

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 933**

51 Int. Cl.:

C08G 73/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2012 PCT/US2012/062368**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2013 WO13066791**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2012 E 12795123 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2773686**

54 Título: **Purificación por vapor de resinas de poliimida**

30 Prioridad:

31.10.2011 US 201113286161

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

16.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOSSAN, ROBERT JOHN;
GALLUCCI, ROBERT RUSSELL y
LOWERY, DANIEL FRANCIS**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 712 933 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

Purificación por vapor de resinas de poliimida.

5 Antecedentes de la invención

Las poliimidias, tales como las polietierimidias, son termoplásticos obtenidos mediante ingeniería bien conocidos que se pueden obtener mediante polimerización por condensación. Ver: ASTM: Sistema de clasificación estándar D5205-96 para materiales de polietierimida (PEI). Muchas aplicaciones, tales como electrónica, médica, y de servicio alimentario, requieren polietierimidias que presenten una mayor pureza que las que se obtienen mediante fabricación normal.

El documento US 2005080228 describe un método para preparar una poliimida, que incluye introducir una mezcla de un oligómero y un disolvente a una extrusora, eliminar el disolvente mediante por lo menos un puerto de purga de la extrusora, y amasar en estado fundido el oligómero para formar una poliimida. La poliimida presenta un bajo contenido de disolvente residual. El método es más rápido que la polimerización de poliimidias en disolución, y evita las inexactitudes estequiométricas asociadas con procedimientos de extrusión reactivos que usan monómeros como materiales de partida.

20 Breve resumen de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento según la reivindicación 1. Diversas formas de realización de la invención se refieren al uso de la extracción mediante vapor en la extrusión en estado fundido de resina de poliimida. Las formas de realización conducen a una reducción inesperada de impurezas, tales como: disolvente residual, por ejemplo disolvente halogenado, tal como o-diclorobenceno (oDCB), y fosfitos. Más específicamente, se ha encontrado que la extrusión en estado fundido a 300 hasta 450°C con la inyección y la eliminación subsiguiente de vapor reduce las impurezas, tales como disolventes residuales e impurezas de fosfito, en un procedimiento continuo rápido. Sorprendentemente, el procedimiento no da como resultado ninguna pérdida significativa de peso molecular. El procedimiento puede tardar menos de 5 minutos, y habitualmente a menudo menos de 1 minuto.

Una forma de realización de la invención se refiere a un procedimiento de extracción mediante vapor para producir una poliimida purificada seleccionada de entre el grupo de homopolímeros de polietierimida, copolímeros de polietierimida, y combinaciones de los mismos. El procedimiento de extracción mediante vapor para producir una poliimida purificada a partir de una poliimida inicial puede incluir:

- a) fundir la poliimida inicial a una temperatura por encima de 300 grados Celsius en una extrusora para producir una poliimida fundida;
- b) poner en contacto la poliimida fundida con vapor durante un período de tiempo menor o igual a 10 minutos;
- c) permitir que el vapor y cualquier especie volátil escapen de la extrusora a través de un puerto de purga dispuesto en ella;
- d) hacer pasar la poliimida fundida a través de una matriz para formar la poliimida purificada;
- e) enfriar la poliimida purificada hasta una temperatura en un intervalo menor o igual a una temperatura de transición vítrea de la poliimida purificada; y
- f) cortar la poliimida purificada en gránulos ("pellets").

La poliimida purificada puede tener un peso molecular medio ponderal que está en un intervalo de 5000 a 80000 Daltons. El peso molecular medio ponderal de la poliimida purificada también puede ser al menos 90% del peso molecular medio ponderal de la poliimida inicial.

También se describe una poliimida que tiene un peso molecular medio ponderal de 5000 a 80000 Daltons, que tiene menos de 44 ppm de una especie volátil, y menos de 13 ppm de fósforo.

En otra forma de realización, la descripción se refiere a una poliimida que tiene un peso molecular medio ponderal de 5000 a 80000 Daltons, en el que la poliimida es una poliimida purificada, y la poliimida comprende menos de 44 ppm de una especie volátil, teniendo la especie volátil un peso molecular menor que 250 Daltons, y seleccionándose de entre el grupo que consiste en compuestos arílicos, compuestos polares apróticos, y combinaciones de los mismos, y en el que la poliimida comprende menos de 13 ppm de fósforo; en el que la poliimida se obtiene mediante un procedimiento de extracción mediante vapor, que comprende:

- 5 a) fundir la poliimida inicial a una temperatura por encima de 300 grados Celsius en una extrusora para producir una poliimida fundida;
- b) poner en contacto la poliimida fundida con vapor durante un período de tiempo menor que 25 o igual a 10 minutos;
- 10 c) permitir que el vapor y cualquier especie volátil escapen de la extrusora a través de un puerto de purga dispuesto en ella;
- d) hacer pasar la poliimida fundida a través de una matriz para formar la poliimida purificada;
- e) enfriar la poliimida purificada hasta una temperatura en un intervalo menor o igual a una temperatura de transición vítrea de la poliimida purificada; y
- 15 f) cortar la poliimida purificada en gránulos,

en el que la poliimida purificada tiene un peso molecular medio ponderal que está en un intervalo de 5000 a 80000 Daltons, y que es al menos 90% del peso molecular medio ponderal de la poliimida inicial.

20 En otra forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento que comprende poner en contacto una poliimida inicial con vapor para eliminar una especie volátil de la poliimida inicial para producir una poliimida purificada, seleccionándose la especie volátil de entre el grupo de compuestos arílicos, compuesto polar aprótico, y combinaciones de los mismos, seleccionándose dichos compuestos arílicos de entre el grupo que consiste en tolueno, xilenos, naftaleno, clorobenceno, diclorobencenos, triclorobencenos, anisol, veratrol, cresoles, fenol, xilenoles, difenilsulfonas, éteres difenílicos, benzonitrilo, y combinaciones de los mismos, seleccionándose dicho compuesto polar aprótico de entre el grupo que consiste en dimetilformamida, N-metilpirrolidinona, dimetilsulfóxido, formamida, sulfolano, acetamida, y combinaciones de los mismos; en el que la poliimida purificada tiene un peso molecular medio ponderal de 5000 a 80000 Daltons, y en el que el peso molecular medio ponderal de la poliimida purificada es mayor o igual a 90% del peso molecular medio ponderal de la poliimida inicial; en el que la poliimida tiene menos de 10 ppm de un metal seleccionado de entre el grupo que consiste en aluminio, calcio, cromo, cobre, hierro, magnesio, sodio, níquel, silicio, titanio, cinc, y combinaciones de los mismos; y la poliimida tiene menos de 20 ppm de un anión seleccionado de entre el grupo que consiste en cloruro, bromuro, sulfatos, fosfatos, y combinaciones de los mismos.

35 La especie volátil particular puede ser una especie volátil que tiene un peso molecular menor que 250 Daltons y que se selecciona de entre el grupo que consiste en compuestos arílicos, compuestos polares apróticos, y combinaciones de los mismos. En otros casos, la especie volátil puede tener un peso molecular menor que 650 Daltons, y que se selecciona de entre el grupo que consiste en fosfatos, fosfitos, y combinaciones de los mismos. La poliimida puede tener una temperatura de transición vítrea (Tg) en un intervalo de 200 a 280 grados Celsius.

40 La poliimida puede tener un índice de polidispersidad (PDI) menor o igual a 2.5. La poliimida puede tener una concentración de grupos terminales fenólicos inferior a 40 ppm. La poliimida puede tener menos de 10 ppm de un metal seleccionado de entre el grupo que consiste en aluminio, calcio, cromo, cobre, hierro, magnesio, sodio, níquel, silicio, titanio, cinc, y combinaciones de los mismos. La poliimida puede tener menos de 20 ppm de un anión seleccionado de entre el grupo que consiste en cloruro, bromuro, sulfatos, fosfatos, y combinaciones de los mismos.

45

Estas y otras características, aspectos y ventajas de la presente invención se pondrán más claramente de manifiesto haciendo referencia a la siguiente descripción y reivindicaciones adjuntas.

50 **Breve descripción de los dibujos**

Estas y otras características, aspectos y ventajas de la presente invención se pondrán más claramente de manifiesto haciendo referencia a la siguiente descripción y reivindicaciones adjuntas, y dibujos adjuntos, en los que:

55 La figura 1 representa una ilustración esquemática de una extrusora de doble tornillo de extracción mediante vapor según la presente invención. Debería apreciarse que las diversas formas de realización no están limitadas a los montajes e instrumentos mostrados en los dibujos.

