

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 103**

51 Int. Cl.:

C08G 73/10 (2006.01)

C08G 65/40 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

C07D 209/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2012 PCT/US2012/062183**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2013 WO13066757**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2012 E 12783788 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 2771384**

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

30 Prioridad:

28.10.2011 US 201113283951

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

30.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HARALUR, GURULINGAMURTHY M. y
KUHLMAN, MATTHEW L.**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 729 103 T3

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

DESCRIPCIÓN

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

5 Antecedentes de la invención

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

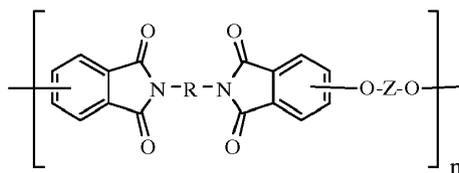
10 Las polieterimidas ("PEI") son polímeros amorfos, transparentes, de altas prestaciones, que presentan una temperatura de transición vítrea ("Tg") mayor que 180°C. Las PEI tienen además una resistencia, resistencia térmica y módulo elevados, y una resistencia química ancha, y de este modo se usan ampliamente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

15 Las polieterimidas se pueden fabricar comercialmente mediante un "proceso de halodesplazamiento". Como se muestra en la figura 1, un anhídrido sustituido con halógeno se hace reaccionar con una diamina para formar una bishalofthalimida. La bishalofthalimida se hace reaccionar entonces con una sal metálica de un compuesto dihidroxilado. A pesar de la gran investigación en la fabricación de polieterimidas producidas usando el proceso de halodesplazamiento, no obstante sigue existiendo la necesidad de una mejora adicional. Por ejemplo, algunas polieterimidas se fabrican actualmente usando una relación 95:5 del 4-isómero al 3-isómero del anhídrido halofthalico, lo que produce un producto que presenta una excelente ductilidad. El incremento de la relación relativa del 3-isómero puede potenciar el flujo y la Tg de las polieterimidas, pero las relaciones de 90:10, o por debajo, dan como resultado una pérdida drástica de la ductilidad.

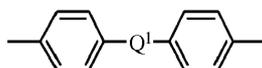
25 Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad en la técnica de polieterimidas y de procedimientos para la fabricación de polieterimidas que tengan propiedades mejoradas, en particular polieterimidas que tengan una Tg y un caudal mejorados, sin afectar de forma significativamente adversa a la ductilidad.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

Sumario de la invención

35 En una forma de realización, una composición de polímero comprende una polieterimida de la fórmula

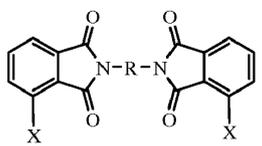


40 en la que n es mayor que 1, cada R es igual o diferente, y se selecciona de un grupo hidrocarbonado aromático que presenta 6 a 30 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que presenta 2 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo que presenta 3 a 20 átomos de carbono, o un grupo divalente de la fórmula



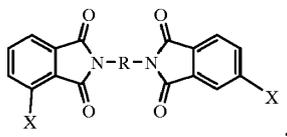
45 en la que Q¹ se selecciona de -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}-, en el que y es 1 a 5, y un derivado halogenado del mismo, cada Z es igual o diferente, y es un resto monocíclico o policíclico de C₆₋₂₄ aromático opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo de C₁₋₈, 1 a 8 átomos de halógeno,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

de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una 3,3'-bis(halofthalimida) de la fórmula



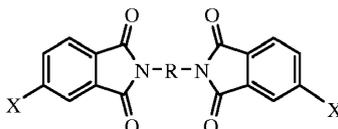
55

de más de 0.1 por ciento en peso a menos de 10 por ciento en peso de una 3,4'-bis(haloftalimida) de la fórmula



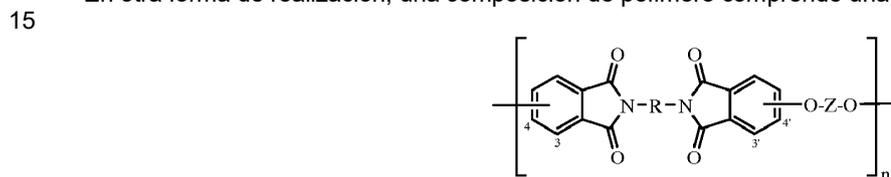
5
y

de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una (4,4'-bis(haloftalimida) de la fórmula

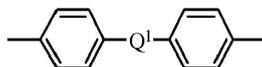


10
en las que X es halógeno y R es como se define anteriormente.

En otra forma de realización, una composición de polímero comprende una polieterimida de la fórmula



15
en la que n es mayor que 1, cada R es igual o diferente, y se selecciona de un grupo hidrocarbonado aromático que presenta 6 a 30 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada que presenta 2 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que presenta 3 a 20 átomos de carbono, o un grupo divalente de la fórmula

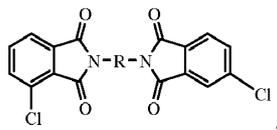


25
en la que Q¹ se selecciona de -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}-, en el que y es 1 a 5, y un derivado halogenado del mismo, cada Z es igual o diferente, y es un resto monocíclico o policíclico de C₆₋₂₄ aromático opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo de C₁₋₈, 1 a 8 átomos de halógeno, o una combinación de los mismos, y los enlaces divalentes entre el grupo -O-Z-O- y los sustituyentes fenilo están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', y 4,4', estando formados los enlaces divalentes del grupo -O-Z-O- de una composición de bis(haloftalimida) que comprende, basado en el peso de la composición de bis(haloftalimida),

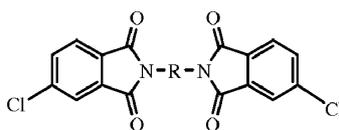
de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una 3,3'-bis(haloftalimida) de la fórmula



35
de más de 0.1 por ciento en peso a menos de 10 por ciento en peso de una 3,4'-bis(haloftalimida) de la fórmula



40
y
de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una (4,4'-bis(haloftalimida) de la fórmula



en las que R es como se define anteriormente.

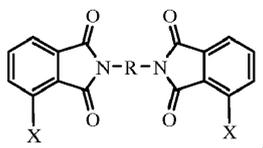
- 5 En todavía otra forma de realización, una composición de polímero comprende una polieterimida fabricada mediante reacción de una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxi aromático de la fórmula

MO-Z-OM

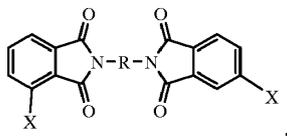
- 10 en la que M es un metal alcalino y Z es un resto monocíclico o policíclico de C₆₋₂₄ aromático opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo de C₁₋₈, 1 a 8 átomos de halógeno, o sus combinaciones,

con una composición de bis(haloftalimida) que comprende, basado en el peso de la composición de bis(haloftalimida),

- 15 de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una 3,3'-bis(haloftalimida) de la fórmula

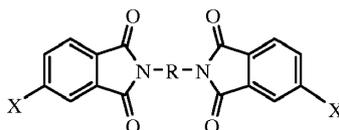


- 20 de más de 0.1 por ciento en peso a menos de 10 por ciento en peso de una 3,4'-bis(haloftalimida) de la fórmula

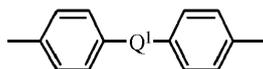


y

- 25 de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una (4,4'-bis(haloftalimida) de la fórmula

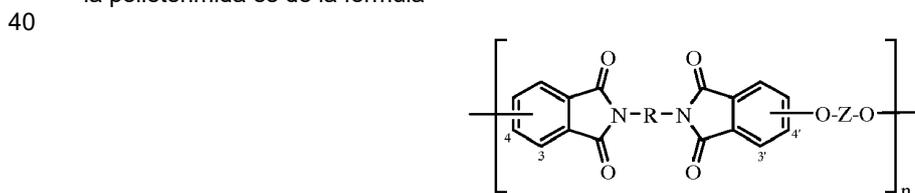


- 30 en las que R se selecciona de un grupo hidrocarbonado aromático que presenta 6 a 30 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada que presenta 2 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que presenta 3 a 20 átomos de carbono, o un grupo divalente de la fórmula



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

la polieterimida es de la fórmula



en la que n es mayor que 1, cada R es igual o diferente, cada Z es igual o diferente, y son como se definen anteriormente, y los enlaces divalentes entre el grupo -O-Z-O- y los sustituyentes fenilo están en las posiciones

3,3', 3,4', 4,3', y 4,4'.

Asimismo se describe una composición de polímero comprende una polieterimida fabricada mediante reacción de una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxi aromático de la fórmula

5

MO-Z-OM

en la que M es un metal alcalino y Z es un resto monocíclico o policíclico de C₆₋₂₄ aromático opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo de C₁₋₈, 1 a 8 átomos de halógeno, o sus combinaciones, con una composición de bis(haloftalimida) que comprende, basado en el peso de la composición de bis(haloftalimida),

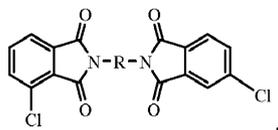
10

de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una 3,3'-bis(cloroftalimida) de la fórmula



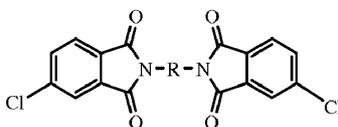
15

de más de 0.1 por ciento en peso a menos de 10 por ciento en peso de una 3,4'-bis(cloroftalimida) de la fórmula



20 y

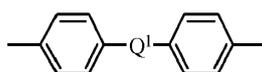
de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una (4,4'-bis(cloroftalimida) de la fórmula



25

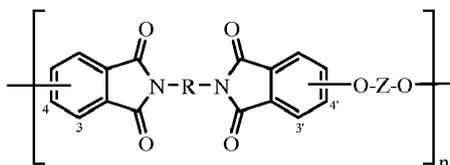
en las que R se selecciona de un grupo hidrocarbonado aromático que presenta 6 a 30 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que presenta 2 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo que presenta 3 a 20 átomos de carbono, o un grupo divalente de la fórmula

30



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

35



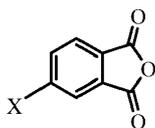
en la que n es mayor que 1, cada R es independientemente igual o diferente, cada Z es independientemente igual o diferente, y son como se definen anteriormente, y los enlaces divalentes entre el grupo -O-Z-O- y los sustituyentes fenilo están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', y 4,4'.

40

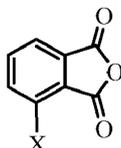
Un procedimiento para fabricar las polieterimidas anteriores incluye hacer reaccionar, en presencia de una cantidad catalíticamente activa de un catalizador de transferencia de fase, la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxi aromático con la composición de bis(haloftalimida) para formar las polieterimidas.

45

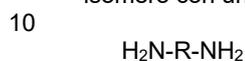
Un procedimiento para fabricar una composición de bis(haloftalimida) a partir de una combinación de un isómero de anhídrido 4-haloftálico de la fórmula



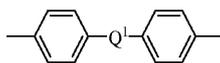
y un isómero de anhídrido 3-haloftálico de la fórmula



5 en las que X es un halógeno, en una relación del anhídrido 4-haloftálico al anhídrido 3-haloftálico de 90:10 a 10:90, comprendiendo el procedimiento hacer reaccionar por lo menos 80 por ciento en moles de la cantidad total de un isómero con una diamina de la fórmula

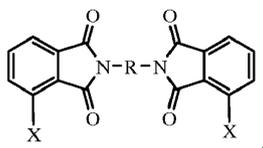


15 en la que R se selecciona de un grupo hidrocarbonado aromático que presenta 6 a 30 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que presenta 2 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo que presenta 3 a 20 átomos de carbono, o un grupo divalente de la fórmula

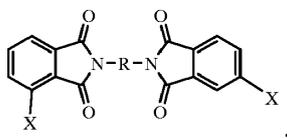


20 en la que Q¹ se selecciona de -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}-, en el que y es 1 a 5, y un derivado halogenado del mismo, para formar una bis(haloftalimida) para formar una mezcla de reacción que comprende una bis(haloftalimida); añadir por lo menos 80 por ciento en moles de la cantidad total del otro isómero y otra parte de la diamina a la mezcla de reacción, para formar una composición de bis(haloftalimida) que comprende, basado en el peso total de la composición,

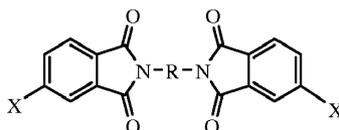
25 de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una 3,3'-bis(haloftalimida) de la fórmula



30 de más de 0.1 por ciento en peso a menos de 10 por ciento en peso de una 4,3'-bis(haloftalimida) de la fórmula

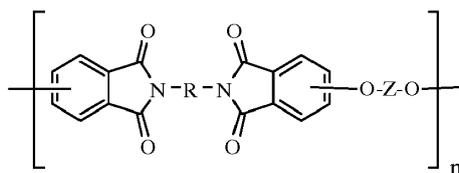


y de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una (4,4'-bis(haloftalimida) de la fórmula



35 en las que X y R son como se definen anteriormente.

40 En otra forma de realización, la polieterimida es de la fórmula

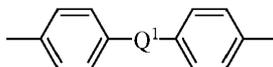


en la que, en base al porcentaje en peso total de los grupos -O-Z-O- en la polieterimida,

5 más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de los enlaces divalentes de los grupos -O-Z-O- están en la posición 3,3',

menos de 10 por ciento en peso de los grupos -O-Z-O- están en las posiciones 3,4' y 4',3, y

10 más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de los grupos -O-Z-O- están en la posición 4,4'; n es mayor que 1, cada R es independientemente un grupo hidrocarbonado aromático que presenta 6 a 30 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que presenta 2 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo que presenta 3 a 20 átomos de carbono, o un grupo divalente de la fórmula



15 en la que Q¹ se selecciona de -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}-, en el que y es 1 a 5, y un derivado halogenado del mismo; y Z es un resto monocíclico o policíclico de C₆₋₂₄ aromático opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo de C₁₋₈, 1 a 8 átomos de halógeno, o una combinación de los mismos.

20 Se describen composiciones que comprenden las polieterimidas anteriores.

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

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

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

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

Breve descripción del dibujo

40 La figura 1 representa un esquema de reacción que ilustra un proceso de clorodesplazamiento para fabricar las polieterimidas.

La figura 2 es una gráfica que ilustra el análisis de esfuerzo/tensión para polímeros obtenidos a partir de síntesis de CIPAMI secuencial y en un recipiente.

Descripción detallada de la invención

En el contexto de la presente invención se ha descubierto que el control preciso de los regioisómeros de bis(haloftalimida) usados en la preparación de polieterimidas mediante el proceso de halodesplazamiento proporciona polieterimidas que presentan una buena ductilidad, así como un flujo y T_g mejorados. Además, las polieterimidas pueden tener propiedades químicas y físicas mejoradas, incluyendo una o más de temperatura de deflexión térmica y Vicat, así como resistencia mejorada a la tracción en la fluencia.

