

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 228**

51 Int. Cl.:

C08G 73/10

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2014** **E 14196127 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018** **EP 2886583**

54 Título: **Polvo de poliimida con elevada estabilidad termooxidativa**

30 Prioridad:

17.12.2013 EP 13197869

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

27.03.2019

73 Titular/es:

EVONIK FIBRES GMBH (100.0%)
Gewerbepark 4
4861 Schörfling am Attersee, AT

72 Inventor/es:

UNGERANK, MARKUS;
MAURER, CHRISTIAN;
DANZER, DIETER;
ROEGL, HARALD y
EDER, JÜRGEN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 706 228 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

Polvo de poliimida con elevada estabilidad termooxidativa

La invención se refiere a cuerpos moldeados con elevada estabilidad termooxidativa que pueden ser producidos mediante procedimientos de conformación directa y de moldeo por compresión en caliente, así como a un nuevo polvo de poliimida para su producción y a un procedimiento para la preparación de este polvo de poliimida.

Poliimiditas de alta temperatura (punto de reblandecimiento $> 300^{\circ}\text{C}$) se pueden adquirir en el comercio en forma de polvo o bien piezas moldeadas. Los productos Vespel[®] de DuPont, Meldin[®] 7000 de Saint Gobain, Plavis[®] de Daelim y Upimol[®] de UBE se pueden adquirir en el mercado solo en forma de piezas moldeadas, mientras que los productos P84[®] NT1 y P84[®] NT2 de Evonik Fibras se comercializan también forma de polvo. A partir de este polvo, la razón social Ensinger Sintimid produce piezas moldeadas con el nombre comercial TECASINT[®]. Los tres primeros productos son químicamente idénticos y se preparan a partir de dianhídrido del ácido piromelítico y 4,4'-diaminodifeniléter. Upimol[®] se prepara a partir de dianhídrido del ácido bifeniltetracarboxílico y diaminodifeniléter o bien fenilendiamina. En el caso de P84[®] NT1 y P84[®] NT2 se trata de copolímeros de bloque de acuerdo con el documento WO 2007009652.

En el documento US 5886129 se enseña que poliimiditas, preparadas a partir de BPDA (dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico) y fenilendiamina presentan buenas estabilidades termooxidativas cuando la relación de p-fenilendiamina (p-PDA) a m-fenilendiamina (m-PDA) es mayor que 60 a 40. Ejemplos comparativos de poliimiditas preparadas con otros monómeros (dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico con ODA (4,4'-diaminodifeniléter) o PMDA (dianhídrido del ácido piromelítico) con ODA) muestran estabilidades termooxidativas comparativamente menores.

Todos los productos antes mencionados presentan propiedades que todavía son susceptibles de mejora. Así, la estabilidad termooxidativa de P84[®] NT1 y NT2 es susceptible de mejora. Además, la preparación de un copolímero de bloque es más compleja que la de un copolímero estadístico.

Vespel[®] y sus derivados y Upimol[®] presentan los siguientes inconvenientes:

- el polvo no se puede adquirir en el mercado libre,
- el producto semiacabado solo puede ser producido según el procedimiento de prensado isostático en caliente, la producción es por lo tanto compleja y costosa,
- se supone que el proceso de preparación es un proceso multietapa complejo.

En el documento EP 1 236 756 A1 se dan a conocer poliimiditas que han de presentar una buena estabilidad térmica y que se emplean allí como laminado a base de poliimida más metal en circuitos eléctricos. Tal como se muestra en los ejemplos comparativos de la presente invención, las poliimiditas del documento EP 1 236 756 A1 presentan, sin embargo, asimismo una estabilidad termooxidativa insuficiente para los sectores de aplicación que son objeto de la presente invención.

Sigue por consiguiente existiendo la necesidad de nuevos cuerpos moldeados con una muy buena estabilidad termooxidativa que puedan ser producidos tanto mediante conformación directa como mediante procedimientos de moldeo por compresión en caliente.

Misión de la presente invención era, por lo tanto, proporcionar nuevos cuerpos moldeados y polvos poliméricos para su preparación que no presenten o solo lo hagan en medida reducida los inconvenientes de los cuerpos moldeados y polvos poliméricos del estado de la técnica. Además, se han de proporcionar procedimientos para su preparación.

Una misión especial puede considerarse en proporcionar un polvo polimérico que sea particularmente bien adecuado para la producción de piezas moldeadas en la conformación directa y/o en el procedimiento de moldeo por compresión.

En otra misión especial, el cuerpo moldeado y el polvo polimérico deben presentar una estabilidad termooxidativa elevada, es decir, una pérdida de masa lo más baja posible a temperaturas mayores que o iguales a 400°C en la corriente de aire.

Asimismo, como misión particular se puede considerar el proporcionar cuerpos moldeados que puedan ser elaborados mecánicamente mejor que TECASINT[®] 1000.

Otra misión especial consistía en poder sinterizar sin burbujas de gas e inclusiones las piezas moldeadas producidas a partir del procedimiento de acuerdo con la invención, que presenten superficies con una elevada calidad y que sus cantos puedan presentar radios de curvatura pequeños, sin que se produzcan desprendimientos.

5 Los cuerpos moldeados y los polvos poliméricos de acuerdo con la invención deben poder producirse de manera sencilla y económica.

Otras misiones no mencionadas explícitamente resultan del contexto general de la siguiente descripción, ejemplos y reivindicaciones.

10 Los problemas se resuelven mediante los cuerpos moldeados según una de las reivindicaciones 1 o 2, un procedimiento para su preparación según la reivindicación 3, el polvo de poliimida de acuerdo con la invención de acuerdo con la reivindicación 4 y un procedimiento para su para su preparación conforme a la reivindicación 9. Formas de ejecución preferidas de la presente invención se dan a conocer en las reivindicaciones dependientes, así como en la descripción y los ejemplos.

15 Los autores de la invención han encontrado, sorprendentemente, que cuerpos moldeados, producidos a partir de un polvo bruto que comprende un polvo de poliimida de acuerdo con la invención, así como el propio polvo de poliimida de acuerdo con la invención presentan una extraordinaria estabilidad termooxidativa. Esto significa que incluso después de una corriente con aire de persistencia prolongada a temperaturas por encima de 400 °C solo presentan una pérdida de peso muy escasa. Tal como se muestra en los Ejemplos y los Ejemplos comparativos, los polvos de acuerdo con la invención muestran aquí claras ventajas frente a P84[®] NT1 y NT2. La elevada estabilidad termooxidativa conduce a ventajas en la aplicación de los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención a 20 temperaturas elevadas (> 300 °C), dado que se ha mejorado la estabilidad frente al oxígeno y, por consiguiente, se ha prolongado la vida útil a la temperatura dada, o son admisibles temperaturas de trabajo elevadas.

25 En comparación con el documento US 5886129, en los polímeros de poliimida de acuerdo con la invención, 1 a 40 % en moles de la mezcla de p-PDA/m-PDA han sido reemplazados por 4,4' ODA. Con ello, pudo alcanzarse una reducción de los costes, a pesar de que al mismo tiempo se garantizó que el material pudiera continuar siendo muy bien elaborado según el procedimiento de conformación directa y el procedimiento de moldeo por compresión en caliente. La reducción en los costes se debe a que mediante el empleo de ODA se requiere menos del BPDA costoso en la poliimida para producir en cada caso 1 kg de polímero. Partiendo del documento US 5886129 no era previsible que esto fuese posible.

30 Mientras que la superficie específica según BET del polvo de poliimida de acuerdo con la invención en el procedimiento de moldeo por compresión en caliente no parece tener efecto esencial alguno, los autores de la invención han encontrado sorprendentemente que se encuentra en relación directa con su capacidad de conformación directa.

35 Por consiguiente, con el polvo de poliimida de acuerdo con la invención se consigue proporcionar un polvo polimérico de alto rendimiento, en particular para el moldeo por compresión en caliente y el procedimiento de conformación directa.

A diferencia de P84[®] NT1 y NT2, en el caso del polímero presente en el polvo de poliimida de acuerdo con la invención no se trata de un copolímero de bloque, sino de un copolímero estadístico, cuya preparación es más sencilla y económica.

40 El polímero contenido en el polvo de poliimida de acuerdo con la invención se prepara a partir de monómeros disponibles a gran escala y económicos, lo cual conduce asimismo a ventajas económicas.

Con el polvo de poliimida de acuerdo con la invención, los fabricantes de piezas moldeadas pueden producir, sin una producción propia del polímero, materiales compuestos y piezas moldeadas. Esta opción la tienen denegada con poliimiditas conocidas en el estado de la técnica, dado que éstas solo están disponibles como pieza moldeada o producto semiacabado.

45 Antes de explicar con mayor detalle en lo que sigue la invención, se definen con mayor precisión algunos términos y expresiones.

“Polvo de poliimida” corresponde a un polvo producido a partir de un polímero de poliimida. Polvos de poliimida de acuerdo con la invención se producen preferiblemente a partir del polvo obtenido a partir del procedimiento de acuerdo con la invención según las etapas i) a v) explicadas con mayor detalle más adelante.

Por "polvo bruto" se entiende el polvo a partir del cual que se prepara el cuerpo moldeado. El polvo bruto puede contener varios polvos de poliimida diferentes, de los que al menos uno es un polvo de poliimida de acuerdo con la invención. Si están contenidos varios polvos de poliimida diferentes, entonces preferiblemente más de 50 % en peso, de manera particularmente preferida más de 70 % en peso, de manera muy particularmente preferida más de 80% en peso, de manera especialmente preferida más de 90 % en peso y de manera muy especialmente preferida más de 90 % en peso de la proporción del polvo de poliimida en el polvo bruto son polvos de poliimida de acuerdo con la invención. En la variante más preferida, los polvos brutos comprenden como polvos de poliimida exclusivamente polvos de poliimida de acuerdo con la invención. Si el polvo bruto contiene exclusivamente un polvo de poliimida de acuerdo con la invención, entonces el "polvo bruto" corresponde al "polvo de poliimida".

