



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 153**

51 Int. Cl.:  
**C08L 65/02** (2006.01)  
**C08L 79/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07726661 .7**  
96 Fecha de presentación : **06.03.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1994094**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.11.2008**

54 Título: **Nueva composición de poliimida aromática.**

30 Prioridad: **07.03.2006 PCT/EP2006/060535**  
**06.09.2006 US 842367 P**  
**06.09.2006 US 842368 P**  
**06.09.2006 US 842366 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**05.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**05.04.2011**

73 Titular/es: **SOLVAY ADVANCED POLYMERS, L.L.C.**  
**4500 McGinnis Ferry Road**  
**Alpharetta, Georgia 30005-3914, US**

72 Inventor/es: **El-Hibri, Mohammad Jamal;**  
**Myrick, Leslie J.;**  
**Thomas, David B.;**  
**Carter, Roy L.;**  
**Maljkovic, Nikica;**  
**Davis, Christopher y**  
**Harding, Scott A.**

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 356 153 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

Nueva composición de poliimida aromática.

5 **Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**

La presente solicitud reivindica el beneficio de (i) la solicitud PCT nº PCT/EP2006/060535 presentada el 7 de marzo de 2006, (ii) la solicitud estadounidense nº 60/842.367 presentada el 6 de septiembre de 2006, (iii) la solicitud estadounidense nº 60/842.368 presentada el 6 de septiembre de 2006, y (iv) la solicitud estadounidense nº 60/842.366 presentada el 6 de septiembre de 2006.

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una nueva composición de poliimida aromática, y a artículos y partes de artículos fabricados a partir de la misma.

**Antecedentes de la invención**

Las poliimidias aromáticas, en particular las polieterimidias aromáticas, forman una clase de polímeros termoplásticos que ofrecen algunas propiedades técnicas excelentes tales como una resistencia al calor muy alta, una excelente procesabilidad en estado fundido, buenas propiedades de elongación y alta resistencia al impacto. También tienen una resistencia bastante alta, una rigidez bastante alta y una resistencia al fuego bastante alta. No obstante, en determinadas industrias exigentes tales como la aviación comercial y otros transportes de civiles, el nivel de las propiedades logradas mediante las poliimidias aromáticas, en particular las polieterimidias, es insuficiente.

Los poliarilenos, especialmente los polifenilenos, presentan una resistencia, rigidez y resistencia al fuego excepcionalmente altas; también presentan una dureza, resistencia al rayado y estabilidad dimensional excepcionalmente altas. En lo que respecta a estas propiedades, el nivel de propiedades logradas por los poliarilenos habitualmente supera bastante el requerido por los usos finales más rigurosos. Desafortunadamente, los poliarilenos tienen serias limitaciones en las propiedades relacionadas con la tenacidad, en particular en términos de las propiedades de elongación y resistencia al impacto.

Para satisfacer la necesidad del aumento de la resistencia, rigidez y resistencia al fuego, ya se ha intentado combinar determinadas poliimidias aromáticas, tales como polieterimidias, con determinadas clases de poliarilenos, conocidos como polifenilenos Parmax<sup>®</sup> 1000 y 1200 (Parmax<sup>®</sup> 1200 se comercializa en la actualidad por SOLVAY ADVANCED POLYMERS bajo el nombre comercial PRIMOSPIRE<sup>™</sup> PR-120). Aunque en estas combinaciones de poliimida aromática-poliarileno de la técnica anterior, el poliarileno proporciona en efecto un nivel excepcionalmente alto de resistencia y rigidez (que habitualmente supera el nivel necesario en las aplicaciones aeronáuticas y otras aplicaciones de transporte de civiles más rigurosas), estas combinaciones aún tienen algunas limitaciones en términos de resistencia al fuego. Además, tal como el experto en la técnica puede haber sospechado a la luz de las propiedades de los poliarilenos puros, las combinaciones de poliimida aromática-poliarileno de la técnica anterior tienen limitaciones en términos de propiedades de elongación y resistencia al impacto; también, tienen una compatibilidad y procesabilidad en estado fundido bastante pobre, o incluso pobre, lo que probablemente explica por qué el experto generalmente las preparó o bien mediante combinación en disolución o bien mediante combinación reactiva (por ejemplo partiendo de macrómeros de polifenilenos de varillas rígidas).