60 **Descripción detallada de la invención**

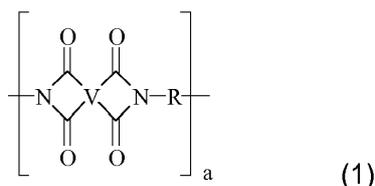
La presente invención se basa en el descubrimiento notable de que someter una poliimida fundida, por ejemplo polieterimida, a ciertas condiciones de extracción mediante vapor puede dar como resultado un polímero que exhibe una combinación tanto de cantidades residuales bajas como excelente retención del peso molecular. Sorprendentemente, la poliimida obtenida con el presente procedimiento no sufre escisión de cadena para perder peso molecular apreciable, como se observa a menudo con la poliimida cuando se expone a agua/vapor y

temperaturas elevadas. La presente invención se puede poner más claramente de manifiesto haciendo referencia a la siguiente descripción detallada de formas de realización preferidas de la invención, así como a los ejemplos incluidos en ella. En la siguiente descripción detallada y en las reivindicaciones siguientes, se hará referencia a un número de términos que se definirán para que tengan los siguientes significados.

El término "poliimida", como se usa en esta solicitud, puede significar polieterimidas (homopolímeros de polieterimida) o copolímeros de polieterimida, por ejemplo polieterimida sulfonas. Las poliimidas son polímeros conocidos, y son vendidos por SABIC Innovative Plastics con las marcas Ultem*, Extem*, y Siltem* (marcas de SABIC Innovative Plastics IP B.V.).

Más particularmente, la poliimida se puede seleccionar de polieterimidas (homopolímeros de polieterimida), siloxano-polieterimidas, polieterimida sulfonas, y sus combinaciones.

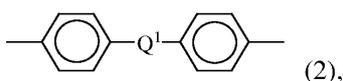
Las polieterimidas presentan la fórmula (1):



en la que a es mayor que 1, por ejemplo 10 a 1000 o más, o más específicamente 10 a 500.

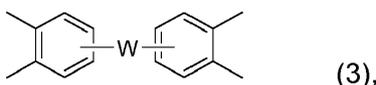
El grupo V en la fórmula (1) es un enlazador tetravalente que contiene un grupo éter (una "polieterimida", como se usa en la presente memoria), o una combinación de grupos éter y grupos arileno sulfona (una "polieterimida sulfona"). Tales enlazadores incluyen, pero no se limitan a: (a) grupos monocíclicos y policíclicos saturados, insaturados o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, que tienen 5 a 50 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con grupos éter, grupos arileno sulfona, o una combinación de grupos éter y grupos arileno sulfona; y (b) grupos alquilo saturados o insaturados, lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, que tienen 1 a 30 átomos de carbono y opcionalmente sustituidos con grupos éter o una combinación de grupos éter, grupos arileno sulfona, y grupos arileno sulfona; o combinaciones que comprenden al menos uno de los anteriores. Las sustituciones adicionales adecuadas incluyen, pero no se limitan a, éteres, amidas, ésteres, y combinaciones que comprenden al menos uno de los anteriores.

El grupo R en la fórmula (1) incluye, pero no se limita a, grupos orgánicos divalentes sustituidos o no sustituidos, tales como: (a) grupos hidrocarbonados aromáticos que tienen 6 a 20 átomos de carbono, y sus derivados halogenados; (b) grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que tienen 2 a 20 átomos de carbono; (c) grupos cicloalquilo que tienen 3 a 20 átomos de carbono, o (d) grupos divalentes de fórmula (2):

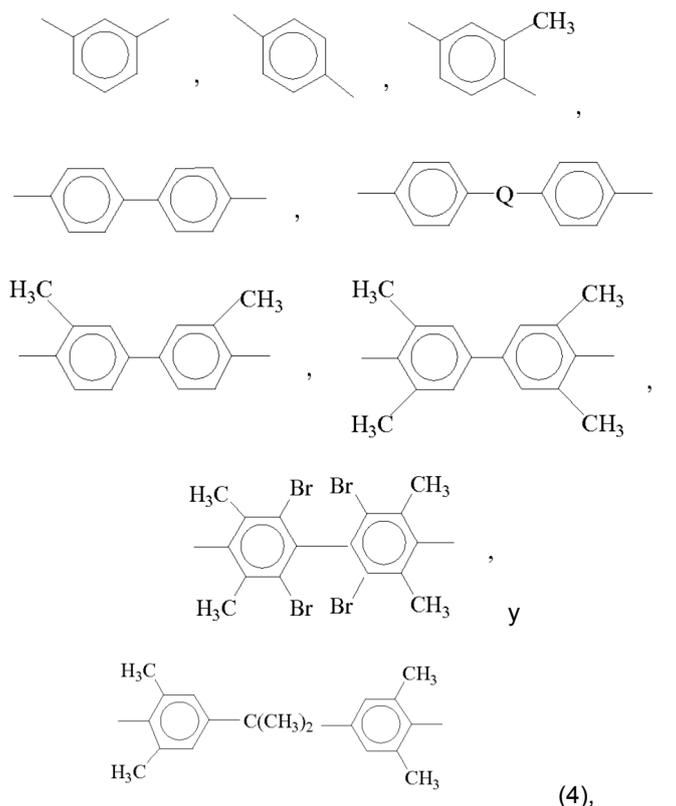


en la que Q¹ incluye, pero no se limita a, un resto divalente tal como -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_YH_{2Y}- (siendo Y un número entero de 1 a 5), y sus derivados halogenados, incluyendo grupos perfluoroalquilo.

En una forma de realización, los enlazadores V incluyen, pero no se limitan a, grupos aromáticos tetravalentes de fórmula (3):

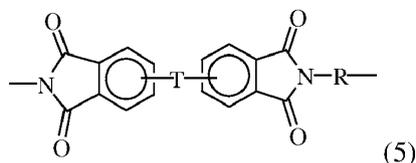


en la que W es un resto divalente que incluye -O-, -SO₂-, o un grupo de la fórmula -O-Z-O-, en el que los enlaces divalentes del -O- o del grupo -O-Z-O- están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', o 4,4', y en la que Z incluye, pero no se limita a, grupos divalentes de fórmulas (4):



5

En una forma de realización específica, la polieterimida comprende más de 1, específicamente 10 a 1000, o más específicamente, 10 a 500 unidades estructurales, de fórmula (5):



10

en la que T es -O- o un grupo de la fórmula -O-Z-O-, en el que los enlaces divalentes del -O- o del grupo -O-Z-O- están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', o 4,4'; Z es un grupo divalente de fórmula (4) como se define anteriormente; y R es un grupo divalente de fórmula (2) como se define anteriormente.

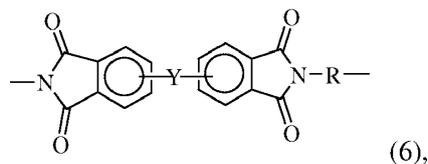
15

En otra forma de realización específica, las polieterimida sulfonas son poliimidias que comprenden grupos éter y grupos sulfona en las que al menos 50% en moles de los enlazadores V y los grupos R en la fórmula (1) comprenden un grupo arileno sulfona divalente. Por ejemplo, todos los enlazadores V, pero no los grupos R, pueden contener un grupo arileno sulfona; o todos los grupos R, pero no los enlazadores V, pueden contener un grupo arileno sulfona; o una arileno sulfona puede estar presente en cierta fracción de los enlazadores V y grupos R, con la condición de que la fracción en moles total de V y los grupos R que contienen un grupo aril sulfona sea mayor o igual a 50% en moles.

20

Incluso más específicamente, las polieterimida sulfonas pueden comprender más de 1, específicamente 10 a 1000, o más específicamente, 10 a 500 unidades estructurales de fórmula (6):

25



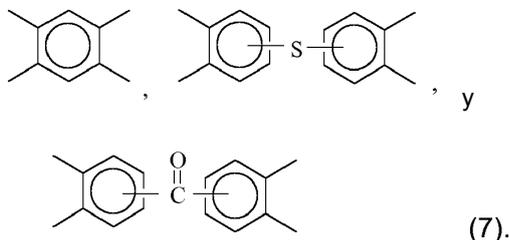
30

en la que Y es -O-, -SO₂-, o un grupo de fórmula -O-Z-O-, en el que los enlaces divalentes del -O-, SO₂-, o del grupo -O-Z-O- están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', o 4,4', en el que Z es un grupo divalente de fórmula (3) como se define anteriormente, y R es un grupo divalente de fórmula (2) como se define anteriormente, con la condición de que más del 50% en moles de la suma de moles de Y + moles de R, en la fórmula (2), contengan

grupos -SO₂-.

