $(C_6H_{10})_z$, en la que z es un número entero de 1 a 5; y

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

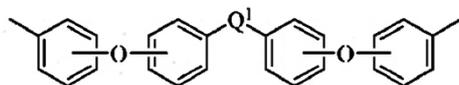
en la que

la polieterimida presenta un peso molecular medio en peso de menos de 43.000 Daltons y comprende unas unidades estructurales de la fórmula



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

2. Composición de polieterimida según la reivindicación 1, en la que R es el resto hidrocarbilo aromático que presenta de 1 a 6 grupos aromáticos, y presenta la fórmula:



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

3. Composición de polieterimida según la reivindicación 1, en la que se aplica una de las condiciones siguientes:

la polieterimida comprende de 0,5 a 4 por ciento en peso de un sustituyente de compuesto monohidroxiaromático, sobre la base del peso total de la polieterimida;

un contenido total de bis(haloftalimida) residual y bis(ftalimida) residual es inferior a 0,05 por ciento en peso, sobre la base del peso total de la polieterimida;

un contenido total de bis(haloftalimida) residual es inferior a 600 ppm, sobre la base del peso total de la polieterimida;

un contenido de cloruro es inferior a 3000 ppm, sobre la base del peso total de la polieterimida;

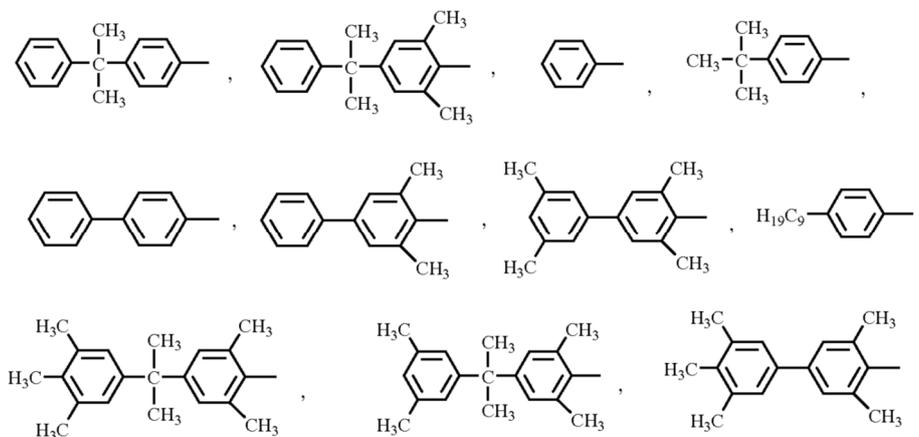
la composición presenta un peso de depósito por segregación superficial de menos de 1,1 mg, cuando se determina utilizando 200 inyecciones a partir de un molde a 100°F (37,8°C) que presenta las dimensiones de 5 x 6 x 0,16 pulgadas (12,7 x 15,2 x 0,4 cm); o

la composición presenta un peso de depósito por segregación superficial de menos de 1,1 mg, cuando se determina utilizando 200 inyecciones a partir de un Dynatup de 350°F (177°C) que presenta las dimensiones de 4 pulgadas (101,6 mm) de diámetro y 0,125 pulgadas (3,175 mm) de grosor.

4. Composición de polieterimida según la reivindicación 1, en la que la sal de metal alcalino se selecciona de entre sales de litio, sales de sodio, sales de potasio, sales de cesio, y una combinación de las mismas.

5. Composición de polieterimida según la reivindicación 1, en la que Z^1 y Z^2 son cada uno independientemente un resto hidrocarbilo policíclico de C₁₂₋₂₄, sustituido opcionalmente con 1 a 6 grupos alquilo de C₁₋₈.

6. Composición de polieterimida según la reivindicación 1, en la que Z^2 se selecciona de entre



y una combinación de las mismas.

7. Composición de polieterimida según la reivindicación 1, en la que la sal de metal alcalino del compuesto monohidroxiaromático es la sal sódica de p-cumilfenol.

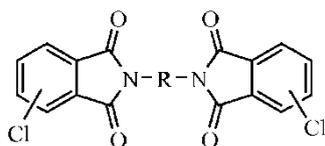
8. Composición de polieterimida según la reivindicación 1, que comprende además un aditivo seleccionado de entre catalizadores, modificadores del impacto, cargas, agentes de refuerzo, antioxidantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores de luz, absorbentes de luz ultravioleta, inactivadores, plastificantes, lubricantes, agentes de liberación de molde, agentes antiestáticos, colorantes, agentes de soplado, retardantes de llama, agentes antigoteo, estabilizantes de la radiación, cargas de refuerzo, cargas en partículas, nanocargas, y una combinación de los mismos.

9. Composición de polieterimida según la reivindicación 1, en la que

la combinación de sales de metales alcalinos comprende

una sal de metal alcalino de bisfenol A, y
una sal de metal alcalino de p-cumilfenol;

la bis(cloroftalimida) presenta la fórmula



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

en la que

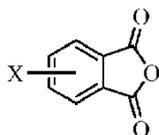
un contenido total de bis(haloftalimida) residual y bis(ftalimida) residual en la composición de polieterimida es inferior a 0,05 por ciento en peso, sobre la base del peso total de la composición, y

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

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

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

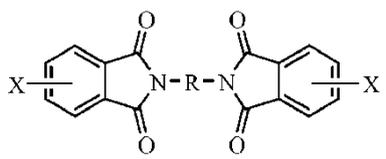
(a) poner en contacto un anhídrido haloftálico que presenta la fórmula



con una diamina orgánica que presenta la fórmula

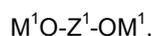


para formar una bis(haloftalimida) que presenta la fórmula



y

(b) poner en contacto la bis(haloftalimida) con una combinación de sales de metales alcalinos que comprende una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxiaromático que presenta la fórmula