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

ES 2 729 103 T3

Los puntos finales de todos los intervalos dirigidos a la misma composición o propiedad son inclusivos del punto final, e independientemente combinables.

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

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

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

20 El término “alquilo” incluye grupos hidrocarbonados alifáticos insaturados de C₁₋₃₀ de cadena tanto ramificada como lineal, que presentan el número específico de átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, n-pentilo, s-pentilo, n- y s-hexilo, n- y s-heptilo, y n- y s-octilo. “Alquileno” significa un grupo hidrocarbonado alifático divalente, saturado, de cadena lineal o ramificada (por ejemplo, metileno (-CH₂-) o propileno (-CH₂)₃-). “Alcoxi” significa un grupo alquilo que está enlazado vía un oxígeno (es decir, alquil-O-), por ejemplo grupos metoxi, etoxi, y sec-butiloxi.

25 “Alquenilo” significa un grupo hidrocarbonado monovalente, de cadena lineal o ramificada, que presenta por lo menos un doble enlace carbono-carbono (por ejemplo, etenilo (-HC=CH₂)).

30 “Cicloalquileno” significa un grupo alquileno cíclico divalente, -C_nH_{2n-x}, en el que x representa el número de hidrógenos sustituidos por la ciclación o ciclaciones. “Cicloalquenilo” significa un grupo monovalente que presenta uno o más anillos y uno o más dobles enlaces carbono-carbono en el anillo, en el que todos los miembros del anillo son carbono (por ejemplo, ciclopentilo y ciclohexilo).

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

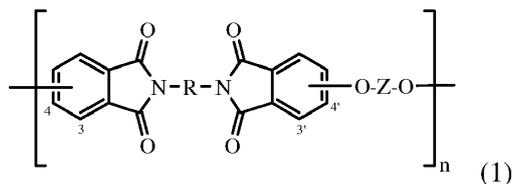
40 El prefijo “halo” significa un grupo o compuesto que incluye uno o más de un sustituyente fluoro, cloro, bromo, yodo, y astatino. Puede estar presente una combinación de diferentes grupos halo (por ejemplo, bromo y fluoro). En una forma de realización, solamente están presentes los grupos cloro.

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

50 “Sustituido” significa que el compuesto o grupo está sustituido con por lo menos un (por ejemplo, 1, 2, 3, o 4) sustituyentes seleccionados independientemente de un alcoxi de C₁₋₉, un haloalcoxi de C₁₋₉, un nitro (-NO₂), un ciano (-CN), un alquilsulfonilo de C₁₋₆ (-S(=O)₂-alquilo), un arilsulfonilo de C₆₋₁₂ (-S(=O)₂-arilo), un tiol (-SH), un tiociano (-SCN), un tosilo (CH₃C₆H₄SO₂-), un cicloalquilo de C₃ a C₁₂, un alquenilo de C₂ a C₁₂, un cicloalquenilo de C₅ a C₁₂, un arilo de C₆ a C₁₂, un arilalquileno de C₇ a C₁₃, un heterocicloalquilo de C₄ a C₁₂, y un heteroarilo de C₃ a C₁₂, en lugar de hidrógeno, con la condición de que no se supere la valencia normal del átomo sustituido.

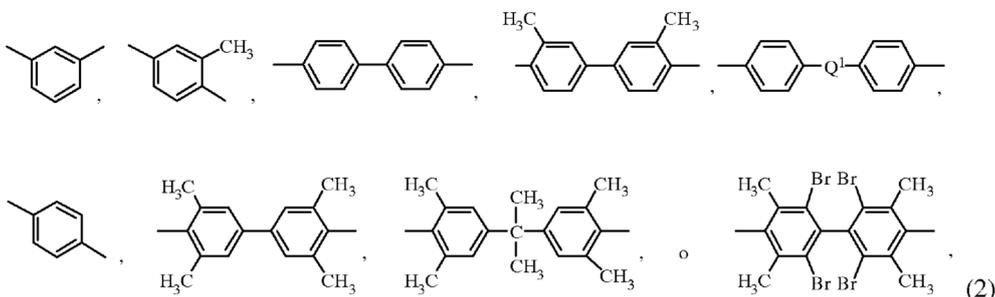
55 Todos los ensayos de ASTM se basan en la edición de 2003 del Annual Book of ASTM Standards, excepto que se indique de otro modo.

Las polieterimididas son de la fórmula (1)



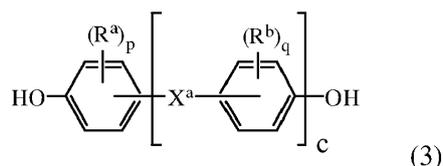
5 en la que n es mayor que 1, por ejemplo 10 a 1,000 o más, o más específicamente 10 a 500.

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

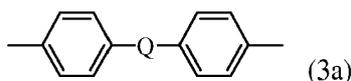


15 en la que Q¹ es -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}-, y un derivado halogenado del mismo (que incluye grupos perfluoroalquileo), en el que y es un número entero de 1 a 5. En una forma de realización específica, R es m-fenileno o p-fenileno.

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



25 en la que R^a y R^b representan cada uno un átomo de halógeno o un grupo hidrocarbonado monovalente, y pueden ser iguales o diferentes; p y q son cada uno independientemente números enteros de 0 a 4; c es 0 a 4; y X^a es un grupo puente que conecta los grupos aromáticos sustituidos con hidroxilo, en el que el grupo puente y el sustituyente hidroxilo de cada grupo arileno de C₆ están dispuestos en orto, meta, o para (específicamente, para) entre sí en el grupo arileno de C₆. El grupo puente X^a puede ser un enlace sencillo, -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -C(O)-, o un grupo orgánico de C₁₋₁₈. El grupo puente orgánico de C₁₋₁₈ puede ser cíclico o acíclico, aromático o no aromático, y puede comprender además heteroátomos tales como halógenos, oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio, o fósforo. El grupo orgánico de C₁₋₁₈ se puede disponer de tal manera que los grupos arileno de C₆ conectados al mismo estén cada uno conectados a un carbono alquilidénico común, o a diferentes carbonos del grupo puente orgánico de C₁₋₁₈. Un ejemplo específico de un grupo Z es un grupo divalente de fórmula (3a)

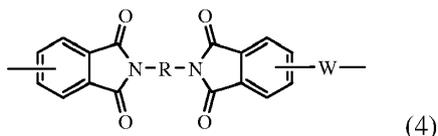


40 en la que Q es -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}-, y un derivado halogenado del mismo (incluyendo un grupo perfluoroalquileo), en el que y es un número entero de 1 a 5. En una forma de realización específica, Z deriva de bisfenol A, en el que Q es 2,2-isopropilideno.

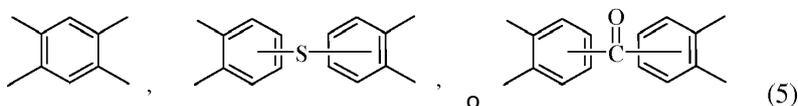
En otra forma de realización específica, la polieterimidida comprende más de 1, específicamente 10 a 1,000, o más específicamente, 10 a 500 unidades estructurales de fórmula (1), en la que R es un grupo divalente de fórmula (2)

en la que Q^1 es $-C_yH_{2y}-$, en el que y es un número entero de 1 a 5, o un derivado halogenado del mismo, y Z es un grupo de fórmula (3). En una forma de realización específica, R es m-fenileno, p-arylendifenilsulfona, o una combinación de los mismos, y Z es 2,2-(4-fenileno)isopropilideno. Por ejemplo, una polieterimida sulfona comprende unidades estructurales de fórmula (1) en las que por lo menos 50% en moles de los grupos R tienen la fórmula (2), en la que Q^1 es $-SO_2-$, y los grupos R restantes son independientemente p-fenileno o m-fenileno, o una combinación que comprende por lo menos uno de los anteriores; y Z es 2,2-(4-fenileno)isopropilideno.

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

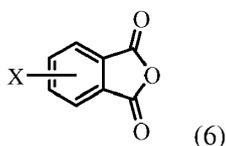


en la que R es como se describe en la fórmula (1), y W es un enlazador de fórmulas (5)



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

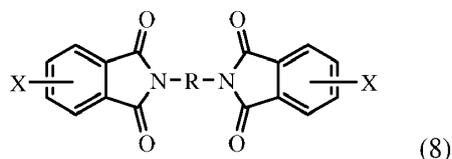
Las polieterimidias se preparan mediante el denominado procedimiento de "halodesplazamiento" o "clorodesplazamiento". En este procedimiento, un anhídrido haloftálico de fórmula (6)



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



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

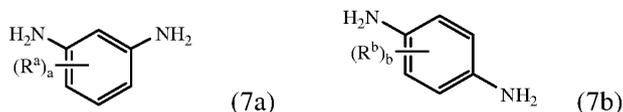


En una forma de realización, X es un halógeno, específicamente fluoro, cloro, bromo, o yodo, más específicamente cloro. Se puede usar una combinación de diferentes halógenos.

Los ejemplos ilustrativos de compuestos amínicos de fórmula (7) incluyen etilendiamina, propilendiamina, trimetilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, hexametildiamina, heptametildiamina, octametildiamina, nonametildiamina, decametildiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,18-octadecanodiamina, 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-ciclohexanodiamina, bis-(4-aminociclohexil)metano, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, m-xililendiamina, p-xililendiamina, 2-metil-4,6-dietil-1,3-fenileno-diamina, 5-metil-4,6-dietil-1,3-fenileno-diamina, bencidina, 3,3'-dimetilbencidina, 3,3'-dimetoxibencidina, 1,5-diaminonaftaleno, bis(4-aminofenil)metano, bis(2-cloro-4-amino-3,5-dietilfenil)metano, bis(4-aminofenil)propano, 2,4-bis(b-amino-t-butil)tolueno, éter bis(p-b-amino-t-butilfenílico), bis(p-b-metil-o-aminofenil)benceno, bis(p-b-metil-o-aminopentil)benceno, 1,3-diamino-4-isopropilbenceno, éter bis(4-aminofenílico) y 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxano. Se pueden usar combinaciones de estas aminas. Los

ejemplos ilustrativos de compuestos amínicos de fórmula (7) que contienen grupos sulfona incluyen diamino difenil sulfona (DDS) y bis(aminofenoxifenil)sulfonas (BAPS). Se pueden usar combinaciones que comprenden cualquiera de las aminas anteriores.

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



- 10 en las que R¹ y R² son, cada uno independientemente, un átomo de halógeno, nitro, ciano, grupo alifático de C₂-C₂₀, grupo aromático de C₂-C₄₀, y a y b son, cada uno independientemente, 0 a 4. Los ejemplos específicos incluyen meta-fenilendiamina (mDA), para-fenilendiamina (pDA), 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, 2-metil-4,6-dietil-1,3-fenilendiamina, 5-metil-4,6-dietil-1,3-fenilendiamina, o 1,3-diamino-4-isopropilbenceno. Se pueden usar combinaciones que comprenden cualquiera de las aminas anteriores.

- 15 La condensación de anhídrido haloftálico (6) y amina (7) (imidación) se puede realizar en ausencia o en presencia de un catalizador. Los catalizadores de transferencia de fases ejemplificativos para la imidación incluyen fenilfosfinato de sodio (SPP), ácido acético, hexaetilguanidinio, ácido benzoico, ácido ftálico, o derivados sustituidos de los mismos. En una forma de realización, como catalizador de la imidación, se usa fenilfosfinato de sodio. Si se usa, el catalizador está presente en una cantidad eficaz para acelerar la reacción, por ejemplo
- 20 alrededor de 0.1-0.3% en peso, basado en el peso de la diamina.

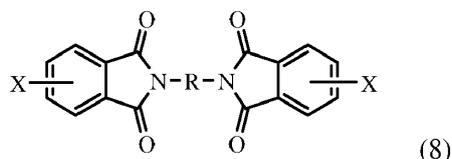
- La reacción se lleva a cabo generalmente en presencia de un disolvente relativamente no polar, preferentemente con un punto de ebullición por encima de alrededor de 100°C, específicamente por encima de alrededor de 150°C, por ejemplo o-diclorobenceno, diclorotolueno, 1,2,4-triclorobenceno, difenilsulfona,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

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

- El disolvente, la diamina (7), y el anhídrido haloftálico (6) se pueden combinar en cantidades de manera que el contenido de sólidos total durante la reacción para formar bis(haloftalimida) (8) no supere alrededor de 25% en peso, o alrededor de 17% en peso. El "contenido de sólidos total" expresa la proporción de los agentes reaccionantes como un porcentaje del peso total que comprende líquidos presentes en la reacción en cualquier momento dado.

- 40 Se usa una relación molar de anhídrido haloftálico (6) a diamina (7) de 1.98:1 a 2.04:1, específicamente 2:1. Aunque se pueden emplear otras relaciones, puede ser deseable un ligero exceso de anhídrido o de diamina. Se mantiene un balance estequiométrico apropiado entre el anhídrido haloftálico (6) y la diamina (7) para evitar subproductos indeseables que puedan limitar el peso molecular del polímero, y/o dar como resultado polímeros con grupos terminales amínicos. En consecuencia, en una forma de realización, la imidación transcurre añadiendo
- 45 diamina (7) a una mezcla de anhídrido haloftálico (6) y disolvente para formar una mezcla de reacción que presenta una relación molar inicial buscada de anhídrido haloftálico a diamina; calentando la mezcla de reacción hasta una temperatura de por lo menos 100°C (opcionalmente en presencia de un catalizador de imidación); analizando la relación molar de la mezcla de reacción calentada, para determinar la relación molar inicial real de anhídrido haloftálico (6) a diamina (7); y, si es necesario, añadiendo anhídrido haloftálico (6) o diamina (7) a la mezcla de
- 50 reacción analizada, para ajustar la relación molar de anhídrido haloftálico (6) a diamina (7) a 2.01 a 2.3.

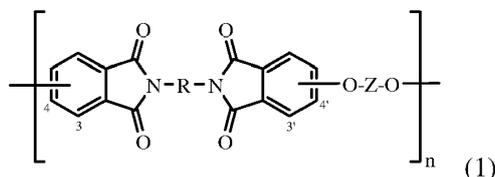
Tras la imidación, el grupo halógeno X de la bis(haloftalimida) (8)



- 55 se desplaza por reacción con una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxi aromático de fórmula (9)



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

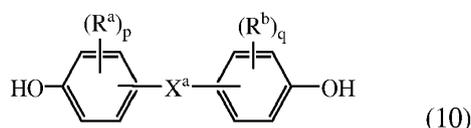


5

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

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

15



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

20

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

25

La polimerización se lleva a cabo generalmente en presencia de un disolvente relativamente no polar, preferentemente con un punto de ebullición por encima de alrededor de 100°C, específicamente por encima de alrededor de 150°C, por ejemplo o-diclorobenceno, diclorotolueno, 1,2,4-triclorobenceno, difenilsulfona, un monoalcoxibenceno tal como anisol, veratrol, éter difenílico, o fenetol. Se pueden mencionar particularmente ortodichlorobenceno y anisol. Alternativamente, se puede usar un disolvente aprótico polar, cuyos ejemplos ilustrativos incluyen dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), dimetilsulfóxido (DMSO), y N-metilpirrolidinona (NMP). Se puede usar una combinación que comprende por lo menos uno de los disolventes anteriores.