Las combinaciones poliméricas se han enseñado y empleado ampliamente en la técnica. Por muy amplia que sea esta declaración, la combinación de polímeros sigue siendo una técnica empírica y la selección de los polímeros para una combinación que proporciona propiedades especiales es, por regla general, una elección de tipo edisoniana. Determinados atributos de las combinaciones de polímeros son más singulares que otras. Los atributos más singulares, cuando se encuentran en una combinación, tienden a ser propiedades no anticipadas. Según Zoller y Hoehn, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, vol. 20, págs. 1385-1397 (1982): *“La combinación de polímeros es una técnica útil para obtener propiedades en materiales termoplásticos que no se logran fácilmente en un polímero individual. Prácticamente todas las propiedades tecnológicamente importantes pueden mejorarse de esta manera, siendo algunas de las más importantes las propiedades de flujo, propiedades mecánicas (especialmente resistencia al impacto), estabilidad térmica y precio. (...) En última instancia, el objetivo de tales estudios de modelización y correlación debe ser la predicción de las propiedades de la combinación a partir de las propiedades de los componentes puros solos. Ciertamente se está muy lejos de lograr este objetivo”*.

En el campo de la miscibilidad o compatibilidad de las combinaciones de polímeros, la técnica ha encontrado que no puede conseguirse capacidad de predicción, aunque se haya realizado considerable trabajo en la materia. Según los expertos en la materia, *“Se sabe bien que, en lo que respecta al mezclado de polímeros termoplásticos, la incompatibilidad es la regla y la miscibilidad e incluso la miscibilidad parcial es la excepción. Dado que la mayoría de los polímeros termoplásticos son inmiscibles en otros polímeros termoplásticos, el descubrimiento de una mezcla homogénea o mezcla parcialmente miscible de dos o más polímeros termoplásticos es, en efecto, intrínsecamente impredecible con cualquier grado de certeza, por ejemplo, véase P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953, Capítulo 13, página 555”*. MARROCCO M ET AL: “Poly-X<sup>™</sup> self reinforced Polymers: Processible Molecular Composites” PROCEEDINGS OF THE 39TH INTERNATIONAL SAMPE (SOCIETY FOR

## ES 2 356 153 T3

THE ADVANCEMENT OF MATERIAL AND PROCESS ENGINEERING) SIMPOSIUM, vol. 39, 11 de abril de 1994, páginas 1063-1072, describe combinaciones de un poli(benzoil-1,4-fenileno) con una polieterimida.

5 Sigue habiendo una fuerte necesidad de un material polimérico que ofrezca un equilibrio superior de propiedades, que incluya al menos parte de, y preferiblemente todas, las siguientes:

- resistencia muy alta, superior que la de las poliimidias aromáticas puras de la técnica anterior;

10 - rigidez muy alta, superior que la de las poliimidias aromáticas puras de la técnica anterior;

- alta resistencia al fuego, superior que la de las poliimidias aromáticas puras y combinaciones de poliimida aromática-poliarileno de la técnica anterior;

15 - buenas propiedades de elongación, mejoradas con respecto a las de las combinaciones de poliimida aromática-poliarileno de la técnica anterior;

20 - alta resistencia al impacto, superior que la de las combinaciones de poliimida aromática-poliarileno de la técnica anterior, y que se aproxima de manera ideal a o incluso supera en determinados aspectos las de las poliimidias aromáticas puras; y

- buena procesabilidad en estado fundido, mejorada sustancialmente en comparación con la de las combinaciones de poliimida aromática-poliarileno de la técnica anterior.

### 25 **La invención**

Esta necesidad, y aún otras, se satisfacen de manera inesperada mediante una combinación (B) que comprende una poliimida aromática y un poliarileno de un tipo específico.

30 Por tanto, en su principal aspecto, la presente invención se refiere a una combinación (B) que comprende:

- al menos una poliimida aromática (P1), y

35 - al menos un poliarileno (P2), más del 50% en peso de las unidades de repetición del mismo son grupos arileno opcionalmente sustituidos [unidades de repetición (R2)], estando cada una de dichas unidades de repetición (R2) unida por cada uno de sus dos extremos a otros dos grupos arileno opcionalmente sustituidos mediante un enlace C-C directo, y siendo dichas unidades de repetición (R2) una mezcla (M) que consiste en:

40 • entre el 0 y el 75% en moles, basado en el número total de moles de unidades de repetición (R2), de unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a), opcionalmente sustituidas con al menos un grupo sustituyente monovalente, con

45 • entre el 25 y el 100% en moles, basado en el número total de moles de unidades de repetición (R2), de unidades de arileno de formación de pliegues (R2b), opcionalmente sustituidas con al menos un grupo sustituyente monovalente.