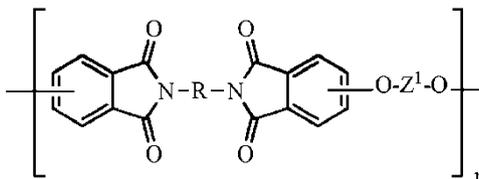
y

una sal de metal alcalino de un compuesto monohidroxiaromático que presenta la fórmula



5 en el que la sal de metal alcalino del compuesto monohidroxiaromático está incluida en una cantidad superior o igual a 5 por ciento en moles, sobre la base de los moles totales de la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxiaromático y la sal de metal alcalino del compuesto monohidroxiaromático,

para formar la polieterimida que comprende unas unidades estructurales que presentan la fórmula

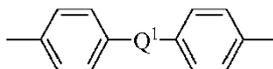


10 en el que en las fórmulas anteriores,

n es superior a 1,

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

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



25 en el que Q¹ se selecciona de entre un enlace, -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, y -(C₆H₁₀)_z-, en el que z es un número entero de 1 a 4, y

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

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

35 y en el que

la polieterimida presenta un peso molecular medio en peso de menos de 43.000 Daltons,

40 una muestra moldeada de la polieterimida presenta una resistencia al impacto Izod sin entalla de menos de 25 ft-lbs/in, cuando se determina según ASTM D4812 a 23°C, y

la polieterimida presenta un índice de fluidez superior a 22 g/10 min, cuando se determina según ASTM D1238, a 337°C/6,6 kg.

45 11. Artículo que comprende la composición de polieterimida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

12. Artículo según la reivindicación 11, seleccionado de entre una lámina, película, lámina de múltiples capas, película de múltiples capas, pieza moldeada, perfil extruido, pieza revestida, y fibra, en el que opcionalmente la lámina se selecciona de entre una lámina de espuma, lámina de papel, y lámina de tejido.

50 13. Procedimiento de formación de un artículo, que comprende conformar, extruir, moldear, hilar, o termoformar la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para formar el artículo.

55 14. Barniz que comprende la composición de polieterimida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, y un disolvente de barniz.

15. Revestimiento en polvo que comprende la composición de polieterimida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, y un polvo de revestimiento.

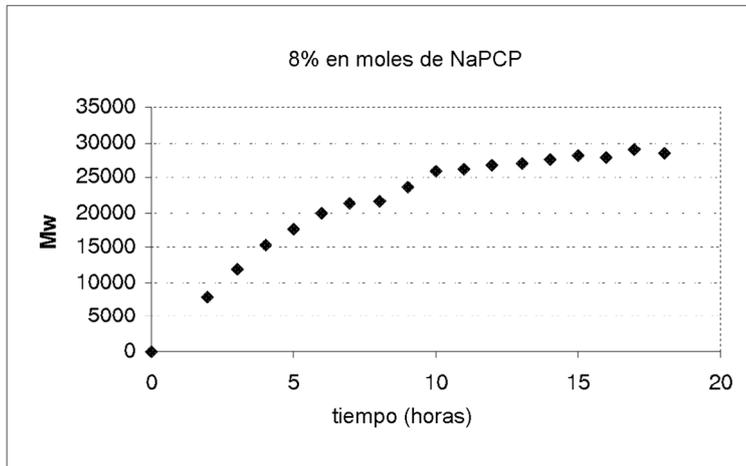


FIG. 1

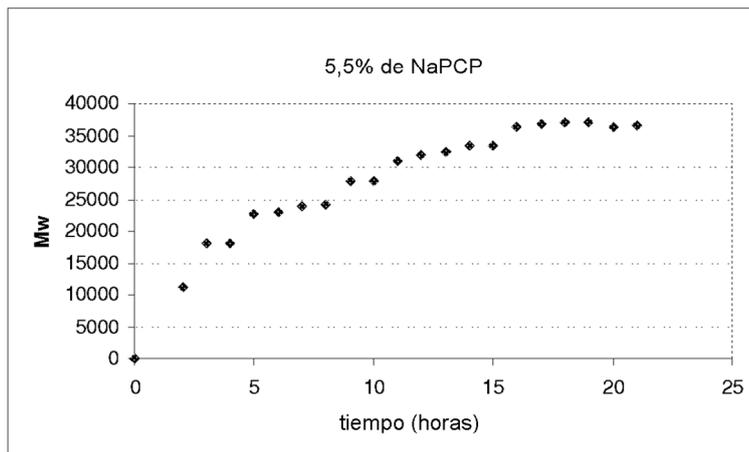


FIG. 2

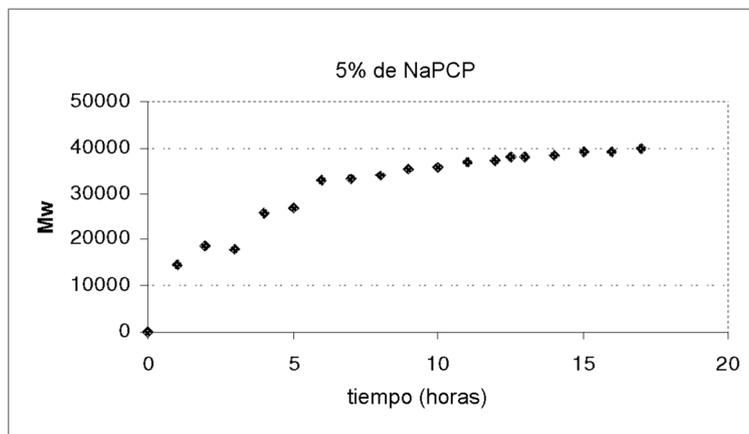


FIG. 3