Debe apreciarse que las polieterimidas y polieterimida sulfonas pueden comprender opcionalmente enlazadores V que no contengan grupos éter o éter y sulfona, por ejemplo los enlazadores de la fórmula (7):

5

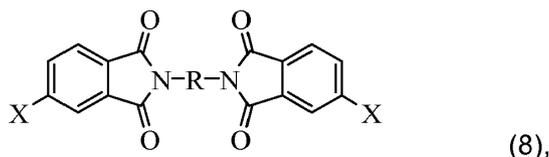


10 Las unidades de imida que contienen tales enlazadores generalmente están presentes en cantidades que oscilan de 0 a 10% en moles del número total de unidades, específicamente 0 a 5% en moles. En una forma de realización, no hay enlazadores V adicionales en las polieterimidas y polieterimida sulfonas.

15 En otra forma de realización específica, la polieterimida comprende 10 a 500 unidades estructurales de fórmula (5), y la polieterimida sulfona contiene 10 a 500 unidades estructurales de fórmula (6).

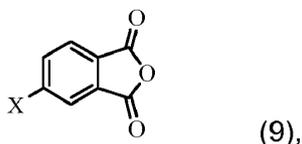
Las polieterimidas y polieterimida sulfonas se pueden preparar mediante diversos métodos, incluyendo, pero sin limitarse a, la reacción de una bis(ftalimida) para la fórmula (8):

20



en la que R es como se describe anteriormente, y X es un grupo nitro o un halógeno. Las bisftalimidias (8) se pueden formar, por ejemplo, mediante la condensación del anhídrido correspondiente de fórmula (9):

25



en la que X es un grupo nitro o halógeno, con una diamina orgánica de la fórmula (10):

30



en la que R es como se describe anteriormente.

35 Los ejemplos ilustrativos de compuestos amínicos de fórmula (10) incluyen: etilendiamina, propilendiamina, trimetilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, hexametildiamina, heptametildiamina, octametildiamina, nonametildiamina, decametildiamina, 1,12-dodecanediamina, 1,18-octadecanediamina, 3-metilheptametildiamina, 4,4-dimetilheptametildiamina, 4-metilnonametildiamina, 5-metilnonametildiamina, 2,5-dimetilhexametildiamina, 2,5-dimetilheptametildiamina, 2,2-dimetilpropilendiamina, N-metil-bis(3-aminopropil)amina, 3-metoxihexametilendiamina, 1,2-bis(3-aminopropoxi)etano, sulfuro de bis(3-aminopropilo), 1,4-ciclohexanediaina, bis-(4-aminociclohexil)metano, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, m-xililendiamina, p-xililendiamina, 2-metil-4,6-dietil-1,3-fenilendiamina, 5-metil-4,6-dietil-1,3-fenilendiamina, bencidina, 3,3'-dimetilbencidina, 3,3'-dimetoxibencidina, 1,5-diaminonaftaleno, bis(4-aminofenil)metano, bis(2-cloro-4-amino-3,5-dietilfenil)metano, bis(4-aminofenil)propano, 2,4-bis(b-amino-t-butil)tolueno, éter bis(p-b-amino-t-butilfenilico), bis(p-b-metil-o-aminofenil)benceno, bis(p-b-metil-o-aminopentil)benceno, 1,3-diamino-4-isopropilbenceno, éter bis(4-aminofenilico) y 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxano. Se pueden usar mezclas de estas aminas. Los ejemplos ilustrativos de compuestos amínicos de fórmula (10) que contienen grupos sulfona incluyen, pero no se limitan a, diamino difenil sulfona (DDS) y bis(aminofenoxifenil)sulfonas (BAPS). Se pueden usar combinaciones que comprenden cualquiera de las aminas anteriores.

50 Las polieterimidas se pueden sintetizar mediante la reacción de la bis(ftalimida) (8) con una sal de metal alcalino de un hidrocarburo aromático dihidroxi sustituido de la fórmula HO-V-OH, en la que V es como se describe

anteriormente, en presencia o ausencia de un catalizador de transferencia de fase. Los catalizadores adecuados de transferencia de fase se describen en la patente US nº 5.229.482. Específicamente, el hidrocarburo aromático dihidroxi sustituido es un bisfenol, tal como bisfenol A, o se puede usar una combinación de una sal de metal alcalino de un bisfenol y una sal de metal alcalino de otro hidrocarburo aromático dihidroxi sustituido.

5 En una forma de realización, la polieterimida comprende unidades estructurales de fórmula (5) en la que cada R es independientemente p-fenileno o m-fenileno, o una mezcla que comprende al menos uno de los anteriores; y T es un grupo de la fórmula -O-Z-O- en la que los enlaces divalentes del grupo -O-Z-O- están en las posiciones 3,3', y Z es un grupo 2,2-difenilenoetano (un grupo bisfenol A). Además, la polieterimida sulfona comprende unidades estructurales de fórmula (6) en la que al menos 50% en moles de los grupos R son de la fórmula (4) en la que Q 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 T es un grupo de la fórmula -O-Z-O-, en la que los enlaces divalentes del grupo -O-Z-O- están en las posiciones 3,3', y Z es un grupo 2,2-difenilenoetano.

15 La polieterimida y polieterimida sulfona se pueden usar solas o en combinación. En una forma de realización, solamente se usa la polieterimida. En otra forma de realización, la relación en peso de polieterimida:polieterimida sulfona puede ser de 99:1 a 50:50.

20 Las poliimiditas pueden tener un peso molecular medio ponderal (Mw) de 5000 a 100000 gramos por mol (g/mol), según se mide mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). En algunas formas de realización, el Mw puede ser 10000 a 80000. Los pesos moleculares, como se usan en la presente memoria, se refieren al peso molecular medio ponderal absoluto (Mw).

25 Las poliimiditas pueden tener una viscosidad intrínseca mayor o igual a 0,2 decilitros por gramo (dl/g), según se mide en m-cresol a 25°C. Dentro de este intervalo, la viscosidad intrínseca puede ser 0,35 a 1,0 dl/g, según se mide en m-cresol a 25°C.

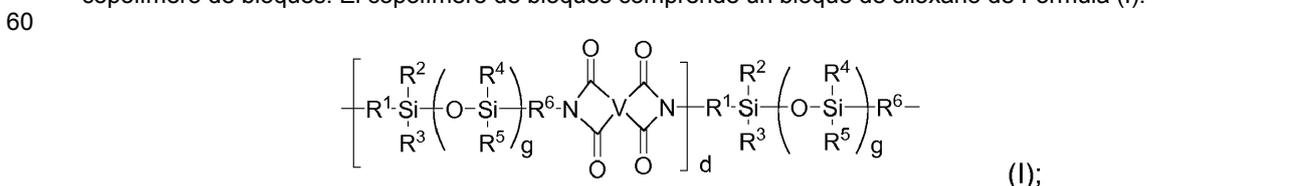
30 Las poliimiditas pueden tener una temperatura de transición vítrea de más de 180°C, específicamente de 200°C a 500°C, según se mide usando calorimetría de barrido diferencial (DSC) mediante el ensayo de ASTM D3418. En algunas formas de realización, la poliimidita, y en particular una polieterimida, tiene una temperatura de transición vítrea de 240 a 350°C.

35 Las poliimiditas pueden tener un índice de fusión de 0,1 a 10 gramos por minuto (g/min.), según se mide mediante la American Society for Testing Materials (ASTM) D1 238 a 340 a 370°C, usando un peso de 6,7 kilogramos (kg).

Un procedimiento para la preparación de polieterimiditas que tienen la estructura (1) se denomina procedimiento de nitrodesplazamiento (X es nitro en la fórmula (8)). En un ejemplo del procedimiento de nitrodesplazamiento, N-metilftalimida se nitrta con ácido nítrico al 99% para producir una mezcla de N-metil-4-nitroftalimida (4-NPI) y N-metil-3-nitroftalimida (3-NPI). Tras la purificación, la mezcla, que contiene aproximadamente 95 partes de 4-NPI y 5 partes de 3-NPI, se hace reaccionar en tolueno con la sal disódica de bisfenol-A (BPA) en presencia de un catalizador de transferencia de fase. Esta reacción produce BPA-bisimida y NaNO₂, en lo que se conoce como la etapa de nitrodesplazamiento. Tras la purificación, la BPA-bisimida se hace reaccionar con anhídrido ftálico en una reacción de intercambio de imida, para producir BPA-dianhídrido (BPADA), que a su vez se hace reaccionar con meta-fenilendiamina (MPD) en orto-diclorobenceno en una etapa de imidación-polimerización, para producir el producto polieterimida.