35

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

40

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

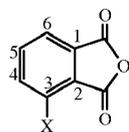
45

La relación molar de la bis(haloftalimida) (8) a la sal de metal alcalino (9) puede ser alrededor de 1.0:0.9 a 0.9:1.0. Un contenido de sólidos de la bis(haloftalimida) (8) en la polimerización puede ser 15 a 40% en peso, basado en el peso total de la mezcla de polimerización.

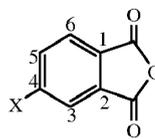
55

De este modo, un procedimiento para la fabricación de las polieterimidas a partir de la composición de

bis(haloftalmida) comprende hacer reaccionar, en presencia de una cantidad catalíticamente activa de un catalizador de transferencia de fase, la sal de metal alcalino (9) con una bis(haloftalmida) (8). Se ha descubierto en el contexto de la presente invención que se pueden obtener propiedades deseables de la polieterimida mediante una selección cuidadosa de los regioisómeros de las bis(haloftalimidas) (8) usadas para fabricar las polieterimidas. En particular, las bis(haloftalimidas) (8) se pueden formar a partir del anhídrido 3-haloftálico (6a) y/o el anhídrido 4-haloftálico (6b)

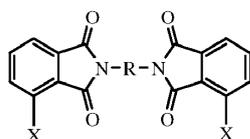


(6a)

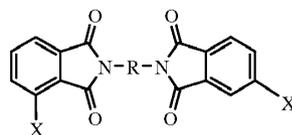


(6b)

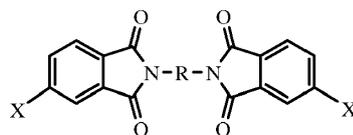
para proporcionar la 3,3'-bis(haloftalmida) (8a), la 3,4'-bis(haloftalmida) (8b), y/o la 4,4'-bis(haloftalmida) (8c).



(8a)



(8b)



(8c)

15

Como se puede apreciar a partir de la fórmula (8b), cuando R es simétrico (por ejemplo, un 1,3-fenileno o 1,4-fenileno), los isómeros de 3,4' y 3,4' son iguales, pero cuando R no es simétrico (por ejemplo, 1-metil-2,3-fenileno), los regioisómeros de 3,4' y 4,3' no son iguales. La referencia al isómero 3,4', en la presente memoria y en las reivindicaciones, incluye específicamente el isómero 4,3', independientemente de si R es simétrico. En una forma de realización específica, se hace reaccionar una combinación de anhídrido 3-cloroftálico (3-CIPA), anhídrido 4-cloroftálico (4-CIPA), y una diamina (7) (por ejemplo, meta-fenilendiamina, como se muestra en la Figura 1) para producir la composición de bis(cloroftalmida) (CIPAMI) como una mezcla de la 3,3'-bis(cloroftalmida) (3,3'-CIPAMI) (en la Figura 1, 1,3-bis[N-(3-cloroftalimido)]benceno), la 3,4'-bis(cloroftalmida) (3,4'-CIPAMI) (en la Figura 1, 1,3-bis[N-(3-cloroftalimido, 4-cloroftalimido)]benceno), y la 4,4'-bis(cloroftalmida) (4,4'-CIPAMI) (en la Figura 1, 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno).

Sin estar limitados por la teoría, se cree que las polieterimidas de nuestra invención exhiben un menor módulo y una mejor ductilidad debido a que se reduce la cantidad de la 3,4'-bis(haloftalmida) (8b) (por ejemplo, el isómero 3,4'-CIPAMI). Cuando se reduce el isómero 3,4'-CIPAMI, los experimentos mediante modelo por ordenador han mostrado que una polieterimida producida a partir de 4,4'-CIPAMI y 3,3'-CIPAMI (con cantidades relativamente pequeñas del isómero 3,4'-CIPAMI), la polieterimida resultante tiene cadenas poliméricas que son más lineales que cuando la polieterimida se obtiene con mayores cantidades de los isómeros 3,4'-CIPAMI. Los experimentos de modelos por ordenador sugieren que cuando se obtienen polieterimidas a partir de cantidades apreciables de 3,4'-CIPAMI y Na₂BPA, la PEI resultante tiene cadenas poliméricas que presentan forma de muelle, y que sería de esperar que tuviese un módulo relativamente mayor y menores propiedades de ductilidad, en comparación con la PEI que presenta cadenas poliméricas que son más lineales. Como se muestra en la Figura 2, el análisis de esfuerzo frente a tensión para una polieterimida obtenida usando CIPAMI hecha de una mezcla 50:50 de 4-CIPA y 3-CIPA usando el procedimiento secuencial anterior tiene un módulo similar al de una polieterimida hecha de una mezcla 4:3 de 4- y 3-CIPA, mientras que una polieterimida obtenida usando CIPAMI obtenida de la mezcla 50:50 del enfoque de un solo recipiente de 4-CIPA y 3-CIPA tiene un módulo considerablemente mayor, de lo cual se puede inferir que presenta una menor ductilidad.

De este modo, en un procedimiento para la fabricación de las polieterimidas, una composición de bis(haloftalmida), específicamente una composición de bis(cloroftalmida), se fabrica a partir de una combinación del anhídrido 4-haloftálico (6b), específicamente 4-CIPA, y anhídrido 3-haloftálico (6a), específicamente 3-CIPA, en una relación de 90:10 a 10:90, específicamente 80:20 a 20:80, o 70:30 a 30:70, o 60:40 a 40:60. Sin embargo, mientras que finalmente se usa una combinación del anhídrido 4- y 3-haloftálico para formar la bis(haloftalmida), todo o la

mayoría del un isómero (por ejemplo, el anhídrido 4-haloftálico) se hace reaccionar con una parte de diamina (7) antes de la adición del otro isómero (por ejemplo, el anhídrido 3-haloftálico). Por lo menos 80 por ciento en moles (% en moles), por lo menos 90% en moles, o 100% en moles de la cantidad total de un primer isómero (por ejemplo, el anhídrido 4-haloftálico) se hace reaccionar con 0.5 equivalentes de la diamina (7). En una forma de realización, 100% en moles del anhídrido 4-haloftálico, específicamente 4-CIPA, se añade a 0.5 equivalentes de la diamina (7), específicamente m-PD, o-PD, o una combinación de los mismos, en un disolvente tal como o-DCB, y se calientan hasta que la mezcla de reacción es anhidra y una mayoría de los ácidos ácidos se convierte en las imidas.

Entonces se añade el otro isómero (por ejemplo, el anhídrido 3-haloftálico), así como la diamina (7). Se añade por lo menos 80% en moles, por lo menos 90% en moles, o 100% en moles de la cantidad total del otro isómero (por ejemplo, el anhídrido 3-haloftálico), junto con 0.5 equivalentes de la diamina (7). En una forma de realización, se añade 100% en moles del anhídrido 3-haloftálico, específicamente 3-CIPA, a la suspensión de la reacción que contiene las imidas, seguido de la adición lenta de los 0.5 equivalentes de diamina (7), específicamente m-PD, o-PD, y la reacción se calienta hasta que se termina la imidación.

Usando esta secuencia de reacciones, se minimiza significativamente la formación de la 3,4'-bis(haloftalimida) (8b). En una forma de realización, la composición de bis(haloftalimida), por ejemplo la composición de bis(cloroftalimida), contiene menos de 10% en peso, menos de 8% en peso, menos de 6% en peso, menos de 4% en peso, o menos de 2% en peso de la 3,4'-bis(haloftalimida), específicamente la 3,4'-bis(cloroftalimida), basado en el peso total de la composición de bis(haloftalimida). Las polieterimidas se pueden fabricar a partir de esta composición añadiendo la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxi aromático y polimerizando como se describe anteriormente.

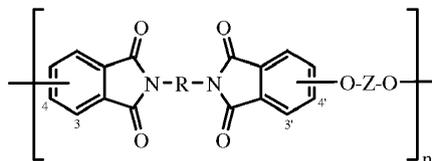
Las polieterimidas se fabrican así a partir de una composición de bis(haloftalimida), específicamente una composición de bis(cloroftalimida), que comprende la 3,3'-bis(haloftalimida) (8a), específicamente 3,3'-CIPAMI, en una cantidad de más de 45 a menos de 75% en peso, de 45 a 55% en peso, más específicamente 50 a 70% en peso, o 55 a 65% en peso, basado en la peso total de la composición de bis(haloftalimida).

La composición de bis(haloftalimida), específicamente la composición de bis(cloroftalimida), asimismo comprende además la 3,4'-bis(haloftalimida) (8b), específicamente 3,4'-CIPAMI, en una cantidad de 0.1 a menos de 10% en peso, menos de 8% en peso, más específicamente menos de 6% en peso, o menos de 5% en peso, o menos de 3% en peso, o menos de 2% en peso, basado en la peso total de la composición de bis(haloftalimida).

Asimismo, la composición de bis(haloftalimida), específicamente la composición de bis(cloroftalimida), comprende la 4,4'-bis(haloftalimida) (8c), específicamente 4,4'-CIPAMI, en una cantidad de más de 45 a menos de 75% en peso, de 45 a 55% en peso, específicamente 50 a 70% en peso, o 55 a 65% en peso, basado en el peso de la composición de bis(haloftalimida).

Por ejemplo, la composición de bis(haloftalimida), específicamente la composición de bis(cloroftalimida), comprende de 45 a 55 por ciento en peso de la (3,3'-bis(haloftalimida)), menos de 10 por ciento en peso de la 4,3'-bis(haloftalimida), y de 45 a 55 por ciento en peso de la 4,4'-bis(haloftalimida).

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



en la que n, R, y Z son como se definen anteriormente. Además, en base al porcentaje en moles totales de los grupos -O-Z-O- en la polieterimida, las polieterimidas tienen de más de 45 a menos de 75 por ciento en moles de los enlaces divalentes de los grupos -O-Z-O- en la posición 3,3', más de 0.1 y menos de 10 por ciento en moles de los enlaces divalentes de los grupos -O-Z-O- en las posiciones 3,4', y 4',3, y de más de 45 a menos de 75 por ciento en moles de los enlaces divalentes de los grupos -O-Z-O- en la posición 4,4'; o más de 45 a menos de 55 por ciento en moles de los enlaces divalentes de los grupos -O-Z-O- están en la posición 3,3', menos de 10 por ciento en moles de los grupos -O-Z-O- están en las posiciones 3,4' y 4',3, y más de 45 a menos de 55 por ciento en moles de los grupos -O-Z-O- están en la posición 4,4'. Se pueden usar otros porcentajes en moles, que reflejan los porcentajes en peso en las composiciones de bis(haloftalimida) descritas en la presente memoria. Por supuesto, estas polieterimidas pueden tener una cualquiera o más de las propiedades y características descritas en la presente memoria, por ejemplo una o más de menos de 3000 partes por millón de un haluro, en base a las partes

totales de la polieterimida; menos de 5 por ciento en peso de un subproducto cíclico, en base al peso total de la polieterimida.

5 Las composiciones pueden comprender además opcionalmente una carga de refuerzo, por ejemplo una carga plana, similar a una lámina, y/o fibrosa. Típicamente, la carga plana, similar a una lámina, tiene una longitud y anchura por lo menos diez veces mayor que su grosor, en la que el grosor es de 1 a 1000 micrómetros (μm). Las cargas de refuerzo ejemplificativas de este tipo incluyen escamas de vidrio, mica, carburo de silicio en escamas, diboruro de aluminio, escamas de aluminio, y escamas de acero; wollastonita, que comprende wollastonita tratada superficialmente; carbonato de calcio, que comprende tiza, caliza, mármol y carbonatos de calcio sintéticos y precipitados, generalmente en forma de partículas molidas; talco, que comprende talco fibroso, modular, en forma de agujas, y laminar; caolín, que comprende caolín duro, blando, calcinado, y caolín que comprende diversos revestimientos conocidos en la técnica para facilitar la compatibilidad con la resina de la matriz polimérica; mica; y feldespato.

15 Las cargas de refuerzo ejemplificativas asimismo incluyen cargas fibrosas tales como fibras inorgánicas cortas, cargas fibrosas minerales naturales, fibras de cristal un solo cristal, fibras de vidrio, fibras cerámicas, y cargas fibrosas de refuerzo orgánicas. Las fibras inorgánicas cortas incluyen vidrio de borosilicato, fibras de carbono, y las derivadas de mezclas que comprenden por lo menos uno de silicatos de aluminio, óxidos de aluminio, óxidos de magnesio, y sulfato cálcico hemihidratado. Las fibras de un solo cristal o "triquitos" incluyen carburo de silicio, alúmina, carburo de boro, fibras de un solo cristal de hierro, níquel, y cobre. Asimismo se pueden usar fibras de vidrio, que comprenden fibras de vidrio tales como vidrios E, ECR, S, y NE y cuarzo, y similares.

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

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

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

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

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

65 Las composiciones de polieterimida pueden incluir diversos aditivos incorporados normalmente en las

composiciones de polímero de este tipo, con la condición de que cualquier aditivo se seleccione para no afectar de forma significativamente adversa las propiedades deseadas de la composición. Los aditivos ejemplificativos incluyen catalizadores (por ejemplo, para facilitar la reacción entre un modificador de impacto y el poliéster), antioxidantes, termoestabilizadores, fotoestabilizadores, aditivos que absorben la luz ultravioleta (UV), extintores, plastificantes, lubricantes, agentes de liberación del molde, agentes antiestáticos, aditivos de efectos visuales tales como colorantes, pigmentos, y aditivos de efectos de la luz, resistencias a la llama, agentes antigoteo, y estabilizadores de la radiación. Se pueden usar combinaciones de aditivos. Los aditivos anteriores (excepto cualesquiera cargas) están presentes generalmente en una cantidad de 0.005 a 20% en peso, específicamente 0.01 a 10% en peso, basado en el peso total de la composición.

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

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

Se contemplan combinaciones que comprenden más de un compuesto de organofósforo. Cuando se usan en combinación, los compuestos de organofósforo pueden ser del mismo tipo o de tipos diferentes. Por ejemplo, una combinación puede comprender dos fosfitos, o una combinación puede comprender un fosfito y un fosfonito. En algunas formas de realización son útiles los estabilizadores que contienen fósforo con un peso molecular mayor o igual a 300. Los estabilizadores que contienen fósforo, por ejemplo un fosfito de arilo, pueden estar presentes en la composición en una cantidad de 0.005 a 3% en peso, específicamente 0.01 a 1.0% en peso, basado en el peso total de la composición.