Junto a polvos poliméricos, el polvo bruto puede contener, sin embargo, también otras sustancias aditivas. En este caso, el polvo bruto se denomina "compuesto". La composición de compuestos de este tipo se explica con mayor detalle más adelante.

Los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención se producen a partir de un polvo bruto que comprende un polvo de poliimida, cuyo polímero de poliimida se compone de al menos un componente (A) de dianhídrido del ácido tetracarboxílico aromático y al menos un componente (B) de diamina, caracterizados porque

al menos un componente (A) de dianhídrido del ácido tetracarboxílico aromático se compone en un 60 a 100 % en moles de dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA) y en un 40 a 0 % en moles de dianhídrido del ácido piromelítico (PMDA)

y

al menos un componente (B) de diamina es una mezcla a base de p-fenilendiamina (p-PDA), m-fenilendiamina (m-PDA) y 4,4'-diaminodifeniléter (ODA).

Preferiblemente, los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención se producen a partir de un polvo bruto que comprende un polvo de poliimida que se compone de nuevo de un polímero de poliimida que está constituido por: al menos un, preferiblemente un componente (A) de dianhídrido del ácido tetracarboxílico aromático que se compone en un 60 a 100 % en moles de dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA) y en un 40 a 0% en moles de dianhídrido del ácido piromelítico (PMDA)

y

y al menos un, preferiblemente un componente (B) de diamina que se trata de una mezcla a base de p-fenilendiamina (p-PDA), m-fenilendiamina (m-PDA) y 4,4'-diaminodifeniléter (ODA).

La forma del polvo de poliimida de acuerdo con la invención particularmente adecuada para el procedimiento de conformación directa presenta una superficie según BET en el intervalo de 10 a 200 m²/g, preferiblemente de 20 a 150 m²/g, de manera particularmente preferida de 40 a 120 m²/g y de manera muy particularmente preferida de 60 a 100 m²/g. Si la superficie específica según BET es demasiado pequeña, entonces el material pierde su capacidad de conformación directa y según este procedimiento no se pueden producir piezas con propiedades mecánicas suficientes.

El componente (A) de dianhídrido de ácido tetracarboxílico aromático se compone preferiblemente en un 65 a 100 % en moles de BPDA y en un 35 a 0 % en moles de PMDA, de manera particularmente preferida en un 70 a 100 % en moles de BPDA y en un 30 a 0 % en moles de PMDA, de manera particularmente preferida mayor que o igual a 95 % en moles de BPDA y de manera especialmente preferida en un 100 % en moles de BPDA. En una forma de realización alternativa, se compone preferiblemente en un 65 a 95 % en moles de BPDA y en un 35 a 5 % en moles de PMDA, de manera especialmente preferida en un 67 a 90 % en moles de BPDA y en un 33 a 10 % en moles de PMDA. La elección del dianhídrido de ácido tetracarboxílico influye sobre el punto de transición vítrea del polímero de poliimida. Éste aumenta con un contenido creciente en PMDA. Un punto de transición vítrea creciente conduce de nuevo a una temperatura de sinterización creciente y aumenta la viscosidad inherente. Con ello, la aptitud para el tratamiento del polvo de poliimida de acuerdo con la invención se vuelve peor en el procedimiento de moldeo por compresión en caliente. En el caso de un contenido en PMDA superior a aprox. 40 % en moles, la pérdida de peso aumenta y con ello disminuye la estabilidad termooxidativa del material.

El componente (B) de diamina se compone preferiblemente en un 60 a 99 % en moles de PDA y en un 40 a 1 % en moles de ODA, preferiblemente en un 65 a 95 % en moles de PDA y en un 35 a 5 % en moles de ODA y de manera particularmente preferida en un 65 a 80 % en moles de PDA y en un 35 a 20 % en moles de ODA. La relación de PDA a ODA influye asimismo sobre el punto de transición vítrea de la poliimida. Éste disminuye con un contenido creciente en ODA. Un punto de transición vítrea demasiado bajo conduce a una estabilidad térmica insuficiente. En el caso de un contenido en ODA superior a 40 % en moles, la pérdida de peso aumenta y con ello disminuye la estabilidad termooxidativa del material.

- “PDA” representa en el marco de la presente invención una mezcla a base de p-PDA y m-PDA, encontrándose la relación p-PDA a m-PDA preferiblemente en el intervalo de 5:95 a 95:5, de manera particularmente preferida en el intervalo de 20:80 a 95:5, de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 50:50 a 95:5, de manera especialmente preferida en el intervalo de 60:40 a 85:15 y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 60:40 a 70:30. La relación de p-PDA a m-PDA influye sobre el punto de transición vítrea de la poliimida y el tratamiento según el procedimiento de conformación directa. Poliimiditas con una elevada proporción de diamina m-PDA presentan un punto de transición vítrea mayor. Poliimiditas con mezclas a base de p-PDA y m-PDA presentan una capacidad de conformación directa mejor y proporcionan piezas moldeadas con mejores propiedades mecánicas que piezas moldeadas a base de poliimiditas que en cada caso presentan solo un isómero en forma pura.
- Como ya se mencionado, la composición del polímero de acuerdo con la invención procura que las piezas moldeadas de acuerdo con la invención y el polvo de acuerdo con la invención presenten una estabilidad termooxidativa muy buena. Así, la pérdida de peso del polvo de acuerdo con la invención no tratado después de un tiempo de permanencia de 400 a 1400 min en la corriente de aire a 400 °C se encuentra en el intervalo de 0,25 a 0,5 % en peso. En comparación con ello, los tipos P84[®] NT se encuentran bajo las mismas condiciones en pérdidas de peso superiores a 2 % en peso. Una poliimida que solo se componga de PMDA y de ODA, p. ej., Vespel SP, presenta una pérdida de peso bajo estas condiciones de 1,5 % en peso.
- El polvo de poliimida de acuerdo con la invención presenta preferiblemente una viscosidad inherente en ácido sulfúrico concentrado, antes de la producción de las piezas moldeadas y de la sinterización, de 10 a 100 ml/g, preferiblemente de 15 a 80 ml/g y de manera particularmente preferida de 20 a 50 ml/g. La viscosidad inherente como medida de la masa molar de la poliimida de acuerdo con la invención, insoluble por lo demás en disolventes dipolares apróticos, influye sobre las propiedades mecánicas de las piezas moldeadas producidas a partir de ella. Si la viscosidad inherente es demasiado pequeña, entonces empeoran las propiedades mecánicas para una aplicación técnica de la pieza moldeada.
- Además, el polvo de poliimida de acuerdo con la invención presenta preferiblemente un tamaño de grano d₉₀ de 1 a 300 µm, preferiblemente de 5 a 150 µm, de manera particularmente preferida de 10 a 100 µm y de manera especialmente preferida de 15 a 80 µm. El tamaño del grano influye sobre las propiedades de conformación directa del polvo de poliimida de acuerdo con la invención. Polvos con un tamaño de grano pequeño se pueden elaborar mejor según el procedimiento de conformación directa y proporcionan piezas moldeadas con mejores propiedades mecánicas.
- Un procedimiento preferido para la preparación del polvo de poliimida de acuerdo con la invención comprende las siguientes etapas:
- preparación de un ácido poliamídico a partir de al menos un componente (A) de dianhídrido de ácido tetracarboxílico y un componente (B) de diamina en un disolvente dipolar aprótico
 - imidación del ácido poliamídico
 - precipitación de la poliimida resultante
 - lavado del polvo de poliimida
 - secado del polvo de poliimida,
- en donde las etapas ii) y iii) se pueden realizar por separado o conjuntamente en una etapa, y las etapas iv) y v) se pueden realizar en las secuencias descritas más adelante.
- En la etapa i) se hace reaccionar preferiblemente BPDA o una mezcla a base de BPDA y PMDA como componente (A) con una mezcla a base de p-PDA, m-PDA y ODA como componente (B) en un disolvente dipolar aprótico.
- Las respectivas relaciones de BPDA y PMDA o bien de p-PDA, m-PDA y ODA en los componentes (A) y (B) se eligen tal como se describe más arriba.
- Como disolventes dipolares apróticos se utilizan preferiblemente dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, sulfolano, piridina o mezclas de los mismos.
- La reacción puede llevarse a cabo de manera que se disponen las diaminas y se añaden los dianhídridos, sin embargo, también es posible disponer los dianhídridos y añadir las diaminas. La adición del segundo componente puede tener lugar en porciones, pero se prefiere una adición continua.

La reacción tiene lugar preferiblemente a -10 hasta 80 °C, de manera muy particularmente preferida a 0 hasta 30 °C, dado que la reacción es exotérmica y a temperaturas elevadas imida al ácido poliamídico. El agua que se libera en este caso degrada el ácido poliamídico mediante hidrólisis autocatalítica.

5 En la etapa i) se forma un ácido poliamídico que en las subsiguientes etapas se transforma en una poliimida. Aquí se han de aplicar los procesos de imidación habituales de la bibliografía, tales como, por ejemplo, una imidación térmica o una imidación química.

10 La imidación química tiene lugar preferiblemente con una base, de manera particularmente preferida con una base nitrogenada terciaria, en particular piridina o trietilamina, y preferiblemente un agente sustractor de agua, de manera particularmente preferida anhídrido del ácido acético, anhídrido del ácido trifluoroacético o cloruro de acetilo o cloruro de tionilo.

Dado que la imidación química proporciona una poliimida insoluble, ésta precipita inmediatamente después de la adición del agente de imidación o forma un gel que debe ser desmenuzado y lavado. Es difícil un control del tamaño de partículas del polvo de acuerdo con la invención, por lo tanto se prefiere la imidación térmica.