50 Una ruta química alternativa a las polieterimiditas que tienen la estructura (1) es un procedimiento denominado como el procedimiento de clorodesplazamiento (X es Cl en la fórmula (8)). El procedimiento de clorodesplazamiento se ilustra según lo siguiente: se hacen reaccionar anhídrido 4-cloroftálico y meta-fenilendiamina en presencia de una cantidad catalítica de catalizador de fenilfosfinato sódico para producir la biscloroftalimida de meta-fenilendiamina (CAS nº 148935-94-8). La biscloroftalimida se somete entonces a polimerización mediante reacción de clorodesplazamiento con la sal disódica de BPA en presencia de un catalizador en orto-diclorobenceno o disolvente anisódico. Como alternativa, se pueden emplear mezclas de anhídrido 3-cloro- y 4-cloroftálico para proporcionar una mezcla de biscloroftalimiditas isoméricas, que se puede polimerizar mediante clorodesplazamiento con la sal disódica de BPA como se describe anteriormente.

55 Las siloxano polieterimiditas pueden incluir copolímeros de bloques de polisiloxano/poliimidita que tienen un contenido de siloxano mayor que 0 y menor que 40 por ciento en peso (% en peso), basado en el peso total del copolímero de bloques. El copolímero de bloques comprende un bloque de siloxano de Fórmula (I):



en la que R¹⁻⁶ se seleccionan, independientemente en cada aparición, del grupo que consiste en grupos monocíclicos saturados, insaturados, o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, que tienen 5 a 30 átomos de carbono, grupos policíclicos saturados, insaturados, o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, que tienen 5 a 30 átomos de carbono, grupos alquilo sustituidos o no sustituidos que tienen 1 a 30 átomos de carbono, y grupos alquenilo sustituidos o no sustituidos que tienen 2 a 30 átomos de carbono, V es un enlazador tetravalente seleccionado de entre el grupo que consiste en grupos monocíclicos y policíclicos saturados, insaturados, o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, que tienen 5 a 50 átomos de carbono, grupos alquilo sustituidos o no sustituidos que tienen 1 a 30 átomos de carbono, grupos alquenilo sustituidos o no sustituidos que tienen 2 a 30 átomos de carbono, y combinaciones que comprenden al menos uno de los enlazadores anteriores, g es igual a 1 a 30, y d es 2 a 20. Las siloxano polieterimidias comercialmente disponibles se pueden obtener de SABIC Innovative Plastics con el nombre comercial SILTEM* (*marca de SABIC Innovative Plastics B.V.).

La resina de poliimida puede tener un peso molecular medio ponderal (Mw) dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior se pueden seleccionar de 5000, 6000, 7000, 8000, 9000, 10000, 11000, 12000, 13000, 14000, 15000, 16000, 17000, 18000, 19000, 20000, 21000, 22000, 23000, 24000, 25000, 26000, 27000, 28000, 29000, 30000, 31000, 32000, 33000, 34000, 35000, 36000, 37000, 38000, 39000, 40000, 41000, 42000, 43000, 44000, 45000, 46000, 47000, 48000, 49000, 50000, 51000, 52000, 53000, 54000, 55000, 56000, 57000, 58000, 59000, 60000, 61000, 62000, 63000, 64000, 65000, 66000, 67000, 68000, 69000, 70000, 71000, 72000, 73000, 74000, 75000, 76000, 77000, 78000, 79000, 80000, 81000, 82000, 83000, 84000, 85000, 86000, 87000, 88000, 89000, 90000, 91000, 92000, 93000, 94000, 95000, 96000, 97000, 98000, 99000, 100000, 101000, 102000, 103000, 104000, 105000, 106000, 107000, 108000, 109000, y 110000 Daltons. Por ejemplo, la resina de poliimida puede tener un peso molecular medio ponderal (Mw) de 5000 a 100,000 daltons, de 5000 a 80000 daltons, o de 5000 a 70,000 Daltons.

Un procedimiento según diversas formas de realización puede incluir poner en contacto una poliimida inicial con vapor para eliminar especies volátiles de la poliimida inicial, para producir una poliimida purificada. La poliimida inicial puede estar en un estado fundido durante la puesta en contacto con el vapor.

El procedimiento puede implicar fundir la poliimida inicial a una temperatura de fusión en una extrusora para producir una poliimida fundida. La temperatura de fusión puede estar dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior, cada uno expresado en grados Celsius. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior de la temperatura de fusión se pueden seleccionar de 250, 275, 300, 325, 350, 400 y 410 grados Celsius. Por ejemplo, la temperatura de fusión puede estar por encima de 300 grados Celsius.

El procedimiento puede implicar poner en contacto la poliimida fundida con vapor durante un tiempo de puesta en contacto. El tiempo de puesta en contacto puede ser un período de tiempo dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior, cada uno expresado en minutos. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior del tiempo de puesta en contacto se pueden seleccionar de 60, 45, 30, 25, 20, 15, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, y 0.1 minutos. Por ejemplo, el tiempo de puesta en contacto puede ser menor o igual a 10 minutos.

El procedimiento puede implicar permitir que el vapor y cualquier especie volátil escape de la extrusora a través de un puerto de purga dispuesto en ella.

El procedimiento puede implicar hacer pasar la poliimida purificada en un estado fundido a través de un filtro, para eliminar partículas que tienen un tamaño de partículas. El tamaño de partículas puede estar dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior, cada uno expresado en micrómetros. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior del tamaño de partículas se pueden seleccionar de 20, 30, 40, 50, 60, 70, 75, 80, 85, 90, y 100 micrómetros. Por ejemplo, el tamaño de partículas puede ser de al menos 80 micrómetros. En otra forma de realización, el tamaño de partículas es menor o igual a 80 micrómetros. Por ejemplo, el tamaño de partículas puede oscilar de 20 a 80 micrómetros.

El procedimiento puede implicar hacer pasar la poliimida fundida a través de una matriz para formar la poliimida purificada.

El procedimiento puede implicar enfriar la poliimida purificada hasta una temperatura en un intervalo menor o igual a una temperatura de transición vítrea (Tg) de la poliimida purificada. La Tg de la poliimida purificada puede estar dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior, cada uno expresado en grados Celsius. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior de la Tg se pueden seleccionar de 180, 185, 190, 195, 200, 205, 210, 215, 220, 225, 230, 235, 240, 245, 250, 255, 260, 265, 270, 275, 280, 285, 290, 295, y 300 grados Celsius. Por ejemplo, la Tg de la poliimida purificada puede estar en un intervalo de 200 a 280 grados Celsius.

El procedimiento puede implicar cortar la poliimida purificada en gránulos.

5 La cantidad de o-diclorobenceno u otro disolvente halogenado arílico en la poliimida purificada puede estar dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior, cada uno expresado en ppm. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior se puede seleccionar de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, y 50 ppm. Por ejemplo, la poliimida purificada puede tener menos de 20 ppm de o-diclorobenceno. En otros casos, la poliimida purificada puede no tener ningún disolvente halogenado detectable, tal como o-diclorobenceno.

10 El peso molecular medio ponderal (Mw) de la poliimida purificada puede estar dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior, cada uno expresado en Daltons. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior se pueden seleccionar de 5000, 10000, 15000, 20000, 25000, 30000, 35000, 40000, 45000, 50000, 55000, 60000, 65000, 70000, 75000, 80000, 85000, 90000, 95000, y 100000 Daltons. Por ejemplo, la poliimida purificada puede tener un peso molecular medio ponderal de 5000 a 80000 Daltons. Las poliimiditas se describen, por ejemplo, en las patentes US nº 3.875.116; 6.919.422 y 6.355.723, así como también ASTM D5205.

20 La retención del peso molecular medio ponderal (Mw) de la poliimida purificada puede ser un porcentaje del peso molecular medio ponderal de la poliimida inicial. El porcentaje puede estar dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior se pueden seleccionar de 70, 75, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, y 100 por ciento. Por ejemplo, el peso molecular medio ponderal de la poliimida purificada puede ser mayor que o igual a 90% del peso molecular medio ponderal de la poliimida inicial.

25 La poliimida purificada puede tener un índice de polidispersidad del peso molecular dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior se pueden seleccionar de 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5, 7, 7.5, 8, 8.5, 9, 9.5, y 10. Por ejemplo, la poliimida purificada puede tener un índice de polidispersidad (PDI) menor o igual a 2.5. El PDI es la relación del peso molecular medio ponderal (Mw) al peso molecular medio numérico (Mn).

35 La poliimida purificada puede tener una concentración de grupos terminales fenólicos dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior se pueden seleccionar de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, y 60 ppm. Por ejemplo, la poliimida purificada puede tener una concentración de grupos terminales fenólicos inferior a 40 ppm.