Asimismo se pueden usar fenoles impedidos como antioxidantes, por ejemplo monofenoles alquilados, y bisfenoles alquilados o polifenoles. Los monofenoles alquilados ejemplificativos incluyen 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol; 2-terc-butil-4,6-dimetilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-isobutilfenol; 2,6-diciclohexil-4-metilfenol; 2-(alfa-metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol; 2,6-dioctadecil-4-metilfenol; 2,4,6-triciclohexilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol; nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo 2,6-di-nonil-4-metilfenol; 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol; 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol; 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol, y sus mezclas. Los alquilidenedisfenoles ejemplificativos incluyen 2,2'-metilénbis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilénbis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilénbis[4-metil-6-(alfa-metilciclohexil)-fenol], 2,2'-metilénbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilénbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilénbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidénbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidénbis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilénbis[6-(alfa-metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilénbis[6-(alfa,alfa-dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilénbis-(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilénbis(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmcaptobutano, bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)butirato de etilenglicol], bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)diclopendadieno, tereftalato de bis[2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenol], 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmcaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano, y sus mezclas.

El compuesto de fenol impedido puede tener un peso molecular mayor o igual a 300 g/mol. El peso molecular elevado puede ayudar a retener el resto de fenol impedido en la masa fundida del polímero a temperaturas elevadas de procesamiento, por ejemplo mayores o iguales a 300°C. Los estabilizadores de fenoles impedidos están presentes habitualmente en la composición en una cantidad de 0.005 a 2% en peso, específicamente 0.01 a 1.0% en peso, basado en el peso total de la composición.

Los ejemplos de agentes de liberación del molde incluyen ácidos carboxílicos tanto alifáticos como aromáticos y sus ésteres de alquilo, por ejemplo ácido esteárico, ácido behénico, tetraestearato de pentaeritritol, triestearato de glicerina, y diestearato de etilenglicol. Asimismo se pueden usar como agentes de liberación del molde las poliolefinas tales como polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad, y homopolímeros y copolímeros de poliolefinas similares. Los agentes de liberación del molde están presentes típicamente en la composición en 0.05 a 10% en peso, basado en el peso total de la composición, específicamente

0.1 a 5% en peso. Los agentes de liberación del molde preferidos tendrán un peso molecular elevado, típicamente mayor que 300, para prevenir la pérdida del agente de liberación desde la mezcla polimérica fundida durante el procesamiento de la masa fundida.

5 En particular, se puede añadir una poliolefina opcional para modificar las características de resistencia química y las características de liberación del molde de la composición. Se pueden usar homopolímeros tales como polietileno, polipropileno, polibuteno, ya sea separadamente o en combinación. El polietileno se puede añadir como polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), o polietileno ramificado. Las poliolefinas
10 asimismo se pueden usar en forma copolimérica con compuestos que contienen radicales de ácido carbónico, tales como ácido maleico o ácido cítrico, o sus anhídridos, compuestos ácidos que contienen radicales de ácido acrílico, tales como éster de ácido acrílico, y similares, así como combinaciones que comprenden por lo menos uno de los anteriores. Cuando está presente, la poliolefina, en particular HDPET, se usa en una cantidad de más de 0 a 10% en peso, específicamente 0.1 a 8% en peso, más específicamente de 0.5 a 5% en peso, todos basados en el peso total de la composición.

15 En algunas formas de realización, las composiciones pueden incluir además por lo menos un polímero adicional. Los ejemplos de tales polímeros adicionales incluyen, y no se limitan a, PPSU (polifenilensulfona), polieterimidias, PSU (polisulfona), PPET (polifeniléneter), PFA (perfluoroalcoxiciano), MFA (copolímero de TFE tetrafluoroetileno y PFVE éter vinílico perfluorado), FEP (polímeros fluorados de etileno y propileno), PPS (poli(sulfuro de fenileno),
20 PTFE (politetrafluoroetileno), PA (poliamida), PBI (polibencimidazol) y PAI (poli(amida-imida)), poli(étersulfona), poli(arilsulfona), polifenileno, polibenzoxazoles, polibenzotiazoles, así como sus mezclas y copolímeros. Cuando está presente, el polímero se usa en una cantidad de más de 0 a 20% en peso, específicamente 0.1 a 15% en peso, más específicamente de 0.5 a 10% en peso, todos ellos basados en el peso total de la composición. En una forma de realización, no está presente en la composición ningún otro polímero distinto de la polieterimida como se describe en la presente memoria.

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

40 La composición asimismo puede incluir opcionalmente un fluoropolímero, en una cantidad eficaz para proporcionar propiedades antigoteo u otras propiedades beneficiosas a la composición de resina. En un caso, el fluoropolímero está presente en una cantidad de 0.01 a 5.0% en peso de la composición. En las patentes U.S. nºs 3,671,487, 3,723,373, y 3,383,092, por ejemplo, se exponen ejemplos de fluoropolímeros adecuados y procedimientos para obtener tales fluoropolímeros. Los fluoropolímeros adecuados incluyen homopolímeros y copolímeros que comprenden unidades estructurales derivadas de uno o más monómeros alfa-olefínicos fluorados, por ejemplo $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CHF}=\text{CF}_2$, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ y $\text{CH}_2=\text{CHF}$, y fluoropropilenos tales como, por ejemplo, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$, $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$ y $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$.

45 Asimismo se pueden usar copolímeros que comprenden unidades estructurales derivadas de dos o más monómeros alfa-olefínicos fluorados, por ejemplo poli(tetrafluoroetileno-hexafluoroetileno), así como copolímeros que comprenden unidades estructurales derivadas de uno o más monómeros fluorados y uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados no fluorados que son copolimerizables con los monómeros fluorados, tales como copolímeros de poli(tetrafluoroetileno-etileno-propileno). Los monómeros monoetilénicamente insaturados no fluorados adecuados incluyen, por ejemplo, monómeros alfa-olefínicos tales como monómeros de etileno, propileno, buteno, acrilato, tales como metacrilato de metilo, acrilato de butilo, y similares, prefiriéndose el homopolímero de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE).

50 El fluoropolímero se puede premezclar de alguna manera con un polímero, tal como una resina de policarbonato aromático o de polieterimida. Por ejemplo, una dispersión acuosa de fluoropolímero y una resina de policarbonato se puede precipitar por vapor para formar un concentrado de fluoropolímero para uso como un aditivo inhibidor del goteo en composiciones de resina termoplásticas, como se describe, por ejemplo, en la patente U.S. nº 5,521,230. Como alternativa, el fluoropolímero puede estar encapsulado.

55 En algunos casos, se desea tener composiciones de polieterimida que estén esencialmente libres de bromo y cloro. "Esencialmente libres" de bromo y cloro significa que la composición tiene menos de 3% en peso de bromo

y cloro, y en otras formas de realización, menos de 1% en peso de bromo y cloro por peso de la composición. En otras formas de realización, la composición está libre de halógenos. "Libre de halógenos" se define por tener un contenido de halógeno (cantidad total de flúor, bromo, cloro y yodo) menor o igual a 1000 partes en peso de halógeno por partes por millón en peso de la composición total (ppm). La cantidad de halógeno se puede determinar mediante análisis químico normal, tal como absorción atómica.

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

En un procedimiento ejemplificativo, los diversos componentes se colocan en un formulador de extrusión para producir una hebra continua, que se enfría y luego se corta en peletes. En otro procedimiento, los componentes se mezclan mediante mezclamiento en seco, y entonces se hacen fluir a un molino y se desmenuzan, o se extruyen y se cortan. La composición, y cualesquiera componentes opcionales, asimismo se puede mezclar y moldear directamente, por ejemplo mediante técnicas de moldeo por inyección o por transferencia. Preferentemente, todos los componentes se liberan de tanta agua como sea posible. Además, se lleva a cabo la formulación del compuesto para asegurar que el tiempo de residencia en la máquina es corto; la temperatura se controla cuidadosamente; se utiliza el calor de fricción; y se obtiene una mezcla íntima entre los componentes.

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

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

Las polieterimidias fabricadas usando las composiciones de bis(haloftalimida) como se describen anteriormente pueden tener una temperatura de deflexión térmica (HDT) de por lo menos 190°C, específicamente por lo menos 200°C, por lo menos 218°C, más específicamente por lo menos 230°C, determinada usando DMA en una muestra de película.

Asimismo, las polieterimidias pueden tener una temperatura de deflexión térmica por lo menos 10°C mayor, específicamente por lo menos 12°C mayor, más específicamente por lo menos 14°C mayor que una temperatura de deflexión térmica de la misma polieterimida fabricada usando una composición de bis(haloftalimida) que comprende más de 10% en peso de la 3,4'-bis(haloftalimida), cada una determinada usando análisis mecánico dinámico (DMA) en una muestra de película.

Además, las polieterimidias pueden tener una rigidez por lo menos 10% menor, por lo menos 15% menor, más específicamente por lo menos 20% menor que una rigidez de la misma polieterimida fabricada usando una composición de bis(haloftalimida) que comprende más de 10% en peso de la 3,4'-bis(haloftalimida), cada una determinada mediante DMA a lo largo de 30°C a 110°C en una muestra de película.

Asimismo, las polieterimidias pueden tener una relación de una viscosidad a baja velocidad de cizallamiento a una viscosidad a alta velocidad de cizallamiento que es por lo menos 30% mayor, específicamente por lo menos 35% mayor, más específicamente por lo menos 40% mayor que la misma relación de la misma polieterimida fabricada usando la composición de bis(haloftalimida) que comprende más de 10% en peso de la 3,4'-bis(haloftalimida) y más de 55 por ciento en peso de la 4,4'-bis(cloroftalimida), determinada cada una mediante reometría de placas paralelas.

Las polieterimidias fabricadas usando la composición de bis(haloftalimida) descrita anteriormente pueden comprender, basado en partes en peso de la polieterimida, menos de 3000 partes por millón (ppm), menos de 2000 ppm, específicamente menos de 1500 ppm, más específicamente menos de 1000 ppm de cloruro.

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

ES 2 729 103 T3

de 1.5% en peso de los subproductos cíclicos de la sal de metal alcalino (9) y la bis(haloftalimida) (8), específicamente la bis(cloroftalimida).

5 Las polieterimidias pueden tener un peso molecular medio ponderal (Mw) de 5,000 a 100,000 gramos por mol (g/mol), según se mide mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). En algunas formas de realización, el Mw puede ser 10,000 a 80,000. Los pesos moleculares como se usan en la presente memoria se refieren al peso molecular medio ponderal absoluto (Mw), referenciado a patrones de poliestireno.

10 Las polieterimidias 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.

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

20 Las polieterimidias pueden tener un índice de fluidez de 0.1 a 10 gramos por minuto (g/min.), según se mide mediante ASTM D1238 a 320 a 370°C, más específicamente 337°C, usando un peso de 6.1 kilogramos (kg).

25 En algunas formas de realización, las polieterimidias tienen una viscosidad de la masa fundida de 50 a 20,000 Pascales-segundos, 100 a 15,000 Pascales-segundos, o más específicamente, 200 a 10,000 Pascales-segundos a 400°C, según se mide mediante el procedimiento D3835 de ASTM usando un reómetro capilar con una velocidad de cizallamiento de 100 a 10,000 1/s.

30 La composición puede tener una resistencia a la tracción mayor o igual a 90 MPa, específicamente 90 a 120 MPa, medida de acuerdo con ASTM D648.

35 La composición de polieterimida puede tener un índice de fluidez (MFR) a 337°C de más de 10 gramos por 10 minutos, cuando se mide según ASTM D1238 a 337°C usando una carga de 6,1 kg.

40 Asimismo se describen artículos que comprenden las composiciones de polieterimida descritas anteriormente. El artículo puede ser una lámina, película, lámina de múltiples capas, película de múltiples capas, pieza moldeada, perfil extruido, pieza revestida, o fibra. Asimismo, el artículo puede ser una pieza moldeada que presenta un grosor de 0.1 a 100 mm, específicamente 1 a 10 mm, más específicamente 1 a 5 mm.

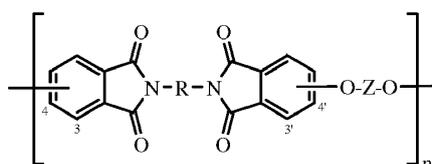
45 Las composiciones de polieterimida se pueden conformar en artículos mediante cualquier número de procedimientos, por ejemplo conformado, extrusión (incluyendo extrusión de perfiles), termoconformado, o moldeo, incluyendo moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo asistido por gas, moldeo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

50 Los ejemplos de aplicaciones incluyen: servicio alimentario, médico, iluminación, lentes, gafas de visión, ventanas, cierres, pantallas de seguridad, y similares. El elevado flujo del fundido permite que la composición sea moldeada en piezas intrincadas con formas complejas y/o secciones delgadas y longitudes de flujo prolongado. Los ejemplos de otros artículos incluyen, pero no se limitan a, utensilios para cocinar, dispositivos médicos, bandejas, placas, asas, cascos, jaulas para animales, conectores eléctricos, recintos para equipo eléctrico, piezas del motor, piezas del motor de automoción, enchufes y reflectores de luz, piezas de motores eléctricos, equipo de distribución de energía, equipo de comunicación, ordenadores y similares, que comprenden dispositivos que se han moldeado en conectores de ajuste a presión. Las composiciones de polieterimida asimismo se pueden obtener en película y lámina, así como composiciones de sistemas en láminas. Otros artículos incluyen, por ejemplo, fibras, láminas, películas, láminas de múltiples capas, películas de múltiples capas, piezas moldeadas, perfiles extruidos, piezas revestidas, y espumas: ventanas, estantes para el equipaje, paneles de pared, piezas de sillas, paneles iluminadores, difusores, pantallas, particiones, lentes, tragaluces, dispositivos iluminadores, reflectores, conductos, bandejas de cables, conductos, tuberías, ataduras de cables, revestimientos de cables, conectores eléctricos, dispositivos de manipulación del aire, ventiladores, persianas, aislamientos, cestos, recipientes de almacenamiento, puertas, bisagras, asas, sumideros, bastidores de espejos, espejos, asientos de cuartos de baño, colgadores, ganchos de abrigo, estanterías, escaleras, pasamanos, escalones, carretillas, bandejas, utensilios para cocinar, equipo de servicio de alimentos, equipo de comunicaciones y paneles de instrumentos.