50 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método para preparar la combinación (B) tal como se describió anteriormente que comprende mezclar en estado fundido la al menos una poliimida aromática (P1) con el al menos un poliarileno (P2).

Aún otro aspecto de la presente invención se refiere a un artículo conformado o una parte de un artículo conformado que comprende la combinación (B) tal como se describió anteriormente o preparada mediante el método tal como se describió anteriormente.

55 Aún otros aspectos de la presente invención se refieren al uso, en la combinación (B) tal como se describió anteriormente, del poliarileno (P2)

60 - como aditivo estabilizante de fuego de la poliimida aromática (P1), en particular como reductor de liberación de calor de la poliimida aromática (P1) [la liberación de calor máxima se determina ventajosamente usando el método de calorimetría de cono ASTM E-1354] y/o como reductor de humo de la poliimida aromática (P1) [el humo total generado antes de y durante la combustión con llama  $S_A$  se determina ventajosamente usando el método de calorimetría de cono ASTM E-1354]; y/o

65 - como agente de tenacidad de la poliimida aromática (P1), en particular para aumentar el nivel de la resistencia al impacto, tal como se determina posiblemente mediante la prueba de IZOD con muesca ASTM D-256.

## ES 2 356 153 T3

Según los aspectos anteriores, el material de interés puede estar particularmente en forma de artículos conformados o partes de artículos conformados.

### 5 Descripción detallada de la invención

*Preferencias generalmente aplicables en lo que respecta a las cantidades de poliimidas aromáticas (P1) y el poliarileno (P2)*

10 El peso de la poliimida aromática (P1), basado en el peso total de la combinación (B), está ventajosamente por encima del 30%, preferiblemente por encima del 50%, es más preferiblemente de al menos el 70% y aún más preferiblemente de al menos el 80%. Por otra parte, el peso de la poliimida aromática (P1), basado en el peso total de la combinación (B), es ventajosamente de como máximo el 99%, preferiblemente de como máximo el 95%, más preferiblemente de como máximo el 92,5% y aún más preferiblemente de como máximo el 90%.

15 El peso del poliarileno (P2), basado en el peso total de la combinación (B), es ventajosamente de al menos el 1%, preferiblemente de al menos el 5%, más preferiblemente de al menos el 7,5% y aún más preferiblemente de al menos el 10%. Por otra parte, el peso del poliarileno (P2), basado en el peso total de la combinación (B), está ventajosamente por debajo del 70%, preferiblemente por debajo del 50%, es más preferiblemente de como máximo el 30% y aún más preferiblemente de como máximo el 20%.

20 El peso del poliarileno (P2), basado en el peso combinado de la poliimida aromática (P1) y el poliarileno (P2), es ventajosamente de al menos el 1%, preferiblemente de al menos el 5%, más preferiblemente de al menos el 7,5% y aún más preferiblemente de al menos el 10%. Por otra parte, el peso del poliarileno (P2), basado en el peso combinado de la poliimida aromática (P1) y del poliarileno (P2), está ventajosamente por debajo del 70%, preferiblemente por debajo del 50%, es más preferiblemente de como máximo el 30% y aún más preferiblemente de como máximo el 20%.

25 El peso combinado de la poliimida aromática (P1) y del poliarileno (P2), basado en el peso total de la combinación (B), está ventajosamente por encima del 25%, preferiblemente por encima del 50%, más preferiblemente por encima del 80% y aún más preferiblemente por encima del 95%. Se obtuvieron excelentes resultados cuando la combinación (B) consistía esencialmente en, o incluso consistía en, la poliimida aromática (P1) y el poliarileno (P2).

30 *Realización particular con otras preferencias en lo que respecta a las cantidades de poliimida aromática (P1) y el poliarileno (P2)*

35 En esta realización particular, el poliarileno (P2) está contenido en la combinación (B) en una cantidad superior que la de la poliimida aromática (P1).