40 La poliimida purificada puede tener una cantidad de un metal seleccionado de entre el grupo que consiste en aluminio, calcio, cromo, cobre, hierro, magnesio, sodio, níquel, silicio, titanio, cinc, y combinaciones de los mismos, en la que la cantidad está dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior se pueden seleccionar de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, y 30 ppm. Por ejemplo, la poliimida purificada puede tener menos de 10 ppm de un metal seleccionado de entre el grupo que consiste en aluminio, calcio, cromo, cobre, hierro, magnesio, sodio, níquel, silicio, titanio, cinc, y combinaciones de los mismos. En otros casos, la poliimida puede no tener metales detectables.

50 La poliimida puede tener una cantidad de un anión seleccionado de entre el grupo que consiste en cloruro, bromuro, sulfatos, fosfatos, y combinaciones de los mismos, en la que la cantidad está dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior se pueden seleccionar de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, y 40 ppm. Por ejemplo, la poliimida purificada puede tener menos de 20 ppm de un anión seleccionado de entre el grupo que consiste en cloruro, bromuro, sulfatos, fosfatos, y combinaciones de los mismos. En otros casos, la poliimida purificada puede no tener aniones detectables.

60 La poliimida purificada, cuando se mantiene a 360 grados Celsius durante 30 minutos a 10 radianes/segundo, puede tener un cambio en la viscosidad en estado fundido, según se mide mediante ASTM D4440, que es un porcentaje de la viscosidad en estado fundido de la poliimida inicial. El porcentaje puede estar dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior se pueden seleccionar de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, y 25%. Por ejemplo, la poliimida purificada, cuando se mantiene a 360 grados Celsius durante 30 minutos a 10 radianes/segundo, puede tener un cambio en la viscosidad en estado fundido, según se mide mediante ASTM D4440, de menos de 10% de la viscosidad en estado fundido de la poliimida inicial. Esto indica que la resina purificada resultante tiene una estabilidad muy buena en estado

fundido, y es adecuada para el procesamiento posterior en estado fundido en película, fibra, lámina o piezas moldeadas.

5 Una poliimida que se purifica según la presente invención puede ser una polieterimida sulfona, por ejemplo como se describe en la patente US nº 7.041.773.

10 La especie volátil puede tener un peso molecular dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior se pueden seleccionar de 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 145, 150, 155, 160, 165, 170, 175, 180, 185, 190, 195, 200, 205, 210, 215, 220, 225, 230, 235, 240, 245, 250, 255, 260, 265, 270, 275, 280, 285, 290, 295, 300, 305, 310, 315, 320, 325, 330, 335, 340, 345, y 350 Daltons. Por ejemplo, la especie volátil puede tener un peso molecular inferior a 250 Daltons.

15 La especie volátil se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en compuestos arílicos, compuestos polares apróticos, y combinaciones de los mismos. La especie volátil puede ser un compuesto arílico seleccionado de entre el grupo que consiste en tolueno, xilenos, naftaleno, clorobenceno, diclorobencenos, triclorobencenos, anisol, veratrol, cresoles, fenol, xilenoles, difenilsulfonas, éteres difenilicos, benzonitrilo, y combinaciones de los mismos.

20 La especie volátil puede ser un compuesto polar aprótico seleccionado de entre el grupo que consiste en dimetilformamida, N-metilpirrolidinona, dimetilsulfóxido, formamida, sulfolano, acetamida, y combinaciones de los mismos.

25 La especie volátil puede tener un índice de polaridad dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior se pueden seleccionar de 2, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, y 4. Por ejemplo, la especie volátil puede tener un índice de polaridad mayor que 2.3.

30 En otros casos, la especie volátil puede tener un peso molecular dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior se pueden seleccionar de 45, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590, 600, 610, 620, 630, 640, 650, 660, 670, 680, 690, 700, 710, 720, 730, 740, y 750 Daltons. Por ejemplo, la especie volátil puede tener un peso molecular inferior a 650 Daltons.

35 La especie volátil se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en fosfatos, fosfitos, y combinaciones de los mismos.

40 La extrusora puede ser de cualquier tipo convencional, por ejemplo de un solo tornillo o de doble tornillo, con cualquier diseño de tornillo, con la condición de que permita la inyección de agua o vapor y la eliminación subsiguiente de vapor que contiene impurezas procedentes del polímero. En una forma de realización preferida, la extrusora es una extrusora de doble tornillo cogiratoria. En otros casos, la extrusora tendrá una longitud a diámetro (L/D) de 5:1 a 50:1. En otros casos, la L/D será de 20:1 a 40:1. Todavía en otros casos, el diámetro de la extrusora variará de 0.5 a 8.0 pulgadas. La extrusora se puede hacer funcionar a cualquier velocidad convencional, por ejemplo de 50 a 400 revoluciones por minuto (rpm). La poliimida inicial se puede alimentar a la extrusora en cualquier forma, por ejemplo gránulos, cubos, escamas, trozos, polvo, o cualquier mezcla de los mismos.

45 En algunos casos, la poliimida se puede alimentar a la extrusora con agua. En una forma de realización preferida, el agua o vapor usado para purificar la poliimida será desionizado, y tendrá menos de 1 ppm de cationes metálicos. En otros casos, el agua satisfará el requisito de ASTM D1193 tipo I.

50 La presente resina de poliimida purificada se puede usar en una variedad de aplicaciones, por ejemplo películas para dispositivos eléctricos, aplicaciones de ordenador tales como discos duros de ordenador, dispositivos de almacenamiento electrónicos, circuitos flexibles, sensores, portadores de chips, conectores de prueba de funcionamiento (BITS), motores, generadores, revestimientos de cables, conectores, y similares.

55 Ventajosamente, la presente invención puede proporcionar polieterimidias y otras poliimidias que tienen pocos residuos y excelentes propiedades de retención del peso molecular. La presente invención puede proporcionar un procedimiento muy eficaz para mejorar la calidad de polieterimidias u otras poliimidias mediante ciertas condiciones de vapor. Ventajosamente, el polímero de poliimida obtenido con el presente procedimiento no sufre escisión de la cadena para perder peso molecular apreciable, como se observa a menudo cuando una poliimida, tal como las polieterimidias, se expone a agua/vapor y a temperaturas elevadas.

60 En una forma de realización, un procedimiento comprende poner en contacto una poliimida inicial seleccionada

de entre el grupo de homopolímeros de polieterimida, copolímeros de polieterimida, y combinaciones de los mismos, con vapor para eliminar una especie volátil de la poliimida inicial para producir una poliimida purificada, en el que la poliimida purificada tiene un peso molecular medio ponderal de 5000 a 80000 Daltons, y en el que el peso molecular medio ponderal de la poliimida purificada es mayor o igual a 90% del peso molecular medio ponderal de la poliimida inicial. En este procedimiento, la poliimida inicial puede estar en un estado fundido durante la puesta en contacto con vapor. El procedimiento puede comprender además hacer pasar la poliimida purificada en un estado fundido a través de un filtro, para eliminar partículas que tienen un tamaño de partículas que oscila de 20 a 80 micrómetros. La poliimida purificada puede tener menos de 20 ppm de o-diclorobenceno. La poliimida purificada puede tener una temperatura de transición vítrea (T_g) en un intervalo de 200 a 280 grados Celsius. La poliimida purificada puede tener un índice de polidispersidad (PDI) menor o igual a 2.5. La poliimida purificada puede tener una concentración de grupos terminales fenólicos inferior a 40 ppm. La poliimida purificada puede tener menos de 10 ppm de un metal seleccionado de entre el grupo que consiste en aluminio, calcio, cromo, cobre, hierro, magnesio, sodio, níquel, silicio, titanio, cinc, y combinaciones de los mismos. La poliimida purificada puede tener menos de 20 ppm de un anión seleccionado de entre el grupo que consiste en cloruro, bromuro, sulfatos, fosfatos, y combinaciones de los mismos. La poliimida purificada, cuando se mantiene a 360 grados Celsius durante 30 minutos a 10 radianes/segundo, puede tener un cambio en la viscosidad en estado fundido, según se mide mediante ASTM D4440, de menos de 10% con respecto a la viscosidad en estado fundido de la poliimida inicial. La poliimida purificada puede ser una polieterimida sulfona. La especie volátil puede tener un peso molecular inferior a 250 Daltons. La especie volátil se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en compuestos arílicos, compuestos polares apróticos, y combinaciones de los mismos. La especie volátil puede ser un compuesto arílico seleccionado de entre el grupo que consiste en tolueno, xilenos, naftaleno, clorobenceno, diclorobencenos, triclorobencenos, anisol, veratrol, cresoles, fenol, xilenoles, difenilsulfonas, éteres difenílicos, benzonitrilo, y combinaciones de los mismos. La especie volátil puede ser un compuesto polar aprótico seleccionado de entre el grupo que consiste en dimetilformamida, N-metilpirrolidinona, dimetilsulfóxido, formamida, sulfolano, acetamida, y combinaciones de los mismos. La especie volátil puede tener un índice de polaridad mayor que 2.3. La especie volátil puede tener un peso molecular inferior a 650 Daltons. La especie volátil se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en fosfatos, fosfitos, y combinaciones de los mismos.