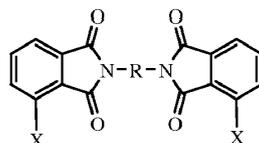
65 Las composiciones son especialmente útiles para artículos tales como reflectores, por ejemplo reflectores de automóviles, lentes ópticas, un conector de fibra óptica, y un adhesivo. Cuando las composiciones se usan como

adhesivo, el artículo comprende un primer sustrato que presenta una primera superficie, un segundo sustrato que presenta una segunda superficie, y una capa de una composición de polímero que comprende la polieterimida dispuesta entre y en contacto con la primera superficie y la segunda superficie. Por ejemplo, el adhesivo se puede usar para adherir dos sustratos poliméricos, dos sustratos metálicos, o un sustrato metálico y un sustrato polimérico. No hay ninguna limitación particular en cuanto al tipo de metales o polímeros en los sustratos. En una forma de realización, el adhesivo es especialmente útil en un artículo que presenta un sustrato metálico y un sustrato fluoropolimérico (tal como un sustrato de politetrafluoroetileno (PTFE)), y una composición adhesiva que comprende la poli(eterimida) dispuesta entre una superficie del sustrato metálico y una superficie del sustrato fluoropolimérico. En una forma de realización específica, un artículo comprende (i) un sustrato de politetrafluoroetileno que presenta una primera superficie, (ii) un sustrato metálico que presenta una segunda superficie, y (iii) la composición de polímero de la reivindicación 1, situada entre el sustrato de politetrafluoroetileno y el sustrato metálico. La capa adhesiva que contiene la composición de polímero puede estar en contacto directo con las superficies de los adherendos, o puede estar presente una capa adicional, por ejemplo un apresto.

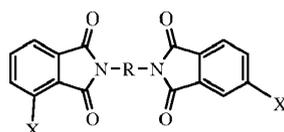
De este modo, en la forma de realización 1, en la que una composición de polímero comprende una polieterimida de la fórmula



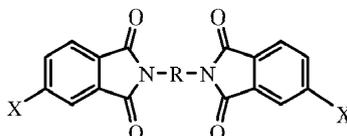
en la que n, R, y Z son como se definen anteriormente, los enlaces divalentes entre el grupo -O-Z-O- y los sustituyentes fenilo están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', y 4,4', los enlaces divalentes del grupo -O-Z-O- se obtienen de una composición de bis(haloftalimida) que comprende, basado en el peso de la composición de bis(haloftalimida), de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una 3,3'-bis(haloftalimida) de la fórmula



de más de 0.1 por ciento en peso a menos de 10 por ciento en peso de una 3,4'-bis(haloftalimida) de la fórmula

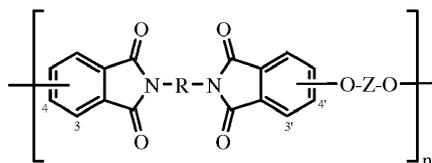


y de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una (4,4'-bis(haloftalimida) de la fórmula



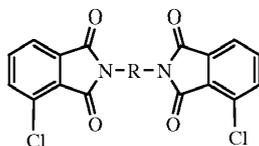
en las que cada X es independientemente fluoro, cloro, bromo, o yodo, y R es como se define en la presente memoria.

En la forma de realización 2, una composición de polímero comprende una polieterimida de la fórmula

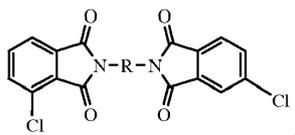


en la que R y Z son como se definen en la presente memoria, los enlaces divalentes entre el grupo -O-Z-O- y los sustituyentes fenilo están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', y 4,4', estando formados los enlaces divalentes del grupo -O-Z-O- a partir de una composición de bis(haloftalimida) que comprende,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

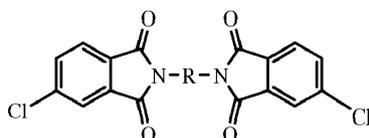
composición de bis(haloftalmida), de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una 3,3'-bis(haloftalmida) de la fórmula



5 de más de 0.1 por ciento en peso a menos de 10 por ciento en peso de una 3,4'-bis(haloftalmida) de la fórmula

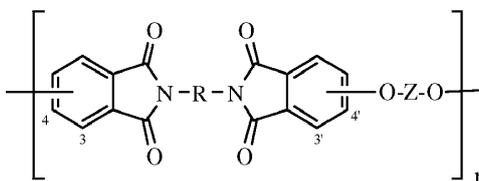


10 y de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una (4,4'-bis(haloftalmida) de la fórmula



15 en las que R es como se define en la presente memoria.

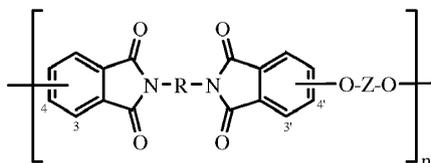
La forma de realización 3 es una polieterimida de la fórmula



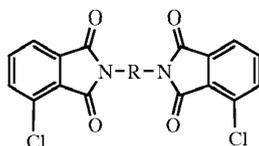
20 en la que, sobre la base del porcentaje en moles totales de los grupos -O-Z-O- en la polieterimida, más de 45 a menos de 75 por ciento en moles de los enlaces divalentes de los grupos -O-Z-O- en la posición 3,3', más de 0 a menos de 10 por ciento en moles de los grupos -O-Z-O- están en las posiciones 3,4', y 4',3, y más de 45 a menos de 75 por ciento en moles de los grupos -O-Z-O- están en la posición 4,4';

y n, R, y Z son como se describen en la presente memoria.

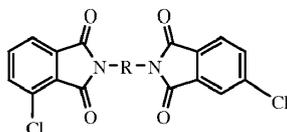
30 La forma de realización 4 es una composición de polímero que comprende una polieterimida de la fórmula



35 en la que n, Z, y R son como se describen en la presente memoria, los enlaces divalentes entre el grupo -O-Z-O- y los sustituyentes fenilo están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', y 4,4'; estando formados los enlaces divalentes del grupo -O-Z-O- a partir de una composición de bis(haloftalmida) que comprende, basado en el peso de la composición de bis(haloftalmida), de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una 3,3'-bis(haloftalmida) de la fórmula

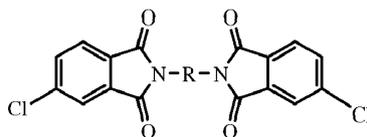


de más de 0.1 por ciento en peso a menos de 10 por ciento en peso de una 3,4'-bis(haloftalimida) de la fórmula



5

y de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una (4,4'-bis(haloftalimida) de la fórmula



10

en las que R es como se define en la presente memoria.

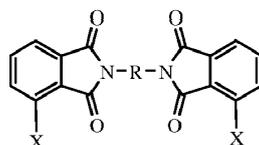
En la forma de realización 5, un procedimiento para la fabricación de la composición de polieterimida de una cualquiera o más de las formas de realización 1-4 comprende hacer reaccionar, en presencia de una cantidad catalíticamente activa de un catalizador de transferencia de fase, una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxi aromático de la fórmula

15

MO-Z-OM

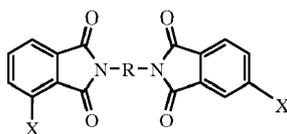
en la que M es una sal de metal alcalino, específicamente sodio, con una composición de bis(haloftalimida) que comprende, basado en el peso de la composición de bis(haloftalimida), de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una 3,3'-bis(haloftalimida) de la fórmula

20



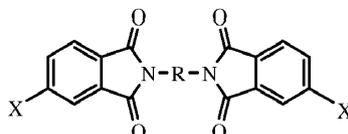
25

de más de 0.1 por ciento en peso a menos de 10 por ciento en peso de una 4,3'-bis(haloftalimida) de la fórmula



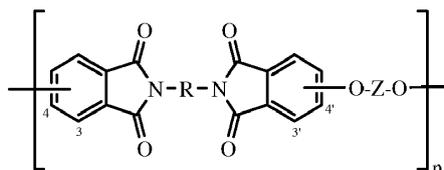
30

y de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una (4,4'-bis(haloftalimida) de la fórmula



35

en las que R es como se describe en la presente memoria, y X es halógeno, específicamente cloro, para formar una polieterimida de la fórmula



40

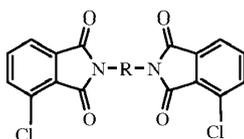
en la que n es mayor que 1, cada R es igual o diferente, cada Z es igual o diferente, y son como se definen en la presente memoria, y los enlaces divalentes entre el grupo -O-Z-O- y los sustituyentes fenilo están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', y 4,4'.

En la forma de realización 6, un procedimiento para la fabricación de una composición de polieterimida comprende hacer reaccionar, en presencia de una cantidad catalíticamente activa de un catalizador de transferencia de fase, una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxi aromático de la fórmula

5 MO-Z-OM

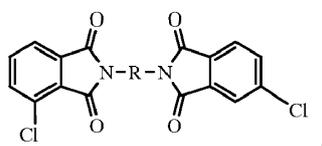
en la que M es una sal de metal alcalino, específicamente sodio, y Z es como se define en la presente memoria, con una composición de bis(cloroftalimida) que comprende, basado en el peso de la composición de bis(cloroftalimida), de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una 3,3'-bis(cloroftalimida) de la fórmula

10



de más de 0.1 por ciento en peso a menos de 10 por ciento en peso de una 3,4'-bis(cloroftalimida) de la fórmula

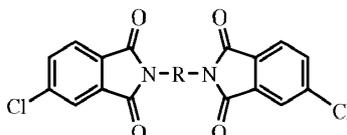
15



y

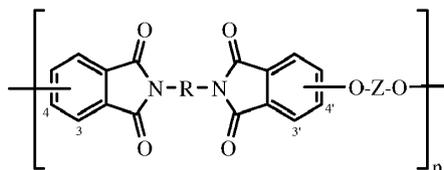
de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una (4,4'-bis(cloroftalimida) de la fórmula

20



en las que cada R es como se define en la presente memoria, para formar una polieterimida de la fórmula

25



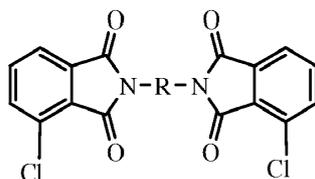
en la que n, R, y Z son como se definen en la presente memoria, y los enlaces divalentes entre el grupo -O-Z-O- y los sustituyentes fenilo están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', y 4,4'.

30 En la forma de realización 7, un procedimiento para la fabricación de una composición de polieterimida comprende hacer reaccionar, en presencia de una cantidad catalíticamente activa de un catalizador de transferencia de fase, una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxi aromático de la fórmula

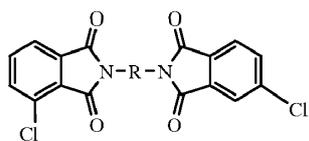
35 MO-Z-OM

en la que M es una sal de metal alcalino, específicamente sodio, y Z es como se define en la presente memoria, con una composición de bis(cloroftalimida) que comprende, basado en el peso de la composición de bis(cloroftalimida), de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una 3,3'-bis(cloroftalimida) de la fórmula

40

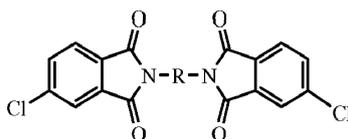


de más de 0.1 por ciento en peso a menos de 10 por ciento en peso de una 3,4'-bis(cloroftalimida) de la fórmula

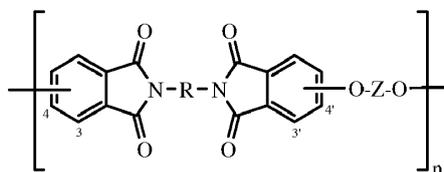


y

5 de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una (4,4'-bis(cloroftalimida) de la fórmula

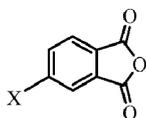


10 en las que cada R es como se define anteriormente, para formar una polieterimida de la fórmula

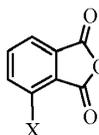


15 en la que n, R, y Z son como se definen en la presente memoria, y los enlaces divalentes entre el grupo -O-Z-O- y los sustituyentes fenilo están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', y 4,4'.

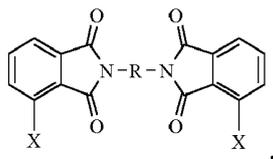
En la forma de realización 8, un procedimiento para la fabricación de una composición de bis(haloftalimida) a partir de una combinación de un isómero de anhídrido 4-ftálico de la fórmula



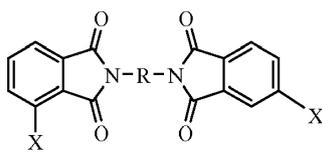
20 y un isómero de anhídrido 3-ftálico de la fórmula



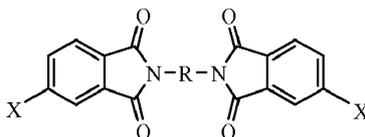
25 en las que X es halógeno, específicamente cloro, en una relación del anhídrido 4-haloftálico al anhídrido 3-haloftálico de 90:10 a 10:90, comprende hacer reaccionar por lo menos 80 por ciento en moles de la cantidad total de un isómero con una diamina de la fórmula, para formar una bis(haloftalimida) para formar una mezcla de reacción que comprende una bis(haloftalimida); y añadir por lo menos 80 por ciento en moles de la cantidad total del otro isómero y otra parte de la diamina a la mezcla de reacción, para formar una composición de bis(haloftalimida) que comprende, basado en el peso total de la composición, de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una 3,3'-bis(haloftalimida) de la fórmula



35 de más de 0.1 por ciento en peso a menos de 10 por ciento en peso de una 4,3'-bis(haloftalimida) de la fórmula



y de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una (4,4'-bis(haloftalimida) de la fórmula



5

en las que X y R son como se definen en la presente memoria.

10 En la forma de realización 9, un artículo comprende la composición de una cualquiera o más de las formas de realización 1, 2, y 4, la polieterimida de la reivindicación 3, o las polieterimidias obtenidas mediante los procedimientos de una cualquiera de las formas de realización 5-8.

15 La forma de realización 10 es un artículo de la forma de realización 9, seleccionado de una lámina, película, lámina de múltiples capas, película de múltiples capas, pieza moldeada, perfil extruido, pieza revestida, y fibra

La forma de realización 11 es un artículo de una cualquiera o más de las formas de realización 9-10, en el que el artículo es una pieza moldeada que presenta un grosor de 1 a 5 milímetros.

20 La forma de realización 12 es un artículo de una cualquiera o más de las formas de realización 9-11, seleccionado de un reflector, una lente óptica, un conector de fibra óptica, y un adhesivo.

25 La forma de realización 13 es un artículo de una cualquiera o más de las formas de realización 9-12, comprendiendo el artículo (i) un sustrato de politetrafluoroetileno que presenta una primera superficie, (ii) un sustrato metálico que presenta una segunda superficie, y (iii) la composición de una cualquiera o más de las formas de realización 1, 2, y 4, la polieterimida de la reivindicación 3, o las polieterimidias obtenidas mediante los procedimientos de una cualquiera de las formas de realización 5-8, situada entre el sustrato de politetrafluoroetileno y el sustrato metálico.