De manera particularmente preferida, dado que es muy económica, se imida térmicamente de la siguiente manera:

15 El ácido poliamídico de la etapa i) se conduce preferiblemente de forma continua, de manera particularmente preferida por debajo del nivel, es decir, por debajo del nivel del líquido en un disolvente dipolar aprótico en ebullición y, con ello, imida térmicamente al ácido poliamídico y lo transforma bajo disociación del agua en una poliimida. El agua de reacción resultante se separa del sistema de forma continua, preferiblemente mediante destilación. La poliimida resultante es insoluble y precipita. La introducción por debajo del nivel tiene la ventaja de que se impide
20 que el árbol del agitador y las paletas adquieran un recubrimiento mediante el ácido poliamídico introducido.

Como disolvente dipolar aprótico se utiliza preferiblemente el mismo disolvente que en la etapa i).

25 El ácido poliamídico se incorpora con agitación en el disolvente dipolar aprótico en ebullición. El disolvente contiene preferiblemente un ácido o una amina como catalizador y, opcionalmente, un coadyuvante de precipitación, con el fin de catalizar la reacción de imidación. Preferiblemente, como catalizador se emplean ácidos, de manera particularmente preferida ácidos minerales o ácidos orgánicos, de manera muy particularmente preferida ácido fosfórico o ácido bencenosofónico, en cantidades de 0,1 a 3 % en peso referido al ácido poliamídico, preferiblemente de 0,25 a 2 % en peso. Dado que el agua debe ser eliminada del reactor durante la imidación, se prefiere no incorporar agua innecesaria con el catalizador. Por lo tanto, se prefiere utilizar catalizadores lo más anhidros posibles, de manera particularmente preferida catalizadores anhidros.

30 Cuando se ha iniciado la imidación, la poliimida resulta en forma de un precipitado fino, es decir, las etapas ii) y iii) se fusionan en una etapa.

35 El agua de imidación que resulta durante la reacción se separa del sistema, preferiblemente mediante una sencilla destilación continua. En este caso, no es necesario agente de arrastre alguno que proporcione una mezcla de ebullición ternaria con agua, tal como, por ejemplo, tolueno o xileno. Se retira tal cantidad de disolvente del sistema que el contenido del reactor se mantenga constante también en el caso de una aportación continua de ácido poliamídico. A diferencia del funcionamiento en tandas (calentamiento de un ácido poliamídico en un disolvente hasta el punto de ebullición), en el caso de la adición continua se forma solo una pequeña cantidad de agua por unidad de tiempo que puede ser eliminada fácilmente y de forma rápida del sistema mediante destilación. Con ello se suprime claramente una hidrólisis del ácido poliamídico por parte del agua de imidación. Además de ello, la
40 reacción está casi pseudo-diluida, dado que siempre se encuentre en solución solo una pequeña cantidad de ácido poliamídico. Por lo tanto, se pueden preparar partículas muy pequeñas (< 100 µm). El tamaño del grano es tanto menor cuanto más se trabaje de forma diluida en el proceso. Un elevado contenido en sólidos en la suspensión resultante fomenta la aglomeración de las partículas, por lo cual se obtiene un polvo de poliimida más tosco. No es necesario un proceso de molienda. Una vez realizada la adición y de un posible tiempo de reacción posterior durante
45 aproximadamente 1 a 2 h, preferiblemente a la temperatura de ebullición del disolvente, la suspensión se enfría y se elabora.

50 El tamaño de grano del polvo polimérico de acuerdo con la invención puede controlarse de manera determinante mediante la adición de aditivos, preferiblemente coadyuvantes de precipitación en el disolvente dipolar aprótico antes del comienzo de la etapa de imidación. Mediante la adición de los aditivos se acelera la formación de gérmenes de la partícula polimérica durante la precipitación. Se emplean preferiblemente sustancias inorgánicas, insolubles en el disolvente, de manera particularmente preferida ácido silícico pirógeno (Aerosil), óxidos de metales pirógenos (aeróxidos AluC), grafito o sales de metales alcalinos. Preferiblemente, aquí se emplean aditivos que

también se emplean para la mezcla del polvo (grafito) o que no tienen influencia alguna sobre la estabilidad termooxidativa (ácidos silícicos pirógenos). La concentración de los aditivos debería oscilar entre 0,01% y 1% referido al disolvente dispuesto, preferiblemente entre 0,03% y 0,7%, de manera especialmente preferida entre 0,05% y 0,5%.

- 5 La temperatura de ebullición del disolvente debería oscilar entre 140 °C y 300 °C, preferiblemente entre 145 °C y 180 °C y de manera muy particularmente preferida entre 150 °C y 170 °C. En el caso de disolventes de elevado punto de ebullición, el punto de ebullición puede reducirse o bien ajustarse también mediante la aplicación de una depresión. Si la temperatura es demasiado baja, entonces disminuye la velocidad de imidación. Si la temperatura se elige demasiado elevada, entonces se puede producir un apelmazamiento de las partículas de poliimida.
- 10 En una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención, el proceso de imidación se lleva a cabo de forma continua en dos o más calderas con agitador conectadas en cascada, incorporando una solución de ácido poliamídico de la etapa i) de forma continua en un disolvente dipolar aprótico en ebullición en la primera de las calderas con agitador, se separa por destilación una parte del disolvente para separar el agua de imidación, la suspensión en exceso se conduce a la segunda caldera con agitador y allí se elimina de nuevo una
- 15 parte del disolvente para la separación del agua de imidación y, finalmente, de la última caldera de la cascada de calderas con agitador se retira la suspensión acabada. Este proceso tiene la ventaja de que es más continuo y, por consiguiente, se puede preparar un producto muy uniforme.

El polvo se presenta después de la imidación, por norma general, en una suspensión con contenido en disolvente. En este caso, se prefiere liberar al polvo de disolvente y de catalizador.

- 20 Un modo preferido es la evaporación del disolvente, preferiblemente a través de secado por pulverización (etapa v)), seguido de una extracción del polvo con agua en la etapa iv) para la separación del catalizador.

- Otro modo asimismo preferido es el desplazamiento de disolvente y catalizador a través de un lavado de dilución en la etapa iv). La suspensión se mezcla en este caso con agua y se separa por filtración. La torta de filtración resultante o la suspensión concentrada se mezcla de nuevo con agua y se filtra de nuevo. El proceso se repite hasta
- 25 que el disolvente y el catalizador se hayan separado por lavado. Como materiales de filtro pueden servir, por ejemplo, pero no de forma exclusiva, tejidos metálicos, fritas de vidrio, filtros de tejido y membranas.

- Un modo particularmente preferido para el lavado del polvo es la aplicación de un procedimiento de filtración en corriente transversal que emplea una membrana porosa. Con ello, el polvo es retenido y la fase líquida atraviesa la membrana. De esta forma, el disolvente y el catalizador pueden ser expulsados a través de un lavado de dilución, de
- 30 modo que en el sistema ya solo queda una cantidad mínima de disolvente y/o catalizador.

- La suspensión de polvo o bien la torta de filtración húmeda se secan entonces en la etapa v) con procedimientos de secado habituales, tales como, pero no de forma exclusiva, evaporadores de capa fina, secadores por pulverización, granuladores por pulverización, armarios de secado, secadores horizontales, verticales o filtros de Büchner caldeables. En este caso, se seca preferiblemente a temperaturas de 50 a 200 °C, de manera particularmente
- 35 preferida de 50 a 150 °C, de manera muy particularmente preferida de 60 a 140 °C, de manera especialmente preferida a 70 hasta 130°C y de manera muy especialmente preferida a 80 hasta 120 °C. Un secado a temperaturas más elevadas puede conducir a una reducción indeseada de la superficie específica según BET, de modo que el polvo ya solo puede ser elaborado según el procedimiento de moldeo por compresión en caliente.

- 40 Cuando el polvo de acuerdo con la invención deba ser elaborado mediante moldeo por compresión en caliente, entonces debe ser calentado después del secado todavía hasta al menos 250 °C con el fin, primero, de alcanzar una imidación posterior completa y, en segundo lugar, garantizar una separación de los componentes volátiles. Esto es necesario con el fin de impedir la formación de huecos y, con ello, puntos defectuosos durante el proceso de moldeo por compresión en caliente.

- El polvo de acuerdo con la invención se lava preferiblemente hasta que el contenido en disolvente sea menor que o igual a 1 % en peso, preferiblemente de 0,001 a 0,5 % en peso, de manera particularmente preferida de < 0,1 % en peso, de manera muy especialmente preferida de < 0,01%. Una proporción elevada de componentes volátiles perturbaría de lo contrario al proceso en el moldeo por compresión en caliente y en la conformación directa.
- 45

- El polvo de acuerdo con la invención se puede elaborar muy bien según el procedimiento de moldeo por compresión en caliente. Si la superficie según BET del polvo de acuerdo con la invención se encuentra en el intervalo preferido
- 50 arriba mencionado, entonces mediante la particular combinación a base de composición polimérica y superficie específica según BET se consigue que el polvo de poliimida de acuerdo con la invención esté también capacitado de

manera extraordinaria para la conformación directa. El polvo de acuerdo con la invención muestra, además, debido a su estabilidad termooxidativa claras ventajas con respecto a P84[®]NT1 y P84[®]NT2, así como frente a Sintimid 1000[®].

Para la producción de cuerpos moldeados es posible añadir al polvo bruto, junto al polvo de poliimida de acuerdo con la invención, también otros polvos de poliimida y/o sustancias aditivas. Para ello, se preparan compuestos a partir del o de los polvos de poliimida y de las sustancias aditivas.

En principio, son posibles todas las sustancias aditivas que superen sin daño el proceso de moldeo por compresión en caliente o el de conformación directa. Entran en consideración, por ejemplo, pero no de forma exclusiva las siguientes cargas: politetrafluoroetileno, grafito, disulfuro de molibdeno, nitruro de boro, óxidos de metales, fibras de carbono y de vidrio, carbonado de calcio, sulfato de bario, metales, dióxido de silicio y mezclas a base de las sustancias antes mencionadas. La cantidad de sustancia aditiva, preferiblemente una carga o una mezcla de cargas, puede encontrarse, referida a la cantidad del polímero, entre 0,1 % en peso y 90 % en peso.