40 Según esta realización particular:

- el peso de la poliimida aromática (P1), basado en el peso combinado de la poliimida aromática (P1) y el poliarileno (P2), es ventajosamente de al menos el 1%, preferiblemente al menos el 5%, más preferiblemente al menos el 10%, aún más preferiblemente al menos el 20% y está lo más preferiblemente por encima del 25%; por otra parte, el peso de la poliimida aromática (P1), basado en el peso combinado de la poliimida aromática (P1) y el poliarileno (P2), está ventajosamente por debajo del 45%; ejemplos de cantidades de peso particularmente adecuadas de la poliimida aromática (P1) son el 30, el 35 y el 40%;

45 - el peso de la poliimida aromática (P1), basado en el peso total de la combinación (B), es ventajosamente de al menos el 1%, preferiblemente de al menos el 5%, más preferiblemente de al menos el 10%, aún más preferiblemente de al menos el 20% y está lo más preferiblemente por encima del 25%; por otra parte, el peso de la poliimida aromática (P1), basado en el peso total de la combinación (B), está ventajosamente por encima del 45%; ejemplos de cantidades de peso particularmente adecuadas de la poliimida aromática (P1) son el 30, el 35 y el 40%;

50 - el peso del poliarileno (P2), basado en el peso total de la combinación (B), está ventajosamente por encima del 55%; por otra parte, el peso del poliarileno (P2), basado en el peso total de la combinación (B), es ventajosamente de como máximo el 99%, preferiblemente de como máximo el 95%; más preferiblemente de como máximo el 90%, aún más preferiblemente de como máximo el 80% y está lo más preferiblemente por debajo del 75%; ejemplos de cantidades de peso particularmente adecuadas del poliarileno (P2) son el 60, el 65 y el 70%; y

55 - el peso combinado de la poliimida aromática (P1) y del poliarileno (P2), basado en el peso total de la combinación (B), está ventajosamente por encima del 25%, preferiblemente por encima del 50%, más preferiblemente por encima del 80% y aún más preferiblemente por encima del 90%.

65

## ES 2 356 153 T3

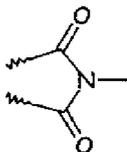
### La poliimida aromática (P1)

Tal como se mencionó anteriormente, la combinación (B) comprende al menos una poliimida aromática (P1).

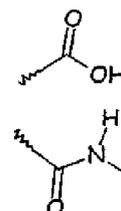
5 La poliimida aromática (P1) es cualquier polímero del cual más del 50% en peso de las unidades de repetición (R1) comprenden al menos un anillo aromático y al menos un grupo imida.

Los grupos imida contenidos en las unidades de repetición (R1) pueden ser grupos imidas tal cual [fórmula (I)] y/o estar en su forma de ácido ámico [fórmula (II)]:

10



fórmula (I)



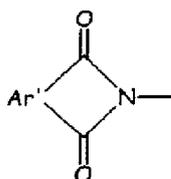
fórmula (II)

15

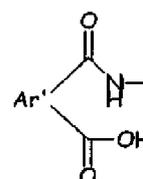
20

Los grupos imida, tal cual y/o en su forma de ácido ámico correspondiente, se unen ventajosamente a un anillo aromático, tal como se ilustra a continuación:

25



fórmula (III)



fórmula (IV)

30

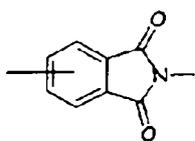
35

mientras que Ar' denota un resto que contiene al menos un anillo aromático.

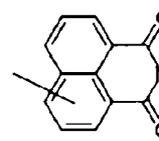
40

Los grupos imida están presentes ventajosamente como sistema aromático condensado, lo que da un anillo heteroaromático de cinco o seis miembros, tal como, por ejemplo, con benceno [estructura de tipo ftalimida, fórmula (V)] y naftaleno [estructura de tipo naftalimida, fórmula (VI)].

45



fórmula (V)



fórmula (VI)

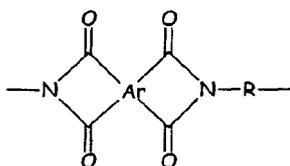
50

En una primera realización particular, las unidades de repetición (R1) de la poliimida aromática (P1) están libres de éter y de grupos imida distintos de los incluidos posiblemente en la forma de ácido ámico de los grupos imida [unidades de repetición (R1a)].