30 En la forma de realización 14, un procedimiento para formar un artículo de una cualquiera o más de las formas de realización 9-13 comprende conformar, extruir, moldear por soplado, o moldear la composición de una cualquiera o más de las formas de realización 1, 2, y 4, la polieterimida de la reivindicación 3, o las polieterimidias obtenidas mediante los procedimientos de una cualquiera de las formas de realización 5-8, para formar el artículo.

35 La forma de realización 15 es un procedimiento de la forma de realización 14, que comprende moldear la composición para formar un artículo que presenta un grosor de 1 a 5 milímetros.

40 La forma de realización 16 es la composición de una cualquiera o más de las formas de realización 1, 2, y 4, la polieterimida de la forma de realización 3, los procedimientos de una cualquiera o más de las formas de realización 5-8, los artículos de una cualquiera o más de las formas de realización 9-13, o el procedimiento de una cualquiera o más de las formas de realización 14-15, en los que Z es 2,2-(4-fenileno)isopropilideno y R es m-fenileno, p-fenileno, p-fenilendiarsulfona, o una combinación de los mismos.

45 La forma de realización 17 es la composición de una cualquiera o más de las formas de realización 1, 2, y 4, la polieterimida de la forma de realización 3, los procedimientos de una cualquiera o más de las formas de realización 5-8, los artículos de una cualquiera o más de las formas de realización 9-13, el procedimiento según una cualquiera o más de las formas de realización 14-15, o una cualquiera o más de la realización 16, en los que la polieterimida tiene una temperatura de deflexión térmica de por lo menos 218°C, determinada mediante DMA en una muestra de película, una temperatura de deflexión térmica por lo menos 10°C mayor que una temperatura de deflexión térmica de la misma polieterimida fabricada usando una composición de bis(haloftalimida) que comprende más de 10 por ciento en peso de una 3,4'-bis(cloroftalimida), cada una determinada en una muestra de película, una rigidez por lo menos 20% menor que la rigidez de la misma polieterimida fabricada usando la composición de bis(haloftalimida) que comprende más de 10 por ciento en peso de 3,4'-bis(cloroftalimida), cada una determinada mediante DMA a lo largo de 30°C a 110°C y en una muestra de película, y una relación de viscosidad a baja velocidad de cizallamiento a viscosidad a alta velocidad de cizallamiento que es por lo menos 30% mayor que la misma relación de la misma polieterimida fabricada usando la misma composición de bis(haloftalimida) que comprende 10 por ciento en peso o más de la 3,4'-bis(haloftalimida) y más de 55 por ciento en peso de la 4,4'-bis(haloftalimida), cada una determinada mediante reometría de placa paralela.

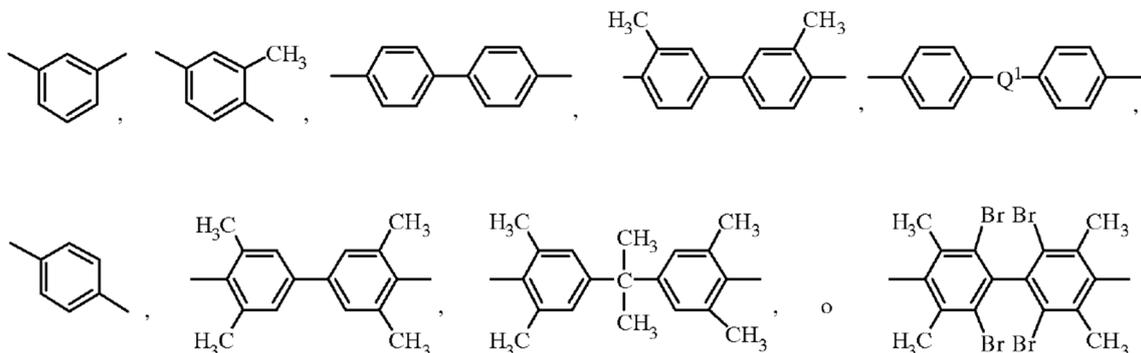
55

5 La forma de realización 18 es la composición de una cualquiera o más de las formas de realización 1, 2, y 4, la polietierimida de la forma de realización 3, los procedimientos de una cualquiera o más de las formas de realización 5-8, los artículos de una cualquiera o más de las formas de realización 9-13, el procedimiento de una cualquiera o más de las formas de realización 14-15, o una cualquiera o más de las formas de realización 16-17, en los que la polietierimida comprende menos de 3000 partes por millón de un haluro, basado en las partes totales de la polietierimida.

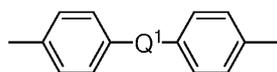
10 La forma de realización 19 es la composición de una cualquiera o más de las formas de realización 1, 2, y 4, la polietierimida de la forma de realización 3, los procedimientos de una cualquiera o más de las formas de realización 5-8, los artículos de una cualquiera o más de las formas de realización 9-13, el procedimiento de una cualquiera o más de las formas de realización 14-15, o una cualquiera o más de las formas de realización 16-18, en los que la polietierimida comprende menos de 5 por ciento en peso de un subproducto cíclico, basado en el peso total de la polietierimida.

15 La forma de realización 20 es la composición de una cualquiera o más de las formas de realización 1, 2, y 4, la polietierimida de la forma de realización 3, los procedimientos de una cualquiera o más de las formas de realización 5-8, los artículos de una cualquiera o más de las formas de realización 9-13, el procedimiento de una cualquiera o más de las formas de realización 14-15, o una cualquiera o más de las formas de realización 16-19, en los que la composición de bis(haloftalimida) comprende de 45 a menos de 55 por ciento en peso de la (3,3'-bis(haloftalimida)), menos de 10 por ciento en peso de la 3,4'-bis(haloftalimida), y de 45 a 55 por ciento en peso de la 4,4'-bis(haloftalimida).

25 La forma de realización 21 es la composición de una cualquiera o más de las formas de realización 1, 2, y 4, la polietierimida de la forma de realización 3, los procedimientos de una cualquiera o más de las formas de realización 5-8, los artículos de una cualquiera o más de las formas de realización 9-13, el procedimiento de una cualquiera o más de las formas de realización 14-15, o una cualquiera o más de las formas de realización 16-20, en los que Z es un radical divalente de la fórmula



en las que Q se selecciona de -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}-, en el que y es un número entero de 1 a 5, y un derivado halogenado del mismo; y R es un grupo divalente de fórmula



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

40 La forma de realización 22 es la composición de una cualquiera o más de las formas de realización 1, 2, y 4, la polietierimida de la forma de realización 3, los procedimientos de una cualquiera o más de las formas de realización 5-8, los artículos de una cualquiera o más de las formas de realización 9-13, el procedimiento de una cualquiera o más de las formas de realización 14-21, o una cualquiera o más de las formas de realización 16-17, en los que Z es 2,2-(4-fenileno)isopropilideno, y R es m-fenileno, p-fenileno, p-fenilendarilsulfona, o una combinación de los mismos.

45 La forma de realización 23 es la composición de una cualquiera o más de las formas de realización 1, 2, y 4, la polietierimida de la forma de realización 3, los artículos de una cualquiera o más de las formas de realización 9-13, el procedimiento de una cualquiera o más de las formas de realización 14-15, o una cualquiera o más de las formas de realización 16-22, en los que la composición comprende además un aditivo seleccionado de modificadores de impacto, cargas, agentes de refuerzo, antioxidantes, termoestabilizadores, fotoestabilizadores, absorbentes de la luz ultravioleta (UV), plastificantes, lubricantes, agentes de liberación del molde, agentes antiestáticos, colorantes, agentes de soplado, piroretardantes, agentes antigoteo, y estabilizadores de la radiación, y una combinación de

50

los mismos, específicamente un aditivo seleccionado de un antioxidante, un absorbente de UV, un agente de liberación del molde, y una combinación de los mismos.

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

Ejemplos

10

Los materiales usados en los ejemplos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Material	Descripción química	Fuente
Mezcla 1 de CIPAMI 47% de 3,3'-CIPAMI 7% de 3,4'-CIPAMI 46% de 4,4'-CIPAMI	1,3-bis[N-(3-cloroftalimido)]benceno 1,3-[N-(4-cloroftalimido)][N-(3-cloroftalimido)]benceno 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
Mezcla 2 de CIPAMI 71% de 3,3'-CIPAMI 8% de 3,4'-CIPAMI 21% de 4,4'-CIPAMI	1,3-bis[N-(3-cloroftalimido)]benceno 1,3-[N-(4-cloroftalimido)][N-(3-cloroftalimido)]benceno 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
Mezcla 3 de CIPAMI 1% de 3,3'-CIPAMI 9% de 3,4'-CIPAMI 90% de 4,4'-CIPAMI	1,3-bis[N-(3-cloroftalimido)]benceno 1,3-[N-(4-cloroftalimido)][N-(3-cloroftalimido)]benceno 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
Mezcla 4 de CIPAMI 25% de 3,3'-CIPAMI 50% de 3,4'-CIPAMI 25% de 4,4'-CIPAMI	1,3-bis[N-(3-cloroftalimido)]benceno 1,3-[N-(4-cloroftalimido)][N-(3-cloroftalimido)]benceno 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
MPD	meta-fenilendiamina	DuPont
4-CIPA	Anhídrido 4-cloroftálico	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
3-CIPA	Anhídrido 3-cloroftálico	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico	Fischer
Na ₂ BPA	bisfenol A disódico	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
oDCB	Orto-diclorobenceno	Fischer
SPP	Fenilfosfinato sódico	Fisher
HEGCI	Cloruro de hexaetilguanidinio	Atul

15

Técnicas y procedimientos

Procedimiento de ensayo de GPC

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

Procedimiento de preparación para una mezcla de 3,3'-CIPAMI, 3,4'-CIPAMI, y 4,4'-CIPAMI para los ejemplos 1-2 inventivos.

- 30 Un matraz de tres bocas, de 250 ml, equipado con un tapón y una válvula de gas, se cargó con 1.5 gramos (0.0138 moles) de mPD, 5.157 gramos (0.0277 moles) de 4-CIPA, 0.011 gramos (0.1 moles) de SPP, y 60 gramos de oDCB. El matraz se equipó entonces con una varilla agitadora y un soporte, un adaptador de nitrógeno, y un receptor de trampa de Dean Stark con un condensador de reflujo en su parte superior. Se estableció un barrido suave de nitrógeno a través del espacio superior de la vasija. La agitación se hizo inicialmente a 100 revoluciones por minuto (rpm) para evitar las salpicaduras. La reacción se calentó entonces hasta 100°C, y después se fue elevando lentamente hasta 200°C a lo largo de alrededor de 60 minutos. La elevación de la temperatura fue hasta
- 35 150°C, 180°C, y 200°C. Una vez que la imitación estuvo casi terminada, es decir, menos de 1 por ciento en moles

de ácidos de amida mediante análisis de HPLC (aproximadamente 3 horas). El matraz de tres bocas se cargó entonces con 5.157 gramos (0.0277 moles) de 3-CIPA, y después de que se añadió todo el 3-CIPA, entonces se añadieron lentamente 1.5 gramos (0.0138 moles) de mPD a lo largo de 30 minutos con otros 60 gramos de oDCB. La agitación se incrementó hasta 300 rpm una vez que se acabó la fase pegajosa. El oDCB se eliminó de la mezcla hasta que alcanzó 22% en peso de sólidos (aproximadamente 10 gramos de oDCB). Después de 2 a 3 horas, se tomó una muestra: 30 mg en 20 ml de acetonitrilo (sonicado 15 minutos y filtrado), y se analizó mediante HPLC calibrada para monoamina (la monoamina es la monoimida de anhídrido haloftálico con una diamina, tal como mPD), 4-CIPA, y mPD. Una vez que se conocieron las cantidades de los analitos, se realizó la corrección apropiada a la estequiometría de la reacción a partir de mPD o 4-CIPA. Este proceso se repitió hasta que la 3-monoamina, 4-monoamina, 3-CIPA y 4-CIPA estuvieron dentro del límite de especificación de la reacción, 0.2 por ciento en moles. La reacción se enfrió entonces y se mantuvo en una atmósfera de nitrógeno estática.

Se puede usar un procedimiento similar para preparar de forma separada los isómeros de CIPAMI.

15 Procedimiento de preparación para una mezcla de 3,3'-CIPAMI, 3,4'-CIPAMI, y 4,4'-CIPAMI para los ejemplos 3-4 comparativos.

Un matraz de tres bocas, de 250 ml, equipado con un tapón y una válvula de gas, se cargó con 3.0 gramos (0.0275 moles) de mPD, 5.052 gramos (0.0275 moles) 4-CIPA, 5.052 gramos (0.0275 moles) de 3-CIPA, 0.011 gramos (0.1 mmoles) de SPP, y 60 gramos de oDCB. El matraz se equipó entonces con una varilla agitadora y un soporte, un adaptador de nitrógeno, y un receptor de trampa de Dean Stark al que se le colocó en la parte superior un condensador de reflujo. Se estableció un barrido suave de nitrógeno a lo largo de la parte superior de la vasija. La reacción se calentó entonces hasta 100°C, y después se elevó gradualmente hasta 200°C. La pendiente de temperatura fue hasta 150°C, 180°C, y 200°C. El oDCB se eliminó de la mezcla hasta que se alcanzó un 20-50% en peso de sólidos (20 gramos aproximadamente de oDCB). La mezcla aleatoria de CIPA generó una relación 1:2:1 de 3,3'-CIPAMI, 3,4'-CIPAMI, y 4,4'-CIPAMI, respectivamente. La elevada concentración de 3,4'-CIPAMI permite que se logre un mayor % en peso de sólidos que la reacción de 4,4'-CIPAMI normal a 20% de sólidos, debido a que la solubilidad del isómero 3,4' fue mejor que la de los otros dos isómeros. Se pueden lograr a escala de laboratorio reacciones con tanto como 50% de sólidos. Después de 2 a 3 horas, se tomó una muestra: 30 mg en 20 ml de acetonitrilo (sonicado 15 minutos y filtrado), y se analizó mediante HPLC calibrada para monoamina, 4-CIPA, y mPD. Una vez que se conocieron las cantidades de los analitos, se realizó la corrección apropiada a partir de mPD o 4-CIPA. Esto se repitió hasta que la 3-monoamina, 4-monoamina, 3-CIPA y 4-CIPA estuvieron dentro del límite de especificación de la reacción, 0.2 por ciento en moles. La reacción se enfrió entonces y se mantuvo tapada.