En una forma de realización, un procedimiento de extracción por vapor para producir una polieterimida purificada a partir de una polieterimida inicial comprende: a) fundir la polieterimida inicial a una temperatura por encima de 300 grados Celsius en una extrusora, para producir una polieterimida fundida; b) poner en contacto la polieterimida fundida con vapor durante un período de tiempo menor o igual a 10 minutos; c) permitir que el vapor y cualquier especie volátil escapen de la extrusora a través de un puerto de purga dispuesto en ella; d) hacer pasar la polieterimida fundida a través de una matriz para formar la polieterimida purificada; e) enfriar la polieterimida purificada hasta una temperatura en un intervalo menor o igual a una temperatura de transición vítrea de la polieterimida purificada; y f) cortar la polieterimida purificada en gránulos, en el que la polieterimida purificada tiene un peso molecular medio ponderal que está en un intervalo de 5000 a 80000 Daltons, y que es al menos 90% del peso molecular medio ponderal de la polieterimida inicial.

En una forma de realización, una polieterimida tiene un peso molecular medio ponderal de 5000 a 80000 Daltons, en el que la polieterimida comprende menos de 44 ppm de una especie volátil, la especie volátil tiene un peso molecular menor que 250 Daltons y se selecciona de entre el grupo que consiste en compuestos arílicos, compuestos polares apróticos, y combinaciones de los mismos, teniendo la polieterimida un contenido de fósforo de 13 ppm o menos. La polieterimida puede tener una temperatura de transición vítrea (T_g) en un intervalo de 200 a 280 grados Celsius. La polieterimida puede tener un índice de polidispersidad (PDI) menor o igual a 2.5. La polieterimida puede tener una concentración de grupos terminales fenólicos inferior a 40 ppm. La polieterimida puede tener menos de 10 ppm de un metal seleccionado de entre el grupo que consiste en aluminio, calcio, cromo, cobre, hierro, magnesio, sodio, níquel, silicio, titanio, cinc, y combinaciones de los mismos. La polieterimida puede tener menos de 20 ppm de un anión seleccionado de entre el grupo que consiste en cloruro, bromuro, sulfatos, fosfatos, y combinaciones de los mismos. La polieterimida purificada puede ser una polieterimida sulfona.

En una forma de realización, una polieterimida tiene un peso molecular medio ponderal de 5000 a 80000 Daltons, en el que la polieterimida es una polieterimida purificada, y la polieterimida comprende menos de 44 ppm de una especie volátil, teniendo la especie volátil un peso molecular menor que 250 Daltons y seleccionándose de entre el grupo que consiste en compuestos arílicos, compuestos polares apróticos, y combinaciones de los mismos, y 13 ppm o menos de fósforo, en el que la polieterimida se obtiene mediante un procedimiento de extracción con vapor que comprende: a) fundir la polieterimida inicial a una temperatura por encima de 300 grados Celsius en una extrusora, para producir una polieterimida fundida; b) poner en contacto la polieterimida fundida con vapor durante un período de tiempo menor o igual a 10 minutos; c) permitir que el vapor y cualquier especie volátil escapen de la extrusora a través de un puerto de purga dispuesto en ella; d) hacer pasar la polieterimida fundida a través de una matriz para formar la polieterimida purificada; e) enfriar la polieterimida purificada hasta una temperatura en un intervalo menor o igual a una temperatura de transición vítrea de la polieterimida purificada; y f) cortar la polieterimida purificada en gránulos, en el que la polieterimida purificada tiene un peso molecular medio ponderal que está en un intervalo de 5000 a 80000 Daltons, y que es al menos 90% del peso molecular medio ponderal de la polieterimida inicial.

En una forma de realización, un procedimiento comprende poner en contacto una polietierimida inicial con vapor para eliminar una especie volátil de la polietierimida inicial para producir una polietierimida purificada, seleccionándose la especie volátil de entre el grupo de compuestos arílicos, compuesto polar aprótico, y combinaciones de los mismos, seleccionándose dichos compuestos arílicos de entre el grupo que consiste en tolueno, xilenos, naftaleno, clorobenceno, diclorobencenos, triclorobencenos, anisol, veratrol, cresoles, fenol, xilenoles, difenilsulfonas, éteres difenílicos, benzonitrilo, y combinaciones de los mismos, seleccionándose dicho compuesto polar aprótico de entre el grupo que consiste en dimetilformamida, N-metilpirrolidinona, dimetilsulfóxido, formamida, sulfolano, acetamida, y combinaciones de los mismos; en el que la polietierimida purificada tiene un peso molecular medio ponderal de 5000 a 80000 Daltons, y en el que el peso molecular medio ponderal de la polietierimida purificada es mayor o igual a 90% del peso molecular medio ponderal de la polietierimida inicial; en el que la polietierimida tiene menos de 10 ppm de un metal seleccionado de entre el grupo que consiste en aluminio, calcio, cromo, cobre, hierro, magnesio, sodio, níquel, silicio, titanio, cinc, y combinaciones de los mismos; y la polietierimida tiene menos de 20 ppm de un anión seleccionado de entre el grupo que consiste en cloruro, bromuro, sulfatos, fosfatos, y combinaciones de los mismos. Esta forma de realización también incluye la polietierimida obtenida mediante este procedimiento.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero de manera no limitativa de su alcance. Los números designan ejemplos de la invención, y los ejemplos comparativos se designan mediante letras.

Materiales

La tabla 1 proporciona un listado de materiales utilizados en los ejemplos.

Material	Descripción	Número CAS	Proveedor
	ULTEM 1010, una polietierimida de dianhídrido de bisfenol A y encaperuzada con m-fenilendiamina	61128-46-9	SABIC Innovative

Técnicas y procedimientos

Una muestra de gránulos de resina de polietierimida (PEI) ULTEM 1010 (ver la tabla 1) se procesó en estado fundido en una extrusora de doble tornillo cogiratoria con inyección de agua y eliminación de vapor en un tornillo mezclador purgado, a una temperatura de ajuste del barril entre 270 y 320°C y una velocidad del tornillo de 450 rpm. El diseño de los tornillos de la extrusora 100 de doble tornillo cogiratoria COPERION® 2 Lobe ZSK30mm es como se muestra en la figura 1. La extrusora 100 incluyó un puerto 101 de purga atmosférico a lo largo de su alimentador lateral, una entrada 102 de agua, y un puerto 103 de purga de vacío. En la tabla 2 se muestran las condiciones de la extrusión.

La resina no se secó previamente. El agua se inyectó en la resina de PEI fundida en alrededor de la 9ª sección del barril. A medida que el agua se mezcló subsiguientemente con la resina fundida, se convirtió en vapor. El vapor y las impurezas volátiles se purgaron entonces de la extrusora en alrededor de la 10ª sección del barril, como se muestra en la figura 1. Se cree que el fenómeno de la destilación con vapor ayudó a eliminar algunas de las impurezas. El extrusado se enfrió a través de un baño de agua antes de la peletización. El ejemplo A de control es la resina sin extruir, el ejemplo B de control es una resina extruida sin extracción con vapor. Los ejemplos de la invención 1, 2 y 3 son la primera, segunda y tercera pasada a través de la extrusora de doble tornillo de extracción con vapor (tabla 2). Los gránulos se analizaron para determinar las impurezas orgánicas e iónicas residuales. También se midieron las propiedades reológicas.