Los compuestos pueden prepararse según tres procedimientos diferentes.

Procedimiento 1:

La sustancia aditiva se incorpora en este procedimiento en la etapa de imidación ii). Antes del inicio de la imidación, la sustancia aditiva se suspende en disolvente en ebullición. Mediante la imidación, se alcanza, en particular en el caso de algunas cargas (p. ej., grafito, disulfuro de molibdeno, fibras de carbono) un revestimiento con el polímero de acuerdo con la invención. Esto mejora la adherencia entre carga y matriz y aumenta las resistencias mecánicas de los compuestos. El recubrimiento de la sustancia aditiva mediante el polvo de poliimida es preferiblemente de un grosor entre 0,1 µm y 50 µm.

Procedimiento 2:

Una vez que la suspensión polimérica se haya liberado de disolvente y de catalizador tal como se describe arriba, se puede incorporar con agitación en la suspensión acuosa la sustancia aditiva, preferiblemente una carga. Mediante los procesos de separación y secado descritos más adelante se prepara un compuesto muy homogéneo.

Procedimiento 3:

Después del secado de la suspensión polimérica se obtiene un polvo de acuerdo con la invención. A este polvo se le puede añadir en un mezclador de secado adecuado la sustancia aditiva, preferiblemente una carga. Una buena mezcla solo se puede conseguir mediante una elevada incorporación de cizallamiento, con el fin de que se puedan desmenuzar posibles agregados.

A partir del polvo de poliimida de acuerdo con la invención o bien de los compuestos de acuerdo con la invención pueden producirse, como ya se ha mencionado varias veces, cuerpos moldeados. De manera particularmente preferida, los cuerpos moldeados se producen mediante procedimientos de conformación directa o de moldeo por compresión en caliente. Otros procedimientos que entran en consideración pueden ser, p. ej., acuñación en caliente o extrusión RAM.

En el procedimiento de conformación directa preferido se conforma primeramente una pieza prensada en la que se comprime un polvo bruto, que comprende o se compone del o de los polvos de poliimida o material compuesto de acuerdo con la invención a presiones elevadas de 0,1 a 10 t/cm², preferiblemente de 2 a 7 t/cm², a una temperatura entre 0 °C y 100 °C, preferiblemente entre 15 y 40 °C. Las piezas prensadas obtenidas en este caso (denominadas piezas verdes) se sinterizan preferiblemente, con una densidad > 1,20 g/ml, de manera particularmente preferida de 1,25 a 1,5 y de manera muy especialmente preferida de 1,25 a 1,4 g/ml, preferiblemente en una atmósfera de aire o de gas protector, tal como, por ejemplo, nitrógeno, a temperaturas de 250 a 600 °C, preferiblemente de 300 a 500 °C, de manera particularmente preferida a 350 hasta 480 °C y de manera muy particularmente preferida a 350 hasta 450 °C durante 0,1 a 10, preferiblemente durante 1 a 3 horas. De manera particularmente preferida, las piezas se calientan en el horno de sinterización con una rampa de 0,1 a 5 °C/min, de manera especialmente preferida con 0,5 a 2 °C/min hasta la temperatura de sinterización final.

En un procedimiento de moldeo por compresión en caliente preferido, se produce un cuerpo moldeado en el que se prensa un polvo bruto, que comprende o que consiste en el o los polvos de acuerdo con la invención o el material compuesto, a presiones de 100 a 1000 bares, preferiblemente a 300 hasta 500 bares y a una temperatura por encima del punto de transición vítrea del polímero, preferiblemente a 300 hasta 500 °C hasta la sinterización completa.

Las piezas moldeadas de acuerdo con la invención (las expresiones “cuerpos moldeados” y “piezas moldeadas” se utilizan de manera sinónima) se utilizan para la producción de cuerpos moldeados de material sintético según procedimientos de elaboración y conformación mecánicos y térmicos habituales, en particular como pinzas en la industria del vidrio o como cojinetes y casquillos de rodamiento, juntas y anillos de junta, guías, asientos de válvula, válvulas de cierre, guarniciones de freno, válvulas en turbocargadores o compresores, componentes de cojinetes tales como jaulas o bolas, clavijas de bujías de encendido, enchufes de prueba y soportes de plaquitas en la industria electrónica, piezas de aislamiento eléctricas y térmicas, anillos de émbolo para compresores, anillos de presión para transmisiones, juntas de tubos resistentes a la radiación y a los productos químicos, guarniciones de freno, forros de fricción, herramientas de diamante ligadas con resina sintética o férulas en la cromatografía de gases.

Métodos de medición:

Superficie específica según BET:

Las muestras se desgasifican antes de la medición a 50 °C hasta una presión de 9 µm de Hg. La medición de la absorción de nitrógeno se lleva a cabo a continuación en un aparato Micromeritics ASAP 2020 a una temperatura de 77 K. La superficie específica se calcula según el modelo de Brunauer, Emmet y Teller (BET).

Determinación del peso molecular M_w , M_p y M_n de los ácidos poliamídicos

La determinación de la masa molar tiene lugar con ayuda de cromatografía de permeación en gel. El calibrado tiene lugar con patrones de poliestireno. Las masas molares reseñadas se han de entender, por lo tanto, como masas molares relativas.

Se utilizaron los siguientes componentes y ajustes:

HPLC	bomba WATERS 600, autoinyector 717, detector UV 2487
Antecolumna	antecolumna PSS SDV
Columnas	PSS SDV 10 µm 1000, 10 ⁵ y 10 ⁶ Å
Eluyente	LiBr 0,01 M + H ₃ PO ₄ 0,03 M en DMF (filtrado en condiciones estériles, 0,45 µm)
Caudal	1,0 ml/min
Tiempo de funcionamiento	45 min
Presión	~ 1550 psi
Longitud de onda	270 nm (en el caso de utilizar el detector UV)
Volumen de inyección	50 µl o bien 20 µl (para soluciones de c > 1 g/l)
Patrones	patrones de PS (poliestireno) (distribuidos estrechamente 300-3.10 ⁸ , PSS)

Verificación de la estabilidad termooxidativa:

Aprox. 10 mg del polvo polimérico a examinar (polvo bruto sin adición de PTFE) se calientan a 400 °C en una corriente de aire sintético a razón de 5 °C/min. Se vigila entonces a lo largo del tiempo la pérdida de peso. Como resultado del análisis sirve la pérdida de peso en el espacio de 1000 min entre un tiempo de funcionamiento de 400 a 1400 min.

Determinación de la viscosidad inherente

La viscosidad inherente se determina mediante la determinación de la viscosidad cinemática mediante un viscosímetro Ubbelohde. Para ello, 250 mg del polvo de poliimida se pesan en un matraz de 50 ml y éste se mezcla en 2/3 con ácido sulfúrico conc. Después de la disolución completa, el matraz se llena hasta 50 ml con ácido sulfúrico conc. y a continuación se filtra. Después, la solución se transfiere al capilar de Ubbelohde. La medición propiamente dicha se lleva a cabo a 25 °C.

Medición del tamaño de grano del polvo (en seco, húmedo)

La medición del tamaño de grano del polvo se lleva a cabo mediante el aparato Malvern Mastersizer 2000 y se determina tanto directamente a partir de la suspensión precipitada como a partir del polvo secado. Para la determinación de la granulometría en la suspensión se utiliza la unidad de dispersión en húmedo HydroS, para la determinación del polvo, la unidad de dispersión en seco Scirocco.

El principio de la medición se basa en la difracción láser, midiéndose la intensidad de la luz difractada de un rayo láser que atraviesa una muestra dispersada. De acuerdo con la teoría de Fraunhofer, partículas pequeñas generan un mayor ángulo de dispersión. A partir del modelo de difracción obtenido se calculan el tamaño de las partículas y una distribución estadística. Para la determinación mediante la unidad de dispersión en húmedo se emplean algunas

pocas gotas, para la medición mediante la unidad de dispersión en seco 2 – 3 g (en función de la densidad aparente) de la muestra.

Determinación de la densidad de la pieza en verde o bien pieza sinterizada

5 Para la determinación de la densidad de las piezas moldeadas, las piezas se pesan y se miden mediante un pie de rey. A partir de los datos medidos se calcula a continuación la densidad de la pieza moldeada respectiva.

Determinación de la resistencia a la compresión, resistencia a la rotura por flexión, módulo E y alargamiento

10 La determinación de la resistencia a la compresión de la pieza moldeada sinterizada se lleva a cabo mediante la *máquina de ensayo Universal Zwick Z050* con una dosis de medición de la fuerza de 50 kN de acuerdo con la norma EN ISO 604. La velocidad de ensayo asciende a 2 mm/min. Se evalúan en este caso el módulo E, el máximo de fuerza y el alargamiento en el caso de un máximo de fuerza. La determinación de la resistencia a la rotura por flexión de la pieza moldeada sinterizada se lleva a cabo mediante la *máquina de ensayo Universal Zwick Z050* con una dosis de medición de la fuerza de 1 kN conforme a la norma EN ISO 178. La velocidad de ensayo asciende a 10 mm/min. En este caso, se evalúa el módulo E, el máximo de fuerza y el alargamiento de rotura.

15 Los siguientes ejemplos sirven para una explicación más detallada y para una mejor comprensión de la presente invención, pero no limitan a ésta de modo alguno.