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

Procedimiento de polimerización

Las polieterimididas se obtuvieron como se expone a continuación. Una vez que se obtuvo la mezcla de isómeros de 3,3'-CIPAMI, 3,4'-CIPAMI, y 4,4'-CIPAMI, la vasija de reacción se transfirió entonces a la caja seca, en la que se añadió la sal de 7.35 gramos (0,0270 moles) de Na₂BPA. La reacción se calentó entonces hasta 200°C con un barrido suave de nitrógeno, para eliminar algo de oDCB de la mezcla hasta que alcanzó 30-50% en peso de sólidos (20-40 gramos aproximadamente de oDCB). Una vez que las partes superiores estuvieron secas mediante análisis de Karl Fischer (<50 ppm), se cargaron 71 mg (1% en moles) de HEGCl a la disolución; en 30 minutos, la disolución se puso parduzca, y finalmente se convirtió en una disolución dorada después de 90 minutos. La mezcla se muestreó después de 2 horas para medir el Mw; después se repitió el análisis de Mw cada hora hasta que la reacción se estabilizó (estabilización = 3 muestras en 300 unidades de masa atómica (uma)). Si el Mw estaba por debajo de 45,000, se realizó una corrección de Na₂BPA. La reacción se paralizó entonces con 134 mg (1% en moles con respecto al polímero) de H₃PO₄ (85% acuoso) concentrado. Una vez que se añadió el ácido, se añadió una purga de nitrógeno para eliminar cualquier agua (5 minutos). La reacción se calentó durante otra hora. La reacción se enfrió entonces y se diluyó hasta 10% en peso con oDCB (aproximadamente 70 ml). La mezcla se filtró entonces en un embudo Buchner usando un disco de filtro de vidrio de 1 micrómetro de Whatman. La disolución dorada se transfirió entonces a un embudo de separación de 1 litro, con un volumen igual de agua ácida, y se agitó vigorosamente. Una vez que la disolución polimérica dorada se hubo separado en fases, se transfirió a una mezcladora con un volumen igual de hexano, y se mezcló. La mezcla se filtró y se secó a vacío a 165°C durante 24 horas.

Preparación de las muestras para el ensayo de propiedades

Se moldearon por inyección piezas de ensayo en una máquina de moldeo de 180 toneladas con una temperatura de ajuste de aproximadamente 360-400°C. Los peletes se secaron durante 3-4 horas a 120°C en un horno con aire de circulación forzada antes del moldeo por inyección.

65 Procedimientos de ensayo

La temperatura de transición vítrea (Tg) se midió en una muestra de 10 mg a una velocidad de calentamiento de 20°C/min.

5 El DMA se determinó según el siguiente procedimiento. Las muestras de película (grosor = 0.5 mm a 2 mm) se montaron en las sujeciones, y el ensayo se llevó a cabo en modo de tracción a una frecuencia de 1 Hz y con una velocidad de elevación ("ramp rate") de 2°C/min. El módulo de almacenamiento se registró en función de la temperatura. La distorsión por calor se calculó usando el procedimiento descrito en las páginas 1104-1109, Publicación 15, Vol. 19, Nov. 1979, de Polymer Engineering.

10 Procedimiento de ensayo residual

15 La cantidad residual de CIPAMI y de PAMI se analizaron mediante análisis de HPLC de los bajos fraccionados del polímero: no se pudo detectar PAMI y se pudo detectar menos de 200 ppm de CIPAMI. Los bajos fraccionados se prepararon disolviendo 1 gramo de PEI en cloruro de metileno. Después, se añadieron 5 ml de acetonitrilo a la disolución de PEI, que entonces se filtró con un filtro de 0.6 micrómetros. El licor filtrado se analizó entonces mediante LC en un instrumento de HPLC de módulo de separación Waters 2695, que se calibró con isómeros de PAMI y CIPAMI.

20 Procedimiento de ensayo de reología

25 El dato de viscosidad en el ejemplo 4 se midió usando reometría de placas paralelas, y se midió una relación de viscosidades a 1 rad/s a 100 radianes/s a 350°C. Esta relación de viscosidades da una medida del adelgazamiento por cizalladura o propiedades de flujo mejoradas. Cuanto mayor es la relación de viscosidades, mayor es el adelgazamiento por cizalladura, y por tanto un flujo mejorado.

Ejemplos 1-4

30 El fin de los ejemplos 1-4 fue evaluar el efecto de diferentes relaciones de los isómeros de CIPAMI sobre las propiedades de polieterimidias obtenidas a partir de una mezcla de CIPAMI que contiene más de 45% en peso de 3,3'-CIPAMI y menos de 10% en peso de 3,4'-CIPAMI, en comparación con polieterimidias obtenidas a partir de una mezcla de CIPAMI que contiene menos de 45% en peso de 3,3'-CIPAMI y más de 10% en peso de 3,4'-cloro PAMI. Las mezclas de CIPAMI se obtuvieron cada una usando por lo menos 50% de 3-CIPA.

35 En consecuencia, se prepararon cuatro polieterimidias según los procedimientos anteriores, usando las composiciones de CIPAMI mostradas en la tabla 2.

40 Se buscó que los polímeros preparados como se describe anteriormente tuviesen un peso molecular medio ponderal (Mw) de 55,000 Daltons (se usaron patrones de poliestireno para la calibración). La tabla 2 muestra un resumen del peso molecular de las polieterimidias de los ejemplos 1-4 según se determina mediante GPC.

Las polieterimidias resultantes asimismo se evaluaron para determinar uno o más de Tg, HDT, Vicat, rigidez (según se indica mediante el módulo de almacenamiento), y flujo (según se indica mediante la relación reológica), usando los procedimientos descritos anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla 2.

45 Tabla 2.

Isómero en la mezcla de CIPAMI (% en peso)	Ejemplo 1 (inventivo)	Ejemplo 2 (inventivo)	Ejemplo 3 (comparativo)	Ejemplo 4 (comparativo)
3,3'-CIPAMI	47	71	1	25
3,4'-CIPAMI	7	8	9	50
4,4'-CIPAMI	46	21	90	25
Propiedades				
Mw (uma)	52929	50617	54260	54027
Mn (uma)	22031	20510	22608	19837
Índice de polidispersidad (PDI)	2.4	2.47	2.4	2.72
Tg (°C)	224	229	219	229
HDT (°C) (0.44 MPa)	218	220	207	218
HDT (°C) (1.8 MPa)	NA	NA	192	202
Vicat (°C)	NA	NA	216	226
Relación reológica	3.0	3.0	2.0	3.0
Módulo de almacenamiento (MPa)				
Temperatura (°C)				
30	2365	2394	2550	2680
40	2326	2381	2452	2586

50	2289	2357	2264	2429
60	2246	2339	2098	2307
70	2198	2315	1976	2214
80	2142	2271	1925	2163
90	2049	2178	1961	2178
100	1828	1868	1992	2260
110	1863	1817	1287	2184

Resultados y discusión

5 Como se puede apreciar a partir de los resultados en la tabla 2, los pesos moleculares de los cuatro ejemplos fueron similares. Ejemplos 1 y 2

10 El ejemplo 1 de la Invención muestra que cuando se obtiene PEI a partir de una mezcla de CIPAMI que contiene por lo menos 47% en peso de 3,3'-CIPAMI, por lo menos 46% en peso de 4,4'-CIPAMI, y un máximo de 7% en peso de 3,4'-CIPAMI, la PEI resultante tuvo una Tg de por lo menos 224°C, una HDT de por lo menos 218°C.

15 El ejemplo 2 de la Invención muestra que cuando la PEI se obtiene a partir de una mezcla de CIPAMI con por lo menos 71% en peso de 3,3'-CIPAMI, por lo menos 20% en peso de 4,4'-CIPAMI, y menos de 9% en peso de 3,4'-CIPAMI, la PEI resultante tuvo una Tg de por lo menos 224°C, una HDT de por lo menos 218°C.

20 El ejemplo 3 comparativo muestra que cuando la PEI se obtiene a partir de una mezcla de CIPAMI que contiene menos de 2% en peso de 3,3'-CIPAMI, y menos de 10% en peso de 3,4'-CIPAMI, la PEI resultante tuvo una Tg de 219°C (10°C menor que los ejemplos 1 y 2). La HDT del ejemplo 3 comparativo es por lo menos 10 C menor que el ejemplo 1 y 2 de la Invención.

25 El ejemplo 4 comparativo muestra que cuando la PEI se obtuvo a partir de una mezcla que contiene por lo menos 25% en peso de 3,3'-CIPAMI y por lo menos 50% en peso de 3,4'-CIPAMI, la PEI resultante tuvo una Tg de por lo menos 229°C, y una HDT de por lo menos 218°C.

30 Considerados juntos, los resultados anteriores muestran que los ejemplos 1 y 2 de la Invención tuvieron una Tg de por lo menos 224°C y una HDT de por lo menos 218°C. De este modo, cuando se obtiene PEI a partir de una mezcla de CIPAMI que contiene 45-75% en peso de 3,3'-CIPAMI, 45-75% en peso de 4,4'-CIPAMI, y menos de 10% en peso de 3,4'-CIPAMI, la PEI resultante tuvo una Tg de por lo menos 224°C y una HDT de por lo menos 218 C. Aún más, los ejemplos 1 y 2 de la Invención tuvieron una relación reológica (flujo) de 3.0. Este resultado contrasta con el ejemplo 3 comparativo, que tuvo una relación reológica de 2.0, y comparable al flujo del ejemplo 4 comparativo. De este modo, la PEI obtenida a partir de una mezcla de CIPAMI que contiene 45-75% en peso de 3,3'-CIPAMI, 45-75% en peso de 4,4'-CIPAMI, y menos de 10% en peso de 3,4'-CIPAMI, tiene un flujo por lo menos 30% mayor que una PEI obtenida a partir de una mezcla de CIPAMI que contiene más de 55, o más de 75% en peso de 4,4'-CIPAMI y menos de 10% en peso de 3,4'-CIPAMI. Como alternativa, la PEI obtenida a partir de una mezcla de CIPAMI que contiene 45-75% en peso de 3,3'-CIPAMI, 25-55% en peso de 4,4'-CIPAMI, y menos de 10% en peso de 3,4'-CIPAMI, tiene un flujo por lo menos 30% mayor que una PEI obtenida a partir de una mezcla de CIPAMI que contiene más de 55, o más de 75% en peso de 4,4'-CIPAMI y menos de 10% en peso de 3,4'-CIPAMI.

35 Los resultados asimismo muestran que los ejemplos 1 y 2 de la Invención tienen menor rigidez a lo largo del intervalo de temperaturas de 30°C a 110°C, en comparación con el ejemplo 4 comparativo. De este modo, la PEI obtenida a partir de una mezcla de CIPAMI que contiene 45-75% en peso de 3,3'-CIPAMI, 45-75% en peso de 4,4'-CIPAMI, y menos de 10% en peso de 3,4'-CIPAMI, tiene una rigidez por lo menos 30% menor a lo largo de un intervalo de temperaturas de 30°C a 110°C que una PEI obtenida a partir de una mezcla de CIPAMI que presenta más de 10% en peso de 3,4'-cloro PAMI.

40 En resumen, los ejemplos 1 y 2 de la invención, obtenidos a partir de una mezcla de CIPAMI que contiene 45-75% en peso de 3,3'-CIPAMI, 45-75% en peso de 4,4'-CIPAMI, y menos de 10% en peso de 3,4'-CIPAMI, demostraron una HDT de por lo menos 210°C, poseyeron una rigidez similar al Ejemplo 3 comparativo, y asimismo mantuvieron el flujo y la Tg del ejemplo 4 comparativo.

50 Ejemplo 5

55 Se moldeó un artículo de proyector reflector con una PEI que presenta las propiedades del ejemplo 2), usando una máquina de moldeo por inyección Sumitomo de 75 toneladas. Los ajustes de temperatura estaban entre 670-710°F (354-377°C), y se usó una presión de inyección que oscila de 14500 psi a 17500 psi. Las dimensiones del artículo son aproximadamente 64 mm de altura y 100 mm de anchura, con un grosor de pared de 3 a 4 mm.

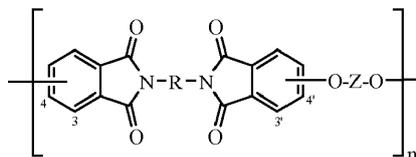
El artículo presenta una estética superficial cualitativamente buena, sin separación, sin agrietamiento durante el moldeo por inyección de la pieza. El artículo se puede metalizar directamente con aluminio de manera que, cuando

ES 2 729 103 T3

se metaliza, el artículo exhibe una reflectancia excelente de por lo menos 90%. Debido a la ductilidad mejorada que nuestra composición imparte al artículo, nuestros resultados muestran que ahora se pueden obtener reflectores que presentan paredes delgadas, resistentes al agrietamiento.

REIVINDICACIONES

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



5

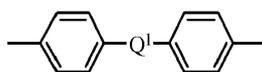
en la que

n es superior a 1,

10

cada R es igual o diferente, y se selecciona de entre un grupo hidrocarbonado aromático que presenta 6 a 30 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que presenta 2 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo que presenta 3 a 20 átomos de carbono, o un grupo divalente de la fórmula

15



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

20

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

25

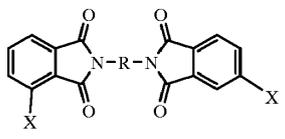
los enlaces divalentes entre el grupo -O-Z-O- y los sustituyentes fenilo están en las posiciones 3,3', 4,3', 3,4', y 4,4'; los enlaces divalentes entre el grupo -O-Z-O- y los sustituyentes fenilo están realizados a partir de una composición de bis(haloftalimida) que comprende, sobre la base del peso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

de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una 3,3'-bis(haloftalimida) de la fórmula



30

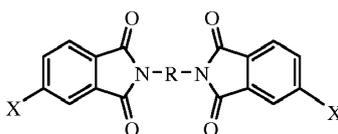
de mayor de 0.1 por ciento en peso a menos de 10 por ciento en peso de una 3,4'-bis(haloftalimida) de la fórmula



35

y

de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una (4,4'-bis(haloftalimida) de la fórmula



40

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

2. Composición de polímero según la reivindicación 1, en la que la polieterimida se fabrica mediante reacción de una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxi aromático de la fórmula

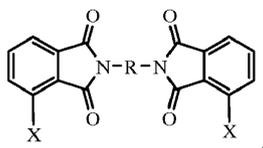
45

MO-Z-OM

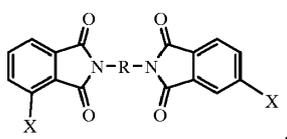
en la que M es una sal de metal alcalino y Z es un resto policíclico o monocíclico de C₆₋₂₄ aromático opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo de C₁₋₈, 1 a 8 átomos de halógeno, o una combinación de los mismos,

5 con una composición de bis(haloftalimida) que comprende, sobre la base del peso de la composición de bis(haloftalimida),

de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una 3,3'-bis(haloftalimida) de la fórmula

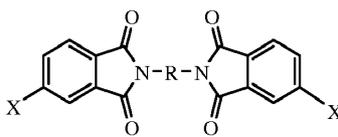


10 de mayor de 0.1 por ciento en peso a menos de 10 por ciento en peso de una 3,4'-bis(haloftalimida) de la fórmula



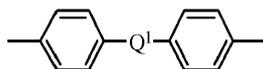
15 y

de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una (4,4'-bis(haloftalimida) de la fórmula

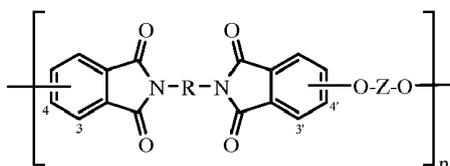


20 en la que R se selecciona de entre un grupo hidrocarbonado aromático que presenta 6 a 30 átomos de carbono, su derivado halogenado, un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada que presenta 2 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que presenta 3 a 20 átomos de carbono, o un grupo divalente de la fórmula

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



30 la polieterimida es de la fórmula



35 en la que n es mayor a 1, cada R es igual o diferente, cada Z es igual o diferente, y son como se definen anteriormente, y los enlaces divalentes entre el grupo -O-Z-O- y los sustituyentes fenilo están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', y 4,4'.