Tabla 2	
Ejemplos	Descripción
A	Polietierimida Ultem 1010, de SABIC Innovative Plastics
B	Muestra A extruida sin adición de agua
1	Muestra A extruida con adición de agua / vapor
2	Muestra 1 extruida con adición de agua / vapor
3	Muestra 2 extruida con adición de agua / vapor
Condiciones de la extrusión	
Perfil de temp.:	270°C en la zona de alimentación, aumentando hasta 315°C en la zona final, 320°C en la matriz
Velocidad de alimentación:	25 lb/h
Velocidad del tornillo:	450 rpm
Puerto de purga de vacío:	Vacío de 24 in. Hg
Caudal de agua:	0.38 lb/hr

Tabla 2	
Ejemplos	Descripción
Temp. de la masa fundida en la matriz:	403°C

Procedimientos de ensayo

Técnica/procedimiento para determinar el índice de fluidez

5 El índice de fluidez (MVR) se llevó a cabo sobre gránulos secos según ASTM D1238 a 337°C usando un peso de 6,7 Kg. El MVR se midió como cc/10 minutos. Mayores valores indican una mayor fluidez de la masa fundida y una menor viscosidad. La viscosidad frente al tiempo, también conocido como intervalo de fusión (MV Dwell) o barrido de tiempo, se llevó a cabo usando un reómetro de montaje de platos paralelos a 360°C durante 30 minutos a 10 radianes/s en hidrógeno, de la misma manera que ASTM D4440. Se compararon las viscosidades al comienzo (después de un equilibrado de 6 minutos) y al final del ensayo (30 minutos después del equilibrado) para mostrar la estabilidad relativa del polímero fundido. La viscosidad se midió como Pascal segundos (Pa-s).

Técnica/procedimiento para determinar el peso molecular

15 El peso molecular se midió mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de la misma manera como el método de ASTM D5296. El peso molecular se da tanto en forma de peso molecular medio ponderal (Mw) como de peso molecular medio numérico (Mn). El índice de polidispersidad (PDI) es la relación de Mw a Mn. Para el calibrado, se usaron patrones de poliestireno.

Técnica/procedimiento para determinar la temperatura de transición vítrea

20 La temperatura de transición vítrea (Tg) se midió usando calorimetría de barrido diferencial (DSC) de la misma manera que el método de ASTM D3418, a una velocidad de calentamiento de 20°C/min. La Tg se registró en el segundo calentamiento.

Técnica/Procedimiento para determinar el contenido residual de o-diclorobenceno

30 El contenido de o-diclorobenceno (oDCB) se determinó usando un método de cromatografía de gases. La muestra del gránulo de PEI se disolvió en una mezcla de hexafluoroisopropanol (HFIP) y cloroformo. Las disoluciones se inyectaron directamente en el cromatógrafo de gases.

Técnica/procedimiento para determinar el contenido residual de anión

35 El contenido total de aniones de las muestras se llevó a cabo mediante digestión de la muestra por oxidación, seguido de una cromatografía de iones (IC). La oxidación se llevó a cabo mediante combustión de la mezcla en una vasija de bomba Parr. La vasija de combustión de oxígeno Parr es un sistema cerrado en el que la muestra se inflama mediante una fuente eléctrica en presencia de oxígeno. La muestra se convierte en ácidos diluidos, agua y dióxido de carbono. La muestra quemada se disolvió en agua y se midió en busca de aniones mediante IC. Se empleó el siguiente procedimiento. Se pesaron aproximadamente 800 mg de la muestra en la cápsula. La vasija se llenó con 15 ml de agua. Se conectó el hilo fusible, de manera que entraba en contacto con la muestra pero no con la cápsula. La vasija se llenó con aproximadamente 30 bares de oxígeno. La muestra se inflamó durante aproximadamente 6 segundos, y la vasija se agitó durante aproximadamente 9 minutos. Se liberó la presión, y la muestra se lavó con agua muy pura y se analizó mediante cromatografía de iones usando un instrumento de cromatografía de iones Dionex ICS-2000.

Técnicas y procedimientos para determinar el contenido de metales

50 El contenido de metales se determinó pesando alrededor de 0.5 g a 1.0 g de muestra de resina en un vaso de precipitados de Teflon de 250 ml; añadiendo alrededor de 10 ml de ácido clorhídrico concentrado y 3 ml de ácido nítrico concentrado; y calentando la mezcla lentamente con la resina de PEI en una plancha caliente. Una vez que se disolvió la muestra, se diluyó con 50 ml de agua muy pura, y se analizó mediante espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente.

Técnicas y procedimientos para determinar las concentraciones de iones en la muestra

55 La siguiente ecuación sirve para determinar las concentraciones de cada ion presentes en las muestras: ($\mu\text{g/ml}$ de ion de la muestra - blanco) x (dilución de la muestra)/peso de la muestra (en gramos) = $\mu\text{g/gramo}$ (ppm) de ion

60

Técnica/procedimiento para determinar la hidrólisis

El hidroenvejecimiento de U1010 se realizó en una cámara de ensayo de autoclave NAPCO Series E modelo 8100-TD, a 125°C en barras de tracción moldeadas. Como fuente de vapor, se usó agua desionizada. Las muestras se secaron con una toalla de papel, y se cortó una muestra de GPC de la barra. Las muestras se suspendieron en gradillas, y no se colocaron en agua líquida en ningún momento. El envejecimiento se llevó a cabo durante un tiempo de hasta 60 días, se cortó una muestra pequeña de la barra y se analizó mediante GPC de la misma forma como ASTM D5296.

Resultados

La tabla 3 muestra una comparación de la resina sin extruir (ejemplo A de control) y la resina extruida sin inyección de agua/vapor (ejemplo B de control) con la misma resina, procesada en la misma extrusora, con inyección de agua/vapor (ejemplo 1).

Ejemplo	A	B	1	2	3
Muestra	PEI sin extruir	Extruida sin vapor	Vapor, primera pasada	Vapor, segunda	Vapor, tercera
oDCB (ppm)	383	44	11	<5	<5
Fosfito de triarilo (ppm)	147	37	23	<10	<10
PAMI (ppm)	337	312	305	283	262
GPC (Mw)	46650	46051	45746	45335	45210
GPC(Mn)	20718	20088	20225	19785	20256
PDI	2.25	2.29	2.26	2.29	2.23
% de retención del Mw frente al Ejemplo A	n/a	98.7%	98.1%	97.2%	96.9%
MVR, 367°C/6.7kg (cc/10 min)	15.1	15.2	16.0	16.6	17.2
Tg DSC (°C)	218.7	218.6	218.6	217.8	218.3
MV inicial a 360°C (Pa-s)	8753	8694	8468	8318	8070
MV 30 min a 360°C (Pa-s)	8753	8715	8654	8666	8377
% de cambio 30 min. MV Dwell	0%	0.2%	2.2%	4.2%	3.8%

Discusión

El uso de la extracción con vapor de polieterimidias fundidas dio como resultado un polímero que exhibió una combinación tanto de bajas cantidades residuales como de excelente retención del peso molecular. Más particularmente, la resina extraída con vapor del ejemplo 1 se extruyó adicionalmente una segunda vez (ejemplo 2) y una tercera vez (ejemplo 3), cada vez con inyección de agua/vapor para purificar adicionalmente la resina de PEI.

La resina no extruida (ejemplo A de control) tuvo 383 ppm de o-diclorobenceno (oDCB), un disolvente aromático residual procedente de la polimerización; también tuvo 147 ppm de un fosfito de triarilo (fosfito de tris-di-t-butilfenilo). La resina de PEI también tuvo 337 ppm de la bisftalimida de m-fenilendiamina (PAMI). Una extrusión estándar realizada a la temperatura de fusión muy elevada (aproximadamente 400°C) con vacío aplicado, ejemplo B, redujo el nivel de oDCB hasta 44 ppm, el fosfito hasta 37 ppm, y la PAMI hasta 312 ppm. Esta reducción es beneficiosa en algunos casos, pero se necesitó una reducción adicional.

Al someter a la misma resina en las mismas condiciones pero con la extracción con vapor de la invención (ejemplo 1), el oDCB se redujo hasta 11 ppm, el fosfito hasta 23 ppm, y la PAMI hasta 305 ppm. Una segunda pasada a través de la extrusora con extracción con vapor reduce el oDCB y el fosfito hasta límites indetectables (menos de 5 y 10 ppm, respectivamente). PAMI se redujo hasta menos de 300 ppm.

Fue muy sorprendente que, en presencia de agua/vapor a tal temperatura elevada (aproximadamente 400°C), la resina de PEI no sufrió escisión de cadena para perder peso molecular apreciable. Los análisis de GPC muestran que, para incluso después de tres contactos con vapor (ejemplo 3), la resina de PEI tiene aproximadamente 96% de su Mw original. Puesto que PEI es un polímero de condensación, obtenido eliminando agua, fue sorprendente que, en las condiciones muy extremas de extracción con vapor, el Mw todavía se retuvo hasta tal porcentaje elevado. La resina de PEI de los ejemplos 1, 2 y 3 mostró también solamente un pequeño desplazamiento en la viscosidad en estado fundido frente al ejemplo B de control, con valores de MVR de 16.0, 16.6, y 17.2 cc/10 min. a 337°C frente al control B, con un MVR de 15.2 cc/10 min.