Ejemplo 1: Preparación del ácido poliamídico

20 En un reactor de 130 L equipado con un refrigerador de reflujo, refrigeración del reactor, mecanismo agitador y barrido con nitrógeno, se dispusieron 1468 g (7,333 moles) de 4,4'-oxidianilina, 529 g (4,889 moles) de m-fenilendiamina y 1057 g (9,778 moles) de p-fenilendiamina y se disolvieron en 90760 g de DMF. La solución transparente se enfría a continuación hasta 15 °C. En varias etapas se añaden 6300 g (21,413 moles) de dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA), con lo cual se observa un aumento lento de la viscosidad de la solución. Para un control mejor del proceso se aportan dosificadamente de manera adicional 128 g (0,587 moles) de dianhídrido del ácido piromelítico (PMDA) disueltos en 1152 g de DMF, con lo cual la viscosidad continúa aumentando. Esta solución viscosa se agita durante 3 h a 15 °C después de finalizado el aumento de la viscosidad y, a continuación, se bombea a un recipiente colector para la posterior imidación. El proceso de la preparación de ácido poliamídico se repite después de ello una vez, de modo que se encuentran a disposición 200 kg de solución de ácido poliamídico.

La cromatografía de permeación en gel del ácido poliamídico presenta una masa molar M_n de 137047 Da, un M_w de 396919 Da y un M_p de 356559 Da.

Ejemplo 2: Preparación de la poliimida

35 En un reactor de 250 L con columna de destilación y refrigerador de reflujo, mecanismo agitador, calefacción y colector de dosificación se disponen 90 kg de DMF y en ellos se disuelve 1 kg de ácido fosfórico. La solución se calienta hasta ebullición. En el disolvente en ebullición se aporta a continuación dosificadamente el ácido poliamídico preparado en el Ejemplo 1 con una velocidad de 43 kg/h, mientras que al mismo tiempo se retiran de la parte superior de la columna de destilación 32 kg de condensado/h. Ya después de una pequeña adición se forma un precipitado de polvo polimérico imidizado. Después de la adición completa, la suspensión se continúa haciendo reaccionar todavía durante 2 horas con un disolvente en ebullición y según las circunstancias se retira condensado en la parte superior de la columna de destilación.

40 La suspensión se enfría a la temperatura ambiente y se diluye con agua. La suspensión se lava a continuación a través de una filtración en corriente transversal con agua hasta que la suspensión presente un contenido en DMF de < 0,1%. A continuación, la suspensión se espesa, se mezcla con 0,5% de PTFE y se seca en un secador de pulverización con un pulverizador centrífugo a una temperatura del gas de 130 °C.

45 El polvo de poliimida seco presenta un tamaño de grano $d(0,1) = 9,7 \mu\text{m}$, $d(0,5) = 34,4 \mu\text{m}$ y $d(0,9) = 69,2 \mu\text{m}$. Ensayos termogravimétricos del polvo muestran una pérdida de masa de 0,41%. Una medición de la sorción de nitrógeno según BET proporciona una superficie específica de 72,9 m²/g. La viscosidad inherente del polvo de poliimida asciende a 29,48 cm³/g.

Ejemplo 3: Preparación de un polvo de poliimida con un tamaño de grano pequeño

La preparación del polvo de poliimida se lleva a cabo análogamente a las instrucciones de trabajo descritas en los Ejemplos 1+2. Para el ácido poliamídico se disponen 1702 g (8,500 moles) de 4,4'-oxidianilina, 613 g (5,667 moles) de m-fenilendiamina y 1226 g (11,333 moles) de p-fenilendiamina disueltos en 89348 g de DMF y la solución se enfría a 15 °C. En varias etapas se añaden 7503 g (25,500 moles) de dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA), con lo cual se puede observar un aumento constante de la viscosidad de la solución. Después de agitar durante 3 h a 15 °C y de un aumento adicional de la viscosidad, se extrae por bombeo el ácido poliamídico y se repite la síntesis, de modo que se dispone de 200 kg de solución de ácido poliamídico.

Para la imidación del ácido poliamídico se disponen 90 kg de DMF y en ellos se disuelve 1 kg de ácido fosfórico. A continuación, se añaden 0,225 g de una dispersión al 30% de Aerosil A200 en NEP (0,075% referido a la carga previa de DMF en el sumidero). La imidación en DMF en ebullición y el tratamiento ulterior discurren análogamente al proceso descrito en el Ejemplo 2.

El polvo de poliimida seco presenta un tamaño de grano $d(0,1) = 13,28 \mu\text{m}$, $d(0,5) = 27,49 \mu\text{m}$ y $d(0,9) = 47,71 \mu\text{m}$. La medición de la sorción de nitrógeno según BET proporciona una superficie específica de $89,91 \pm 0,19$. La viscosidad inherente del polvo de poliimida asciende a $28,99 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Ejemplos 4 – 8: Preparación de nuevas poliimidias con composición variable de dianhídridos o bien diaminas

Junto a BPDA como dianhídrido también puede utilizarse una mezcla a base de BPDA y PMDA. Asimismo, se puede variar la composición de las diaminas. A partir de ello se pueden preparar otras poliimidias de acuerdo con la invención.

La preparación de estas poliimidias se lleva a cabo en base a las prescripciones de trabajo a escala de laboratorio descritas en los Ejemplos 1 y 2.

En un matraz de 250 ml con barrido de nitrógeno se disuelve una mezcla definida de las tres diaminas ODA/m-PDA/p-PDA en DMF. La solución transparente se enfría a continuación hasta 15 °C. En varias etapas se añade una cantidad definida de BPDA o una mezcla de BPDA/PMDA, con lo cual se puede observar un aumento de la viscosidad de la solución. A continuación, esta solución se agita durante 12 h a 15 °C.

Las composiciones moleculares de las distintas mezclas de reacción para el ácido poliamídico se recopilan en la Tabla 1:

Tabla 1:

Ejemplo	BPDA [g (mol)]	PMDA [g (mol)]	ODA [g (mol)]	m-PDA [g (mol)]	p-PDA [g (mol)]	DMF [g]
4	14,711 (0,050)	-	3,337 (0,017)	2,403 (0,022)	1,202 (0,011)	175
5	9,807 (0,033)	3,637 (0,017)	3,337 (0,017)	1,202 (0,011)	2,403 (0,022)	165
6	8,827 (0,030)	4,364 (0,020)	3,337 (0,017)	1,202 (0,011)	2,403 (0,022)	163
7	29,422 (0,100)	-	6,007 (0,030)	6,488 (0,060)	1,081 (0,010)	348
8	17,653 (0,060)	8,725 (0,040)	2,002 (0,010)	2,163 (0,020)	7,570 (0,070)	308

En un matraz de 500 ml con columna de destilación, agitador mecánico y embudo de goteo con barrido de nitrógeno se disponen 250 g de DMF. En ello se disuelven 2,5 g de ácido fosfórico, y la solución se calienta a ebullición. A continuación, se añaden lentamente gota a gota 160 ml de la solución de ácido poliamídico correspondiente, mientras que al mismo tiempo se retira de la parte superior de la columna de destilación el mismo volumen de condensado. Ya después de una pequeña adición se forma un precipitado de polvo polimérico imidizado. Después de la adición completa, la suspensión se continúa haciendo reaccionar todavía durante 2 horas en disolvente en ebullición y según las circunstancias se retira condensado de la parte superior de la columna de destilación. La suspensión se enfría hasta la temperatura ambiente y se diluye con agua. A continuación, el polvo polimérico se lava con agua hasta quedar libre de DMF, se separa mediante un filtro Büchner de vidrio y se seca a 70 °C/vacío.

Los tamaños de grano característicos, las transiciones vítreas y las pérdidas de peso de las poliimidias se recopilan en la Tabla 2.

Tabla 2:

Ejemplo	Tamaño de grano d(0,1) [μm]	Tamaño de grano d(0,5) [μm]	Tamaño de grano d(0,9) [μm]	T _g (DMTA) [°C]	Pérdida de TGA 1000 min/400°C [%]
4	37,76	62,59	92,86	304,5	0,320
5	24,35	42,06	81,23	331,5	0,269
6	24,24	43,50	98,18	335,0	0,325
7	9,30	32,19	67,12		0,283
8	12,75	21,28	32,57		0,303

Ejemplos Comparativos 1 – 4: Preparación de poliimidas con proporciones elevadas de PMDA

Los ácidos poliamídicos se preparan basándose en los Ejemplos 4-8. Las composiciones moleculares de las distintas mezclas de reacción para el ácido poliamídico se recopilan en la Tabla 3 y se preparan en los Ejemplos Comparativos 2-4 en base a la patente EP 1 236 756:

Tabla 3:

Ejemplo Comparativo	BPDA [g (mol)]	PMDA [g (mol)]	ODA [g (mol)]	m-PDA [g (mol)]	p-PDA [g (mol)]	DMF [g]
1	7,356 (0,025)	5,453 (0,025)	3,337 (0,017)	1,202 (0,011)	2,403 (0,022)	160
2	2,942 (0,010)	19,631 (0,090)	2,002 (0,010)	3,244 (0,030)	6,488 (0,060)	278
3	2,942 (0,010)	19,631 (0,090)	2,002 (0,010)	2,163 (0,020)	7,570 (0,070)	278
4	2,942 (0,010)	19,631 (0,090)	2,002 (0,010)	1,081 (0,010)	8,651 (0,080)	278

La imidación y la precipitación del polvo de poliimida se lleva a cabo en base a los Ejemplos 4-8, en cada caso a partir de 150 g de ácido poliamídico.

Los tamaños de grano característicos, las transiciones vítreas y las pérdidas de peso de las poliimidas se recopilan en la Tabla 4.