3. Composición de polímero según cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 2, en la que la polieterimida presenta

40 una temperatura de deflexión térmica de por lo menos 218°C, determinada mediante DMA en una muestra de película que presenta un grosor de 0.5 mm a 2 mm bajo un modo de tracción a una frecuencia de 1 Hz y con una velocidad de elevación de 2°C/min,

45 una temperatura de deflexión térmica por lo menos 10°C superior a una temperatura de deflexión térmica de la misma polieterimida fabricada utilizando una composición de bis(haloftalimida) que comprende más de 10 por ciento en peso de la 3,4'-bis(cloroftalimida), determinada cada una en una muestra de película que presenta un

grosor de 0.5 mm a 2 mm bajo un modo de tracción a una frecuencia de 1 Hz y con una velocidad de elevación de 2°C/min,

5 una rigidez por lo menos 20% inferior a la rigidez de la misma polieterimida fabricada utilizando la composición de bis(haloftalimida) que comprende más de 10 por ciento en peso de la 3,4'-bis(cloroftalimida), determinada cada una mediante DMA por encima de 30°C a 110°C y en una muestra de película, y

10 una relación de una viscosidad de velocidad de cizallamiento baja a una viscosidad de velocidad de cizallamiento alta que es por lo menos 30% superior a la misma relación de la misma polieterimida fabricada utilizando la misma composición de bis(haloftalimida) que comprende 10 por ciento en peso o más de la 3,4'-bis(haloftalimida) y más de 55 por ciento en peso de la 4,4'-bis(haloftalimida), cada una determinada mediante una reometría de placas paralelas a 1 rad/s hasta 100 radianes/s y una temperatura de 350°C.

15 4. Composición según cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la polieterimida comprende menos de 3000 partes por millón de un haluro, y/o menos de 5 por ciento en peso de un subproducto cíclico, sobre la base del peso total de la polieterimida.

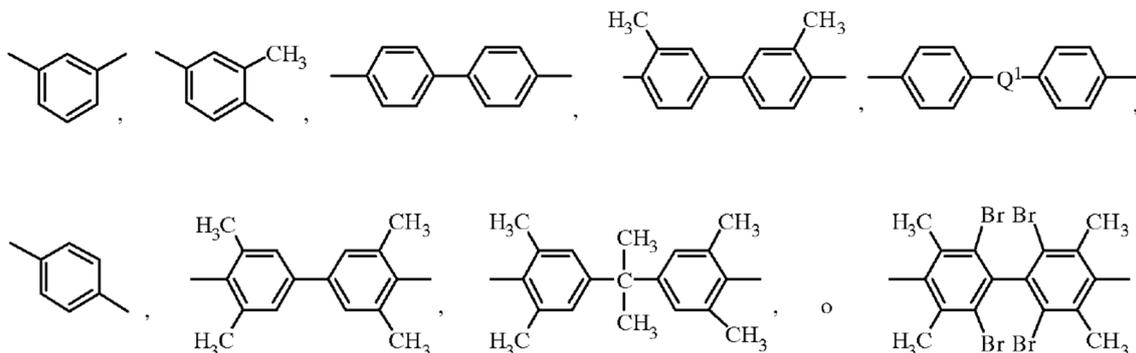
20 5. Composición según cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la composición de bis(haloftalimida) comprende

de más de 45 a menos de 55 por ciento en peso de la (3,3'-bis(haloftalimida),

de mayor de 0.1 a menos de 10 por ciento en peso de la 3,4'-bis(haloftalimida), y

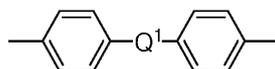
25 de más de 45 a 55 por ciento en peso de la 4,4'-bis(haloftalimida).

6. Composición según cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 5, en la que Z es un radical divalente de la fórmula



en la que Q se selecciona de entre -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}-, en la que y es un número entero de 1 a 5, y su derivado halogenado; y

35 R es un grupo divalente de fórmula



40 en la que Q¹ es -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, o -C_yH_{2y}, en la que y es un número entero de 1 a 5.

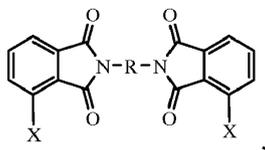
45 7. Composición según cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además un aditivo seleccionado de entre modificadores de impacto, cargas, agentes de refuerzo, antioxidantes, termoestabilizadores, fotoestabilizadores, absorbentes de luz ultravioleta (UV), plastificantes, lubricantes, agentes de liberación de molde, agentes antiestáticos, colorantes, agentes de soplado, retardantes de llamas, agentes antigoteo, y estabilizadores de radiación, y una combinación de los mismos.

50 8. Procedimiento para la fabricación de la composición de polieterimida según cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo el procedimiento hacer reaccionar, en presencia de una cantidad activa catalíticamente de un catalizador de transferencia de fase, una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxi aromático de la fórmula

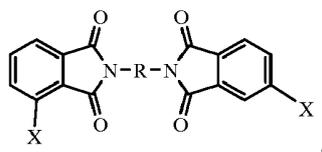
MO-Z-OM

en el que M es una sal de metal alcalino y Z es un resto policíclico o monocíclico de C₆₋₂₄ aromático opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo de C₁₋₈, 1 a 8 átomos de halógeno, o una combinación de los mismos, con una composición de bis(haloftalimida) que comprende, sobre la base del peso de la composición de bis(haloftalimida),

5 de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una 3,3'-bis(haloftalimida) de la fórmula

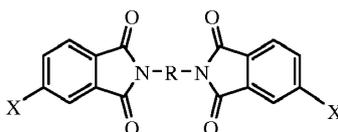


10 de mayor de 0.1 por ciento en peso a menos de 10 por ciento en peso de una 4,3'-bis(haloftalimida) de la fórmula



y

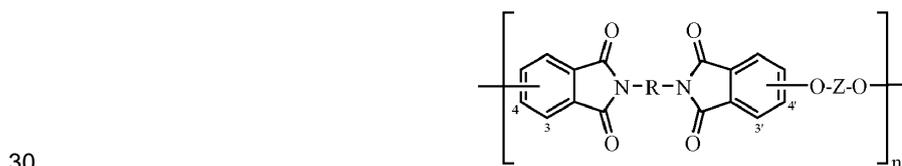
15 de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una (4,4'-bis(haloftalimida) de la fórmula



20 en el que cada R se selecciona de entre un grupo hidrocarbonado aromático que presenta 6 a 30 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que presenta 2 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo que presenta 3 a 20 átomos de carbono, o un grupo divalente de la fórmula



25 en el que Q¹ se selecciona de entre -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}-, en el que y es 1 a 5, y su derivado halogenado, para formar una polieterimida de la fórmula



30 en el que n es mayor de 1, cada R es igual o diferente, cada Z es igual o diferente, y son como se definen anteriormente, y los enlaces divalentes entre el grupo -O-Z-O- y los sustituyentes fenilo están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', y 4,4'.

35 9. Artículo que comprende la composición según cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 7, o la polieterimida realizada mediante los procedimientos según la reivindicación 8.

40 10. Artículo según la reivindicación 9, seleccionado de entre una lámina, película, lámina de múltiples capas, película de múltiples capas, pieza moldeada, perfil extruido, pieza revestida y fibra.

11. Artículo según cualquiera o más de las reivindicaciones 9 a 10, seleccionado de entre un reflector, una lente óptica, un conector de fibra óptica y un adhesivo.

45 12. Artículo según cualquiera o más de las reivindicaciones 9 a 11, comprendiendo el artículo

(i) un sustrato de politetrafluoroetileno que presenta una primera superficie,

(ii) un sustrato metálico que presenta una segunda superficie, y

5 (iii) la composición de polímero según la reivindicación 1, situada entre el sustrato de politetrafluoroetileno y el sustrato metálico.

13. Procedimiento para la fabricación de una composición de bis(haloftalimida) a partir de una combinación de un isómero de anhídrido 4-haloftálico de la fórmula



y un isómero de anhídrido 3-haloftálico de la fórmula

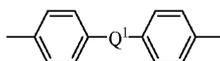


en el que X es un halógeno, en una relación del anhídrido 4-haloftálico a anhídrido 3-haloftálico de 90:10 a 10:90, comprendiendo el procedimiento

20 hacer reaccionar por lo menos 80 por ciento en moles de la cantidad total de un isómero con una diamina de la fórmula



25 en el que R se selecciona de entre un grupo hidrocarbonado aromático que presenta 6 a 30 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que presenta 2 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo que presenta 3 a 20 átomos de carbono, o un grupo divalente de la fórmula



30 en el que Q¹ se selecciona de entre -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}-, en el que y es 1 a 5, y su derivado halogenado, para formar una bis(haloftalimida) para formar una mezcla de reacción que comprende una bis(haloftalimida); y

35 añadir por lo menos 80 por ciento en moles de la cantidad total del otro isómero y otra parte de la diamina a la mezcla de reacción, para formar una composición de bis(haloftalimida) que comprende, sobre la base del peso total de la composición,

de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una 3,3'-bis(haloftalimida) de la fórmula

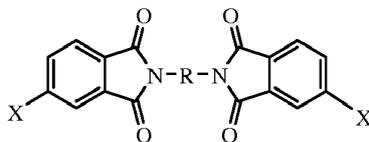


de mayor de 0.1 por ciento en peso a menos de 10 por ciento en peso de una 4,3'-bis(haloftalimida) de la fórmula



y

de más de 45 a menos de 75 por ciento en peso de una (4,4'-bis(haloftalimida) de la fórmula



en el que X y R son como se definen anteriormente.

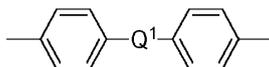
5

14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que

X es cloro; y

10

R es un grupo divalente de fórmula



en el que Q¹ es -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, o -C_yH_{2y}-, en el que y es un número entero de 1 a 5.

15

15. Procedimiento según cualquiera o más de las reivindicaciones 13 a 14, en el que Z es 2,2-(4-fenileno)isopropilideno y R es m-fenileno, p-fenileno, p-fenilendiarsulfona, o una combinación de los mismos.

Figura 1

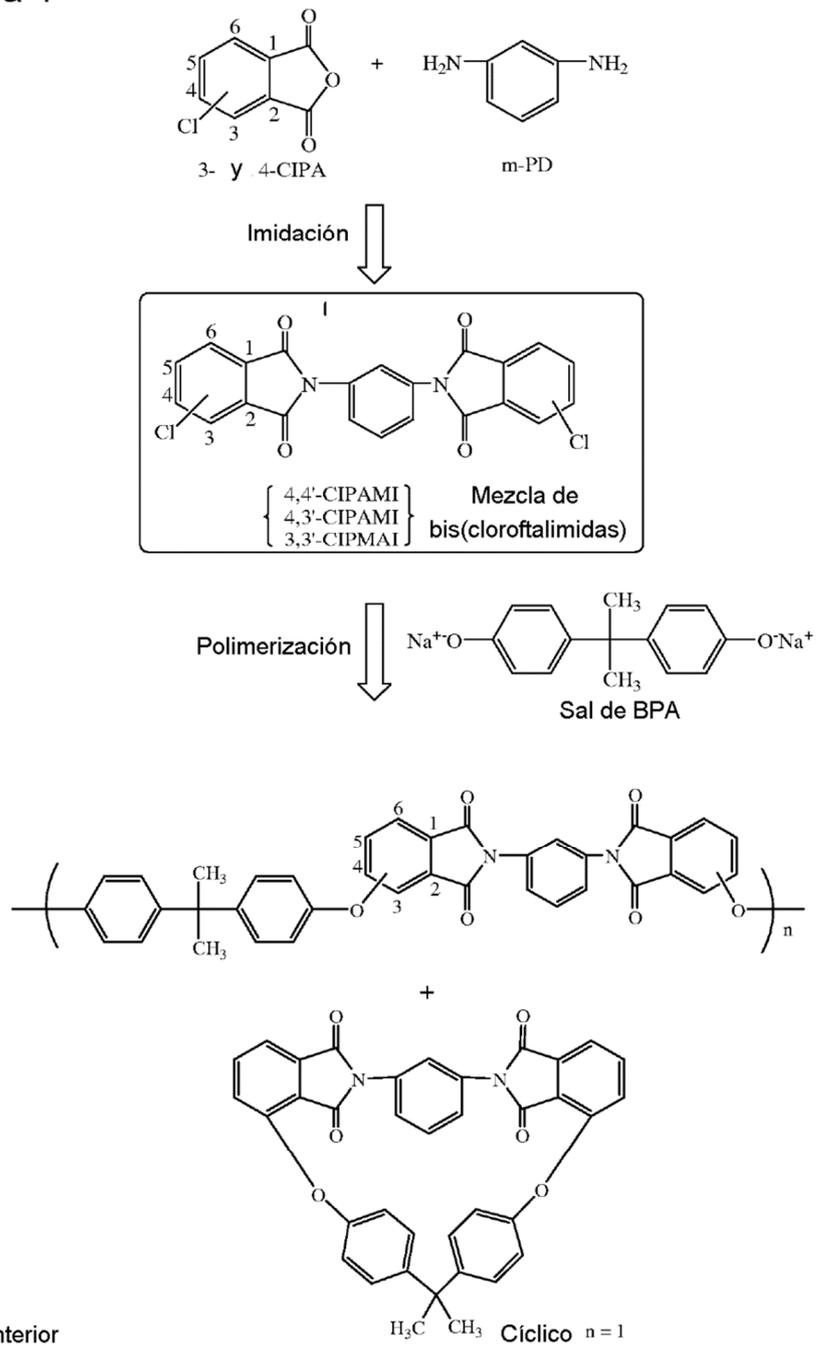


Figura 2