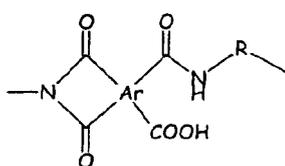
55

Las unidades de repetición (R1a) son preferiblemente de una o más fórmulas (VII), (VIII) y (IX) a continuación en el presente documento:

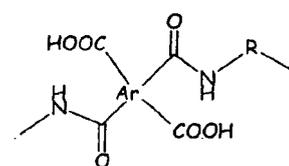
60



fórmula (VII)



y/o fórmula (VIII)



y/o fórmula (IX)

65

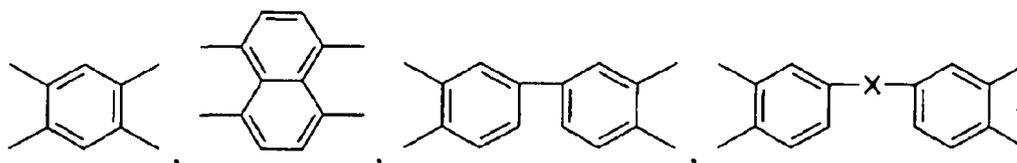
ES 2 356 153 T3

en las que:

- Ar es:

5

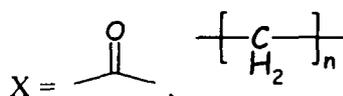
10



15

con

20



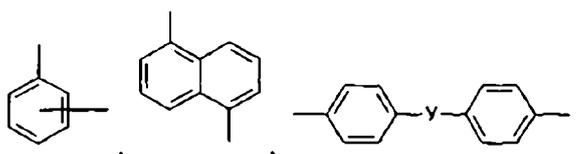
25

con n= 1, 2, 3, 4 ó 5;

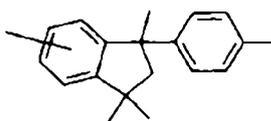
- R es:

30

35



40

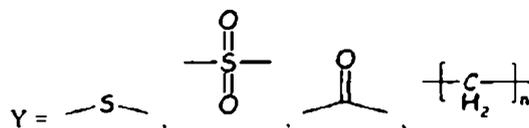


45

con

50

55



con n= 0, 1, 2, 3, 4 ó 5.

60

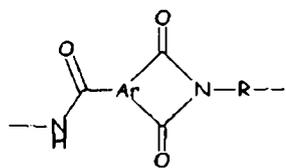
65

En una segunda realización particular, la poliimida aromática (P1) es una poliamida-imida aromática. Para el fin de la presente invención, se pretende que una poliamida-imida aromática denote cualquier polímero del cual más del 50% en peso de las unidades de repetición (R1) comprenda al menos un anillo aromático, al menos un grupo imida, tal cual y/o en su forma de ácido ámico, y al menos un grupo amida que no está incluido en la forma de ácido ámico de un grupo imida [unidades de repetición (R1b)].

# ES 2 356 153 T3

Las unidades de repetición (R1b) preferiblemente son:

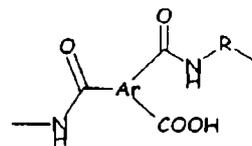
5



(X)

(forma de imida)

10



(XI)

(forma de ácido ámico)

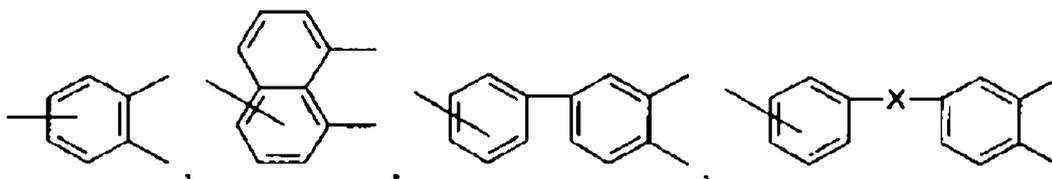
y/o

15

en las que:

- Ar es:

20

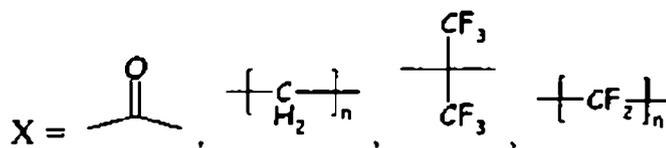


25

30

con

35



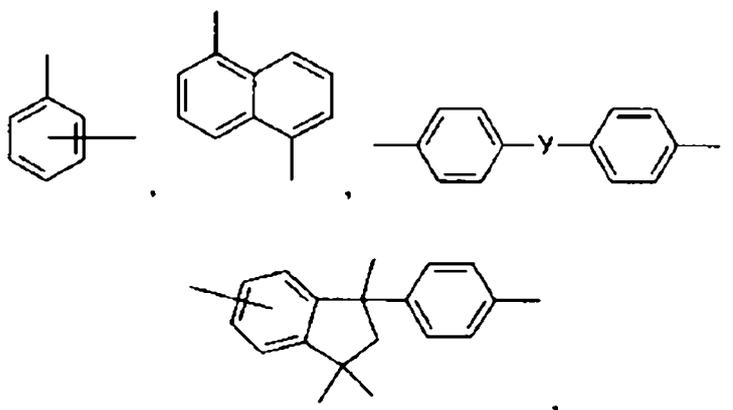
40

con n= 1, 2, 3, 4 ó 5;

45

- R es:

50

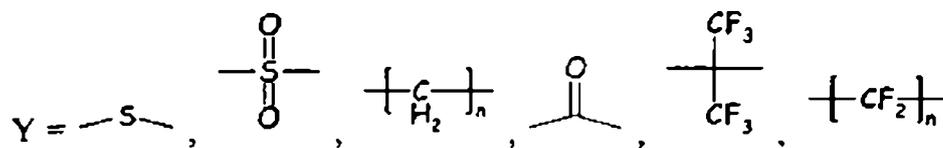


55

60

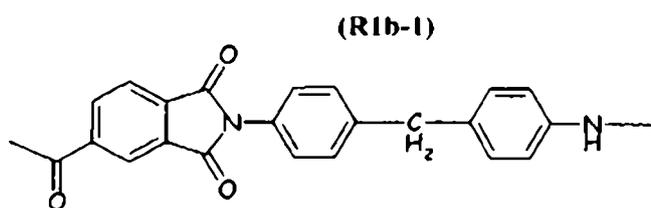
65

con



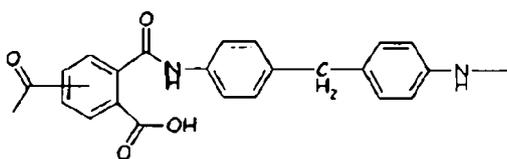
con n= 0, 1, 2, 3, 4 ó 5.

15 Más preferiblemente, se eligen las unidades de repetición (R1b) de:



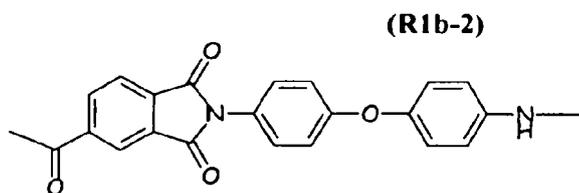
(XII)

30 y/o la unidad de repetición que contiene amida-ácido ámico correspondiente:



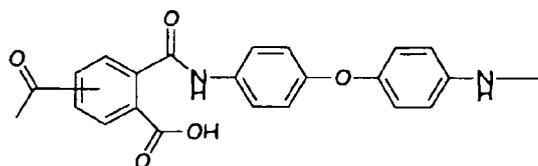
(XIII)

40 en la que la unión de los dos grupos amida al anillo aromático tal como se muestra en (XIII) se entenderá que representa las configuraciones 1,3 y 1,4 de poliamida-ácido ámico;



(XIV)

55 y/o la unidad de repetición que contiene amida-ácido ámico correspondiente:

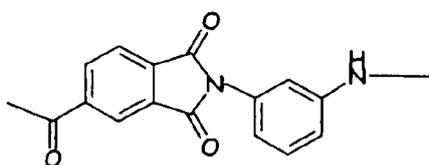


(XV)

## ES 2 356 153 T3

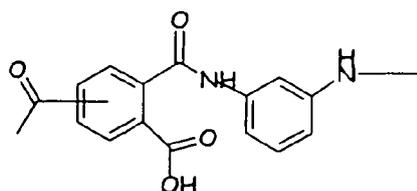
en la que la unión de los dos grupos amida al anillo aromático tal como se muestra en (XV) se entenderá que representa las configuraciones 1,3 y 1,4 de poliamida-ácido ámico; y

**(R1b-3)**



(XVI)

y/o la unidad de repetición que contiene amida-ácido ámico correspondiente:



(XVII)

en la que la unión de los dos grupos amida al anillo aromático tal como se muestra en (XVII) se entenderá que representa las configuraciones 1,3 y 1,4 de poliamida-ácido ámico.