Tabla 4:

Ejemplo Comparativo	Tamaño de grano d(0,1) [μm]	Tamaño de grano d(0,5) [μm]	Tamaño de grano d(0,9) [μm]	T _g (DMTA) [°C]	Pérdida de TGA 1000 min/400°C [%]
1	23,82	44,04	113,90	346,0	0,547
2	5,23	8,68	15,15		0,670
3	6,07	10,26	16,92		0,508
4	2,55	18,95	38,63		0,802

Los resultados en la Tabla 4 demuestran que los polímeros de acuerdo con la invención presentan una estabilidad termooxidativa claramente mejor que los polímeros que ciertamente están compuestos de los mismos monómeros, pero en otras relaciones. El Ejemplo Comparativo 3 corresponde, p. ej., a un polímero de acuerdo con el documento EP 1 236 756 A1, fórmula 3, o bien al Ejemplo 5, en el que, conforme a los párrafos 17 y 18 del documento EP 1 236 756 A1, PMDA al 10 % fue reemplazada por BPDA. El Ejemplo 8 de acuerdo con la invención presenta una composición de amina idéntica a la del Ejemplo Comparativo 3, pero el contenido en BPDA asciende a 60% y, con ello, se encuentra en el límite inferior del intervalo reivindicado. Se demuestra que el Ejemplo 8 de acuerdo con la invención mediante el contenido en BPDA elevado no admisible explícitamente en el documento EP 1 236 756 A1, párrafo 17, presenta una estabilidad termooxidativa claramente mejor que el Ejemplo Comparativo 3.

Ejemplos 9 – 11: Dependencia del tamaño de grano de la cantidad añadida de coadyuvante de precipitación

La preparación de estas poliimidas se lleva a cabo a escala de laboratorio en base a las prescripciones de trabajo descritas en los Ejemplos 4-8. La composición molecular de un ácido poliamídico típico se recopila en la Tabla 5:

Tabla 5:

Ejemplo	BPDA [g (mol)]	ODA [g (mol)]	p-PDA [g (mol)]	m-PDA [g (mol)]	DMF [g]
9-11	14,711 (0,050)	3,337 (0,017)	2,403 (0,022)	1,202 (0,011)	175

- 5 Para la imidación se emplean en cada caso 100 ml de esta solución de ácido poliamídico. De manera complementaria a la prescripción de trabajo de los Ejemplos 4-8 se mezclaron diferentes cantidades de una suspensión al 30% de ácido silícico pirógeno del tipo Aerosil A200 en N-etilpirrolidona (NEP) (referido al disolvente dispuesto) antes de la imidación en los 250 ml de disolvente dispuestos en el sumidero. Las cantidades empleadas de ácido silícico pirógeno se recopilan en la Tabla 6:

10 Tabla 6:

Ejemplo	Proporción de Aerosil A200 referido a carga previa de DMF [%]	Cantidad de dispersión al 30% de Aerosil A200 en NEP
9	0,01	0,083 g
10	0,1	0,833 g
11	1	8,333 g

La imidación y el tratamiento ulterior de los polvos de poliimida se llevan a cabo análogamente a los Ejemplos 4-8.

Los tamaños de grano característicos de las poliimidas se recopilan en la Tabla 7:

Tabla 7:

Ejemplo	Tamaño de grano d(0,1) [µm]	Tamaño de grano d(0,5) [µm]	Tamaño de grano d(0,9) [µm]
9	25,371	41,962	64,386
10	7,210	15,519	31,755
11	6,820	17,054	32,825

15 Ejemplo 12: Preparación de un compuesto de poliimida-grafito según el Procedimiento 1

La preparación de este compuesto de poliimida-grafito se lleva a cabo a escala de laboratorio en base a las prescripciones de trabajo descritas en los Ejemplos 4-11. La composición molecular de un ácido poliamídico típico para ello se recopila en la Tabla 8:

Tabla 8:

Ejemplo	BPDA [g (mol)]	ODA [g (mol)]	p-PDA [g (mol)]	m-PDA [g (mol)]	DMF [g]
12	73,555 (0,250)	16,687 (0,083)	12,016 (0,111)	6,008 (0,056)	876

- 20 Para la imidación se emplean 100 ml de esta solución de ácido poliamídico. De manera complementaria a la prescripción de trabajo de los Ejemplos 4-8 se mezclaron 6,135 g de grafito antes de la imidación en los 250 ml de disolvente dispuestos en el sumidero. La imidación ulterior y el tratamiento de los polvos de poliimida se llevan a cabo análogamente a los Ejemplos 4-8. Los tamaños de grano característicos del compuesto de poliimida-grafito se
- 25 recopilan en la Tabla 9.

Tabla 9:

Ejemplo	Tamaño de grano d(0,1) [μm]	Tamaño de grano d(0,5) [μm]	Tamaño de grano d(0,9) [μm]
12	8,640	17,616	33,136

Ejemplo 13: Dependencia de la superficie específica de la temperatura

- 5 El polvo de poliimida del Ejemplo 2 se seca en vacío después de la preparación a temperaturas de 180 °C, 230 °C y 290 °C. A continuación, los polvos se examinan en cuanto a su superficie específica mediante sorción de nitrógeno. Las superficies específicas están recopiladas en la Tabla 10.

Tabla 10:

Temperatura en el secado [°C]	Superficie específica según BET [m^2/g]
130	72,92 $\pm$ 0,12
180	59.53 $\pm$ 0.09
230	49.63 $\pm$ 0.06
290	28.33 $\pm$ 0.21

10 **Ejemplos Comparativos 5 y 6: Examen de la estabilidad termooxidativa de P84[®] NT1 y P84[®] NT2 según el documento WO 2007/009652**

Los polvos de P84[®] NT1 y P84[®] NT2 preparados según el documento WO 2007/009652 se examinan en cuanto a su estabilidad termooxidativa análogamente a los polvos preparados en los Ejemplos 2-9. Los valores correspondientes se reproducen en la Tabla 11.

Tabla 11:

Ejemplo Comparativo		Pérdida de TGA 1000 min/400°C [%]
5	P84 [®] NT1	3,71
6	P84 [®] NT2	4,62

- 15 Los resultados de la Tabla 11, comparados con los resultados de la Tabla 2, demuestran que los polvos de acuerdo con la invención presentan una estabilidad termooxidativa mejor en un factor de 10 a 20 que los copolímeros de bloque del documento WO 2007/009652. Una ventaja adicional es que en el caso de los polímeros de acuerdo con la invención se trata de homopolímeros que son claramente más fáciles de preparar que los polímeros de bloque del documento WO 2007/009652.
- 20

Ejemplo 14: Preparación de probetas de presión por conformación directa con polvos de los Ejemplos 2-5, 10, 13 y de los Ejemplos Comparativos 5 y 6

- 25 En cada caso 1100 mg de los polvos de poliimida se introducen en la matriz del molde para prensado (diámetro 10 mm). Después, el polvo se comprime con una presión definida. Las piezas verdes se calientan a continuación a la temperatura elegida con una rampa definida bajo una atmósfera de aire y se sinterizan a esta temperatura durante 30 min. Las piezas en bruto sinterizadas se examinan después en cuanto a su resistencia a la compresión. Las Tablas 12 y 13 recopilan las condiciones prensado y sinterización elegidas.

Tabla 12:

Polímero del Ej.	Fuerza de compresión [t/cm ²]	Densidad pieza verde [g/cm ³]	Densidad pieza sinterizada a 425°C (1°C/min) [g/cm ³]	Densidad pieza sinterizada a 410°C (1°C/min) [g/cm ³]	Densidad pieza sinterizada a 395°C (1°C/min) [g/cm ³]	Densidad pieza sinterizada a 410°C (2°C/min) [g/cm ³]
2	2	1,30	1,31			
	3	1,34	1,33	1,33	1,33	1,33
	4	1,35	1,33	1,33	1,34	1,33
	5	1,36	1,34	1,34	1,35	1,34
	6	1,36	1,34			
3	3	1,33	1,32	1,33	1,34	
	4	1,34	1,33	1,34	1,34	
	5	1,34	1,34	1,34	1,34	
4	2,8	1,29	1,25			
10	4	1,35			1,34	
13 (180 °C)	4	1,30				1,29
13 (230 °C)	4	1,28				1,25

Tabla 13:

Ejemplo Comparativo	Fuerza de compresión [t/cm ²]	Densidad pieza sinterizada a 350°C (1°C/min) [g/cm ³]	Densidad pieza sinterizada a 380°C (1°C/min) [g/cm ³]
5	2,8	1,28	
6	2,8		1,28

- 5 Las resistencias a la compresión características, el módulo E y el alargamiento a un máximo de fuerza se recopilan en las Tablas 14 y 15.

Tabla 14:

Polímero del Ej.	Fuerza de compresión [t/cm ²]	Resistencia compresión pieza sinterizada a 425°C [MPa]	Módulo E pieza sinterizada a 425°C [MPa]	Alargamiento pieza sinterizada a máximo de fuerza a 425°C [%]	Resistencia compresión pieza sinterizada a 410°C [MPa]	Resistencia compresión pieza sinterizada a 395°C [MPa]	Resistencia compresión pieza sinterizada a 410°C 2°C/min [MPa]
2	2	239	1646	24,8			
	3	262	1612	24,0	274	250	262
	4	287	1728	34,4	279	275	277
	5	291	1720	35,5	293	273	288
	6	304	1717	37,4			
3	3	303	1805	36,5	292	289	

Polímero del Ej.	Fuerza de compresión [t/cm ²]	Resistencia compresión pieza sinterizada a 425°C [MPa]	Módulo E pieza sinterizada a 425°C [MPa]	Alargamiento pieza sinterizada a máximo de fuerza a 425°C [%]	Resistencia compresión pieza sinterizada a 410°C [MPa]	Resistencia compresión pieza sinterizada a 395°C [MPa]	Resistencia compresión pieza sinterizada a 410°C 2°C/min [MPa]
	4	306	1815	37,6	310	292	
	5	306	1848	36,7	304	303	
4	2,8	164	1109	20,1			
10	4					291	
13 (180 °C)	4						210
13 (230 °C)	4						140

Tabla 15:

Polímero del Ejemplo Comparativo	Fuerza de compresión [t/cm ²]	Resistencia compresión pieza sinterizada a 350°C [MPa]	Módulo E pieza sinterizada a 350°C [MPa]	Alargamiento pieza sinterizada a máximo de fuerza a 350°C [%]	Resistencia compresión pieza sinterizada a 380°C [MPa]	Módulo E pieza sinterizada a 380°C [MPa]	Alargamiento pieza sinterizada a máximo de fuerza a 380°C [%]
5	2,8	392	1648	59			
6	2,8				370	1578	57

5 Los resultados de las piezas moldeadas a partir de los polvos de poliimida de acuerdo con el Ejemplo 13 demuestran que en el caso de una temperatura de secado elevada disminuye la resistencia a la compresión.