Las resinas de PEI purificadas también tuvieron una temperatura de transición vítrea (Tg) por encima de 200°C. Además, las resinas purificadas de los ejemplos 1, 2 y 3 mostraron una estabilidad en estado fundido muy buena, cuando se calentaron durante 30 min. a 360°C en la prueba de MV dwell, que muestra un cambio menor que 5% de la viscosidad en estado fundido inicial antes de la extracción con vapor. La resina de PEI de los

ejemplos 1 a 3 tuvo un contenido de grupos terminales amínicos por debajo de 40 ppm. Las resinas purificadas 1 a 3 también tuvieron un contenido de grupos terminales fenólicos por debajo de 40 ppm.

- 5 Las muestras se analizaron para determinar los metales mediante ICP (espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente), y para determinar el contenido de aniones mediante cromatografía de iones. Los resultados se presentan en la tabla 4. Los ejemplos 1, 2 y 3 muestran todos ellos un nivel muy bajo de metales, en la mayoría de los casos por debajo de 10 ppm. Además, el cloruro, aluminio, calcio y fósforo están reducidos frente a los ejemplos A y B de control.

Ejemplo	A	B	1	2	3
Muestra	PEI sin extruir	Extruida sin vapor	Vapor, 1 ^a pasada	Vapor, 2 ^a pasada	Vapor, 3 ^a pasada
Aluminio (ppm)	3.5	1.5	1.4	1.2	1.0
Calcio (ppm)	3.0	2.1	1.7	1.8	1.7
Cromo (ppm)	0.6	0.9	0.6	0.6	0.7
Cobre (ppm)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
Hierro (ppm)	4.4	5.4	4.8	5.9	6.2
Magnesio (ppm)	0.3	0.0	0.1	0.0	0.0
Sodio (ppm)	1.4	1.4	2.0	2.5	2.3
Níquel (ppm)	0.6	0.8	0.7	0.7	0.7
Silicio (ppm)	1.5	2.6	1.6	1.1	1.2
Titanio (ppm)	0.1	0.0	0.2	0.1	0.2
Cinc (ppm)	0.6	0.5	1.1	2.4	2.0
Fósforo (ppm)	20.0	14.3	12.9	13.0	11.9
Cloruro (ppm)	220	36	11	10	11

- 10 Los presentes resultados muestran que cuando la polieterimida se expuso a condiciones de vapor según la presente invención, la polieterimida exhibió pocos residuos. Por ejemplo, la polieterimida tuvo un contenido de fósforo de 13 ppm o menos. La cantidad combinada de aluminio, calcio, cromo, cobre, hierro, magnesio, sodio, níquel, silicio, titanio, cinc, fósforo, y cloruro, para los resultados obtenidos para los ejemplos 1, 2 y 3, fueron 38.1, 39.3, y 39 ppm, respectivamente - sustancialmente menores que las cantidades obtenidas para los ejemplos A (256 ppm) y B (65.5 ppm) comparativos/de referencia.

Ejemplos comparativos

- 20 El fin de los siguientes ejemplos comparativos fue medir el efecto de la exposición de la polieterimida a condiciones acuosas. La polieterimida (U1010) se expuso a vapor a 125°C durante diversos períodos de tiempo. Los resultados se presentan en la tabla 5.

Ejemplo	Tiempo de exposición	% de retención del Mw	Mw
U1010	0 Días	Comienzo	47532
C	20 Días	89.3%	42424
D	33 Días	85.4%	40599
E	45 Días	84.2%	40040
F	60 Días	75.0%	35640

25 Discusión

Los resultados presentados en la tabla 5 muestran que la exposición de polieterimida a condiciones de vapor en las condiciones indicadas redujo el peso molecular de la polieterimida más de 10%, una cantidad inaceptable.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento que comprende poner en contacto una poliiimida inicial seleccionada de entre el grupo de homopolímeros de polieterimida, copolímeros de polieterimida, y combinaciones de los mismos, con vapor para eliminar una especie volátil de la poliiimida inicial para producir una poliiimida purificada, en el que la poliiimida purificada presenta un peso molecular medio ponderal de desde 5000 a 80000 Daltons como se determina mediante cromatografía de permeación en gel, y en el que el peso molecular medio ponderal de la poliiimida purificada es superior o igual a 90% del peso molecular medio ponderal de la poliiimida inicial.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la poliiimida inicial está en un estado fundido durante la puesta en contacto con el vapor.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, que comprende además hacer pasar la poliiimida purificada en un estado fundido a través de un filtro para eliminar las partículas que presentan un tamaño de partículas comprendido entre 20 y 80 micrómetros.
- 20 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la poliiimida purificada presenta menos de 20 ppm de o-diclorobenceno.
- 25 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la poliiimida purificada presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) en un intervalo de 200 a 280 grados Celsius.
- 30 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la poliiimida purificada presenta un índice de polidispersidad (PDI) de menos de o igual a 2.5.
- 35 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la poliiimida purificada presenta una concentración de grupos terminales fenólicos inferior a 40 ppm.
- 40 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la poliiimida purificada presenta menos de 10 ppm de un metal seleccionado de entre el grupo que consiste en aluminio, calcio, cromo, cobre, hierro, magnesio, sodio, níquel, silicio, titanio, cinc, y combinaciones de los mismos.
- 45 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la poliiimida purificada presenta menos de 20 ppm de un anión seleccionado de entre el grupo que consiste en cloruro, bromuro, sulfatos, fosfatos, y combinaciones de los mismos.
- 50 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la poliiimida purificada, cuando se mantiene a 360 grados Celsius durante 30 minutos a 10 radianes/segundo, presenta un cambio en la viscosidad de fundido, como se mide mediante ASTM D4440, de menos de 10% con respecto a la viscosidad de fundido de la poliiimida inicial.
- 55 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la poliiimida purificada es una polieterimida sulfona.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la especie volátil presenta un peso molecular inferior a 250 Daltons.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la especie volátil es un compuesto arílico seleccionado de entre el grupo que consiste en tolueno, xilenos, naftaleno, clorobenceno, diclorobencenos, triclorobencenos, anisol, veratrol, cresoles, fenol, xilenoles, difenilsulfonas, éteres difenílicos, benzonitrilo, y combinaciones de los mismos.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la especie volátil se selecciona de entre el grupo que consiste en fosfatos, fosfitos, y combinaciones de los mismos.

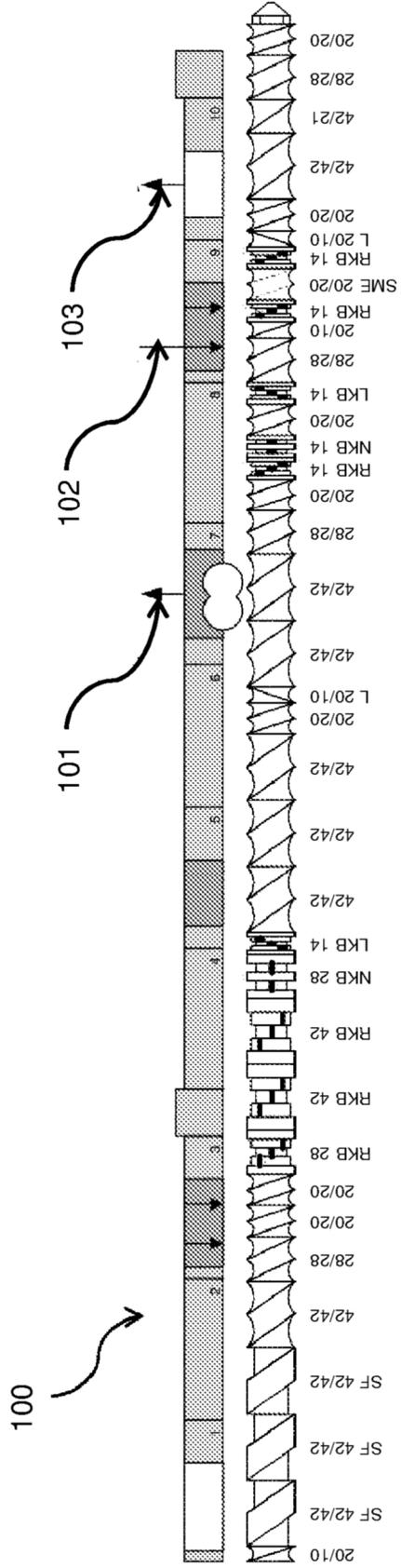


FIG. 1