Ejemplo 15: Preparación de probetas de rotura por flexión por conformación directa con polvos de los Ejemplos 2 y 3 y los Ejemplos Comparativos 5 y 6

10 A partir del polvo de poliimida de acuerdo con la invención de los Ejemplos 2 y 3 se producen probetas de rotura a la flexión en las medidas de acuerdo con la norma ISO 178 a través del procedimiento CD. En este caso, se aplican diferentes presiones. Las piezas verdes se calientan a continuación con una rampa definida bajo una atmósfera de aire a la temperatura elegida y se sinterizan a esta temperatura durante un tiempo definido. Las piezas en bruto sinterizadas se examinan después en cuanto a su resistencia a la rotura por flexión. Las Tablas 16 y 17 recopilan las condiciones de prensado y sinterización elegidas.

15 Tabla 16:

Polímero del Ej.	Fuerza de compresión [t/cm ²]	Resistencia a la rotura por flexión pieza sinterizada a 410°C 1°C/min [MPa]	Módulo E pieza sinterizada a 410°C 1°C/min [MPa]	Alargamiento pieza sinterizada a máximo de fuerza 410°C 1°C/min [%]	Resistencia a la rotura por flexión pieza sinterizada a 425°C 0,5°C/min [MPa]	Resistencia a la rotura por flexión pieza sinterizada a 440°C 2°C/min [MPa]
2	2,5	51,3	2662	2,01		
	3	57,3	2752	2,17		
	3,5	62,4	2897	2,26		

Polímero del Ej.	Fuerza de compresión [t/cm ²]	Resistencia a la rotura por flexión pieza sinterizada a 410°C 1°C/min [MPa]	Módulo E pieza sinterizada a 410°C 1°C/min [MPa]	Alargamiento pieza sinterizada a máximo de fuerza 410°C 1°C/min [%]	Resistencia a la rotura por flexión pieza sinterizada a 425°C 0,5°C/min [MPa]	Resistencia a la rotura por flexión pieza sinterizada a 440°C 2°C/min [MPa]
	4	64,6	2972	2,25		67,8
	4,5	70,1	3038	2,41		72,3
3	3	135,7	3259	4,75	130,3	101,6 (0,2°C/Min)
	4	138,9	3209	4,89	126,4	104,5 (0,2°C/Min)
	5	139,7	3364	4,77	137,4	110,8 (0,2°C/Min)

Tabla 17:

Polímero del Ejemplo Comparativo	Fuerza de compresión [t/cm ²]	Resistencia a la rotura por flexión pieza sinterizada a 350°C 1°C/min [MPa]	Módulo E pieza sinterizada a 350°C 1°C/min [MPa]	Alargamiento pieza sinterizada a máximo de fuerza a 350°C 1°C/min [%]	Resistencia a la rotura por flexión pieza sinterizada a 380°C 1°C/min [MPa]	Módulo E pieza sinterizada a 380°C 1°C/min [MPa]	Alargamiento pieza sinterizada a máximo de fuerza a 380°C 1°C/min [%]
5	2,8	110	2879	4,3			
6	2,8				117	2825	5,0

Ejemplos 16 – 18: Preparación de compuestos

- 5 Mediante aportación por mezcladura de sustancias aditivas pueden generarse compuestos con nuevas propiedades. Los polvos preparados en los Ejemplos 2 y 3 se mezclan bien a fondo para ello con un contenido definido de grafito. Las composiciones de los polvos se recopilan en la Tabla 18.

Tabla 18:

Ejemplo	Polímero del Ej.	Grafito [%]	Polímero [%]
16	2	15	85
17	2	40	60
18	3	40	60

10 Ejemplo Comparativo 7: Preparación de compuestos a base de P84® NT2

El polímero del Ejemplo Comparativo 6 se mezcló de una manera análoga a los Ejemplos 16-18 con grafito para dar los correspondientes compuestos. La composición del compuesto se recopila en la Tabla 19.

Tabla 19:

Ejemplo Comparativo	Polímero del Ejemplo Comparativo	Grafito [%]	Polímero [%]
7	6	40	60

Ejemplo 19: Producción de probetas de presión por conformación directa con compuestos de los Ejemplos 12, 16-18 y el Ejemplo Comparativo 7

5 Los compuestos preparados en los Ejemplos 16-18 y en el Ejemplo comparativo 7 con grafito pueden elaborarse a través del procedimiento de conformación directa para formar piezas moldeadas con nuevas propiedades. Las piezas verdes se prepararon análogamente a la prescripción de trabajo descrita en el Ejemplo 14 y se sinterizaron análogamente a los procedimientos descritos en el Ejemplo 14. Las condiciones de prensado y sinterización se recopilan en las Tablas 20 y 21.

Tabla 20:

Compuesto del Ejemplo	Fuerza de compresión [t/cm ²]	Densidad pieza verde [g/cm ³]	Densidad pieza sinterizada [g/cm ³]	Temperatura de sinterización [°C]	Rampa de calentamiento [°C/min]
12	4		1,54	410	2
16	3	1,40	1,41	410	2
	4	1,41	1,41	410	2
	5	1,42	1,42	410	2
17	3	1,55	1,57	410	2
	4	1,56	1,58	410	2
	5	1,57	1,58	410	2
18	4	1,56	1,58	410	1
		1,56	1,58	425	1
		1,56	1,58	440	1
	5	1,57	1,59	410	1
		1,57	1,59	425	1
		1,57	1,58	440	1
	6	1,58	1,59	410	1
		1,58	1,59	425	1
		1,57	1,59	440	1

10 Tabla 21:

Compuesto del Ejemplo	Fuerza de compresión [t/cm ²]	Densidad pieza sinterizada [g/cm ³]	Temperatura de sinterización [°C]	Rampa de calentamiento [°C/min]
7	2,8	1,48	380	1

Las piezas sinterizadas se examinan a continuación en cuanto a su resistencia a la compresión, módulo E y alargamiento a un máximo de fuerza. Los valores característicos para ello se recopilan en las Tablas 22 y 23:

Tabla 22:

Compuesto del Ejemplo	Fuerza de compresión [t/cm ²]	Temperatura de sinterización [°C]	Resistencia compresión pieza sinterizada [MPa]	Módulo E pieza sinterizada [MPa]	Alargamiento a máximo de fuerza [%]
12	4	410	133,6	1171	10,3
16	3	410	183,4	1625	20,0

Compuesto del Ejemplo	Fuerza de compresión [t/cm ²]	Temperatura de sinterización [°C]	Resistencia compresión pieza sinterizada [MPa]	Módulo E pieza sinterizada [MPa]	Alargamiento a máximo de fuerza [%]
	4	410	179,9	1616	19,5
	5	410	186,2	1633	20,3
17	3	410	100,7	1552	8,1
	4	410	103,8	1510	8,9
	5	410	107,9	1487	9,6
18	4	410	111,0	1512	10,2
		425	112,9	1548	9,8
		440	116,0	1531	10,7
	5	410	113,7	1528	10,5
		425	117,4	1569	10,5
		440	118,7	1593	10,7
	6	410	117,0	1615	10,3
		425	120,9	1679	10,8
		440	120,5	1669	10,5

Tabla 23:

Compuesto del Ejemplo Comparativo	Resistencia compresión pieza sinterizada [MPa]	Módulo E pieza sinterizada [MPa]	Alargamiento a máximo de fuerza [%]
7	128	1389	21

5 Ejemplo 20: Preparación de una pieza en bruto de HCM del Ejemplo 2

400 g del polvo de acuerdo con la invención del Ejemplo 2 se calientan en vacío a 150 °C, se mantienen durante 1 h a esta temperatura y, a continuación, se calientan con una rampa de 0,2 °C/min a 315 °C. Esta temperatura se mantiene entonces durante 24 h y, a continuación, se enfría en vacío a la temperatura ambiente. Este polvo acondicionado se incorpora después en la matriz de la prensa (prensa en caliente Höfer, diámetro de la matriz 170 mm). El molde para prensado cerrado se calienta entonces durante 1 h a 250 °C y, a continuación, se calienta con 1,25 °C/min a 400 °C. Esta temperatura se mantiene después durante 3 h. La fuerza de compresión se encuentra en este caso en 0,4 t/cm². Después del enfriamiento de la prensa, se puede retirar la pieza de HCM final.

A partir de esta pieza de HCM se elaboran a continuación cuerpos de rotura por flexión conforme a la norma EN ISO 178. Estos se examinan a continuación en cuanto a su resistencia a la rotura por flexión y su módulo E.

La Tabla 24 recopila las propiedades mecánicas de la pieza HCM a partir del polvo de acuerdo con la invención.

Tabla 24:

Polímero del Ej.	Densidad pieza de HCM [g/cm ³]	Resistencia a rotura por flexión [MPa]	Módulo E pieza sinterizada [MPa]	Alargamiento a máximo de fuerza 1°C/min [%]
2	1,40	177,1	3851	6,81

REIVINDICACIONES

1. Cuerpos moldeados, producidos a partir de un polvo bruto, que comprende un polvo de poliimida, cuyo polímero de poliimida se compone de al menos un componente (A) de dianhídrido del ácido tetracarboxílico aromático y al menos un componente (B) de diamina, caracterizados por que
- 5 al menos un componente (A) de dianhídrido del ácido tetracarboxílico aromático se compone en un 60 a 100 % en moles de dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA) y en un 40 a 0 % en moles de dianhídrido del ácido piromelítico (PMDA)
- y
- 10 al menos un componente (B) de diamina es una mezcla a base de p-fenilendiamina (p-PDA), m-fenilendiamina (m-PDA) y 4,4'-diaminodifeniléter (ODA).
2. Cuerpos moldeados según la reivindicación 1, caracterizados por que en el caso del polvo bruto se trata un compuesto que, junto al polvo de poliimida, comprende 0,5 a 80 % en peso, preferiblemente 1 a 70 % en peso, de manera particularmente preferida 5 a 60 % en peso y de manera muy
- 15 particularmente preferida 10 a 50 % en peso de sustancias aditivas y/o
- por que en el caso del polvo bruto para la producción del cuerpo moldeado se trata un compuesto que comprende sustancias aditivas que están recubiertas por el polvo de poliimida según la reivindicación 1, presentando el recubrimiento un grosor de 0,1 μm y 50 μm .
3. Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados, caracterizado por que se conforma en el procedimiento de conformación directa, en el que un polvo bruto, tal como se define en una de las reivindicaciones 1 o 2, se comprime a presiones elevadas de 0,1 a 10 t/cm^2 , preferiblemente de 2 a 7 t/cm^2 , a una temperatura entre 0 $^{\circ}\text{C}$ y 100 $^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre 15 y 40 $^{\circ}\text{C}$ y las piezas verdes obtenidas se sinterizan entonces, preferiblemente en una atmósfera de aire o de gas protector a temperaturas de 250 a 600 $^{\circ}\text{C}$, preferiblemente a 300 a 500 $^{\circ}\text{C}$, de
- 20 manera particularmente preferida a 350 hasta 480 $^{\circ}\text{C}$ y de manera muy particularmente preferida a 350 hasta 450 $^{\circ}\text{C}$ durante 0,1 a 10, preferiblemente durante 1 a 3 horas,
- o
- por que se conforma en el procedimiento de moldeo por compresión en caliente preferido, un polvo bruto, tal como se define en una de las reivindicaciones 1 o 2, se prensa a presiones de 100 a 1000 bares, preferiblemente a 300
- 30 hasta 500 bares y a una temperatura por encima del punto de transición vítrea del polímero, preferiblemente a 300 hasta 500 $^{\circ}\text{C}$ hasta la sinterización completa.
4. Polvo de poliimida, caracterizado por que comprende un polímero de poliimida que se compone de al menos un componente (A) de dianhídrido del ácido tetracarboxílico aromático y al menos un componente (B) de diamina,
- 35 en donde al menos un componente (A) de dianhídrido del ácido tetracarboxílico aromático se compone en un 60 a 100 % en moles de dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA) y en un 40 a 0 % en moles de dianhídrido del ácido piromelítico (PMDA)
- y
- 40 al menos un componente (B) de diamina es una mezcla a base de p-fenilendiamina (p-PDA), m-fenilendiamina (m-PDA) y 4,4'-diaminodifeniléter (ODA).
5. Polvo de poliimida según la reivindicación 4 o bien como componente del polvo bruto en una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el polvo de poliimida presenta una superficie según BET en el intervalo de 10 a 200 m^2/g , preferiblemente en el intervalo de 20 a 150 m^2/g , de manera particularmente preferida de 40 a 120
- 45 m^2/g y de manera muy particularmente preferida de 60 a 100 m^2/g .
6. Polvo de poliimida según una de las reivindicaciones 4 o 5 o bien como componente del polvo bruto en una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el componente (A) de dianhídrido de ácido tetracarboxílico aromático se compone preferiblemente en un 65 a 100 % en moles de BPDA y en un 35 a 0 % en moles de PMDA, preferiblemente en un 70 a 100 % en moles de BPDA y en un 30 a 0 % en moles de PMDA, de manera
- 50 particularmente preferida mayor que o igual a 95 % en moles de BPDA y en un 5 a 0 % en moles de PMDA y de manera muy particularmente preferida en un 100 % en moles de BPDA.
7. Polvo de poliimida según una de las reivindicaciones 4 a 6 o bien como componente del polvo bruto en una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el componente (B) de diamina se compone en un 60 a 99 % en moles de PDA y en un 40 a 1 % en moles de ODA, preferiblemente en un 65 a 95 % en moles de PDA y en un 35 a 5 % en
- 55 moles de ODA y de manera particularmente preferida en un 65 a 80 % en moles de PDA y en un 35 a 20 % en

moles de ODA, en donde PDA representa una mezcla a base de p-PDA y m-PDA, y la relación p-PDA a m-PDA se encuentra preferiblemente en el intervalo de 5:95 a 95:5, de manera particularmente preferida en el intervalo de 20:80 a 95:5, de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 50:50 a 95:5, de manera especialmente preferida en el intervalo de 60:40 a 85:15 y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 60:40 a 70:30.

- 5 8. Polvo de poliimida según una de las reivindicaciones 4 a 7 o bien como componente del polvo bruto en una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que presenta una viscosidad inherente en ácido sulfúrico concentrado, antes de la producción de las piezas moldeadas y de la sinterización, de 10 a 100 ml/g, preferiblemente de 15 a 80 ml/g y de manera particularmente preferida de 20 a 50 ml/g
y/o
10 por que presenta un tamaño de grano d90 de 1 a 300 μm , preferiblemente de 5 a 150 μm , de manera particularmente preferida de 10 a 100 μm y de manera especialmente preferida de 15 a 80 μm .

9. Procedimiento para la preparación de un polvo de poliimida, caracterizado por que comprende las siguientes etapas: comprende las siguientes etapas:

- 15 i) preparación de un ácido poliamídico a partir de al menos un componente (A) de dianhídrido de ácido tetracarboxílico aromático, tal como se define en una de las reivindicaciones 4 o 6, y al menos un componente (B) de diamina definido en una de las reivindicaciones 4 o 7, en un disolvente dipolar aprótico
ii) imidación del ácido poliamídico
iii) precipitación de la poliimida resultante
iv) lavado del polvo de poliimida
20 v) secado del polvo de poliimida,

en donde las etapas ii) y iii) se pueden realizar por separado o conjuntamente en una etapa, y las etapas iv) y v) se pueden realizar en las secuencias diferentes.

- 25 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que un ácido poliamídico de la etapa i) se conduce en la etapa ii) preferiblemente de forma continua, en presencia de un catalizador y, opcionalmente, de un coadyuvante de precipitación en un disolvente dipolar aprótico en ebullición, y el agua de reacción resultante se separa del sistema de forma continua, preferiblemente mediante destilación, precipitando la poliimida resultante, de modo que las etapas ii) y iii) del procedimiento se fusionan entre sí.

- 30 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 o 10, caracterizado por que en la etapa i) y/o ii) como disolvente dipolar aprótico se utiliza un disolvente seleccionado del grupo dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metil-pirrolidona, N-etilpirrolidona, sulfolano, piridina o mezclas de los mismos
y/o
por que la reacción en la etapa i) tiene lugar a una temperatura de -10 °C hasta 80 °C, preferiblemente entre 0 y 30 °C,
y/o

- 35 por que en la etapa ii) del procedimiento se utiliza como catalizador un ácido o una amina, de manera particularmente preferida un ácido mineral, de manera particularmente preferida ácido fosfórico o ácido bencenosulfónico, y/o por que en la etapa ii) o iii) como coadyuvante de precipitación se utiliza una sustancia insoluble en el disolvente, preferiblemente inorgánica, de manera particularmente preferida se utilizan ácidos silícicos pirógenos, óxidos de metales pirógenos, grafito o sales de metales alcalinos.

- 40 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que de una suspensión obtenida según la etapa iii) el disolvente se separa mediante lavado y/o mediante evaporación y el catalizador se separa mediante lavado en la etapa iv) y/o v), preferiblemente hasta un contenido en disolvente residual menor que o igual a 1 % en peso, preferiblemente de 0,001 a 0,5 % en peso, de manera particularmente preferida de < 0,1 % en peso, de manera muy especialmente preferida de < 0,01%.

- 45 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizado por que el polvo de poliimida en la etapa v) se seca, preferiblemente mediante secado por pulverización, a temperaturas de 50 a 200 °C, preferiblemente de 50 a 150 °C, de manera particularmente preferida de 60 a 140 °C, de manera muy particularmente preferida a 70 hasta 130°C y de manera muy especialmente preferida a 80 hasta 120 °C.

- 50 14. Procedimiento para la preparación de compuestos a partir de un polvo de poliimida y sustancias aditivas, caracterizado por que el ácido poliamídico de la etapa i) de procedimiento de la reivindicación 9 o el polvo de poliimida de una de las etapas ii) a v) de la reivindicación 9 se mezcla, en seco o en suspensión, con sustancias aditivas, encontrándose las cantidades de sustancias aditivas, preferiblemente una carga o una mezcla de cargas, referido a la cantidad de la poliimida o bien del ácido poliamídico, entre 0,1 % en peso y 90 % en peso.

- 5 15. Uso de los cuerpos moldeados según una de las reivindicaciones 1 o 2, eventualmente según procedimientos de tratamiento y conformación mecánicos y térmicos habituales como pinzas en la industria del vidrio o como cojinetes y casquillos de rodamiento, juntas y anillos de junta, guías, asientos de válvula, válvulas de cierre, guarniciones de freno, válvulas en turbocargadores o compresores, componentes de cojinetes tales como jaulas o bolas, clavijas de bujías de encendido, enchufes de prueba y soportes de plaquitas en la industria electrónica, piezas de aislamiento eléctricas y térmicas, anillos de émbolo para compresores, anillos de presión para transmisiones, juntas de tubos resistentes a la radiación y a los productos químicos, guarniciones de freno, forros de fricción, herramientas de diamante ligadas con resina sintética o férulas en la cromatografía de gases.