Las unidades de repetición (R1b) son preferiblemente una mezcla de unidades de repetición (R1b-2) y (R1b-3). Poliamida-imidas en las que esencialmente todas, si no todas, las unidades de repetición son unidades de repetición que cumplen con este criterio, se comercializan por Solvay Advanced Polymers como poliamida-imidas TORLON®.

La poliamida-imida aromática puede fabricarse particularmente mediante un procedimiento que incluye la reacción de policondensación entre (i) al menos un monómero ácido elegido de anhídrido trimelítico y haluros de monoácido de anhídrido trimelítico y (ii) al menos un comonómero elegido de diaminas y diisocianatos.

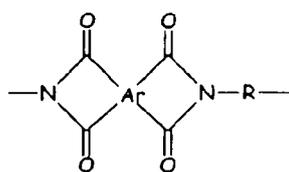
Entre los haluros de monoácido de anhídrido trimelítico, se prefiere el cloruro de monoácido de anhídrido trimelítico.

El comonómero comprende preferiblemente al menos un anillo aromático. Además, comprende preferiblemente como máximo dos anillos aromáticos. Más preferiblemente, el comonómero es una diamina. Aún más preferiblemente, la diamina se elige del grupo que consiste en 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenil éter, m-fenilendiamina y mezclas de los mismos.

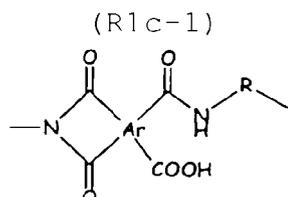
En una tercera realización, a la cual generalmente se da preferencia, la poliimida aromática (P1) es una polieterimida aromática. Para el fin de la presente invención, se pretende que una polieterimida aromática denote cualquier polímero del cual más del 50% en peso de las unidades de repetición (R1) comprenda al menos un anillo aromático, al menos un grupo imida, tal cual y/o en su forma de ácido ámico, y al menos un grupo éter [unidades de repetición (R1c)].

Las unidades de repetición (R1-c) pueden comprender además opcionalmente al menos un grupo amida que no está incluido en la forma de ácido ámico de un grupo imida.

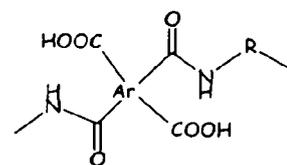
Una primera clase de polieterimidas aromáticas consiste en aquéllas en las que las unidades de repetición (R1) se eligen de:



fórmula (XVIII)



fórmula (XIX)

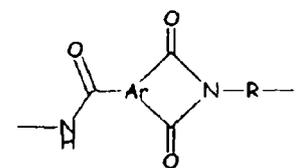


fórmula (XX)

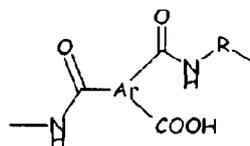
y

(R1c-2)

5



(forma de imida)  
(XXI)



(forma de ácido ámico)  
(XXII)

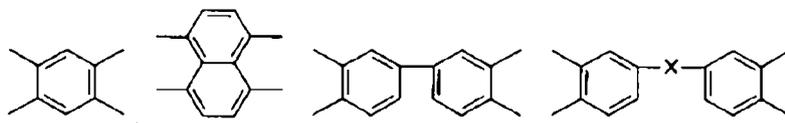
y/o

15

en las que:

- Ar es:

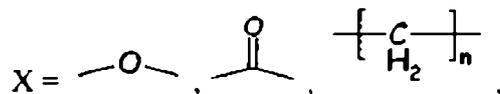
20



25

con

30



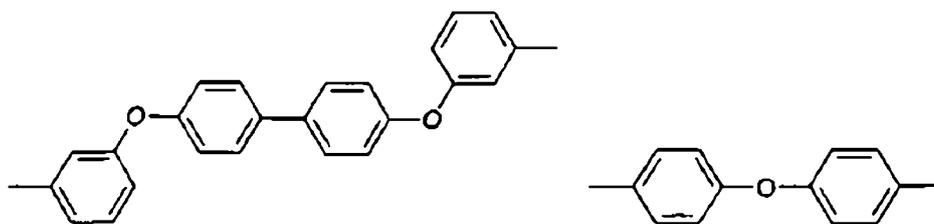
35

con n= 1, 2, 3, 4 ó 5;

40

- R es:

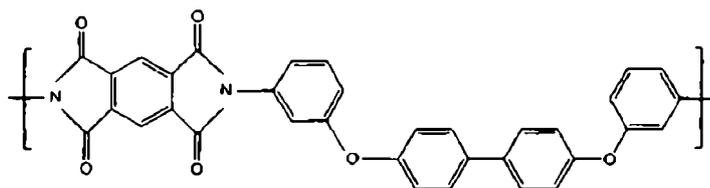
45



50

Ejemplos de poliimidas aromáticas (P1) que pertenecen a esta primera clase de polieterimidas aromáticas son aquéllos en los que las unidades de repetición (R1) son de fórmula:

55



(XXIII)

65

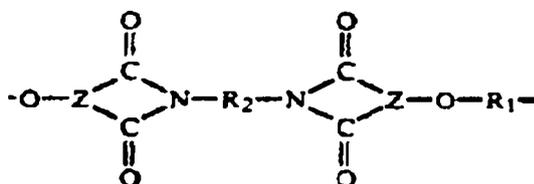
y/o sus dos correspondientes formas de ácido ámico [véanse las fórmulas (XIX) y (XX) frente a la forma completamente imida de fórmula (XVIII)].

## ES 2 356 153 T3

Polieterimididas aromáticas en las que esencialmente todas, si no todas, las unidades de repetición son de fórmula (XXIII), y/o sus dos formas de ácido ámico correspondientes, están en particular comercialmente disponibles de Mitsui como poliimida AURUM®.

5 Una segunda clase de polieterimididas aromáticas está compuesta por aquellas en las que las unidades de repetición (R1) son unidades de repetición (R1c-3) de fórmula:

10



15

(XXIV)

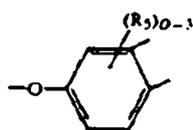
en la que:

20

(i) -O-Z es un elemento seleccionado de

(i-a)

25



30

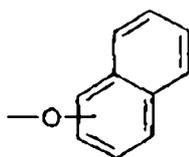
(XXV)

en el que R<sub>5</sub> es independientemente hidrógeno, alquilo inferior o alcoxilo inferior;

35

(i-b)

40



45

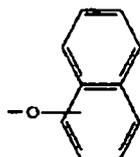
(XXVI)

en el que el oxígeno puede estar unido a cualquier anillo y ubicado en orto o para con respecto a uno de los enlaces de los grupos imida-carbonilo, y

50

(i-c)

55



60

(XXVII)

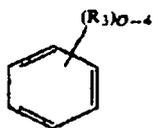
en el que el oxígeno también puede estar unido a cualquier anillo y ubicado en orto o para con respecto uno de los enlaces de los grupos imida-carbonilo

65

(ii) R<sub>1</sub> se selecciona de:

(ii-a) radicales aromáticos sustituidos o no sustituidos tales como:

5

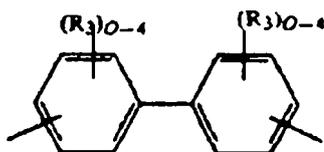


10

(XXVIII)

y

15

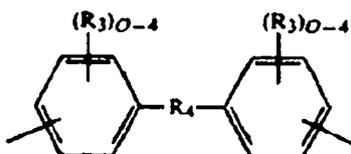


20

(XXIX)

(ii-b) radicales divalentes de fórmula:

25



30

(XXX)

35

en la que R<sub>3</sub> es independientemente alquilo C1 a C6, arilo o halógeno y R<sub>4</sub> se selecciona de -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, alquilenos de 1 a 6 átomos de carbono, cicloalquilenos de 4 a 8 átomos de carbono, alquilidenos de 1 a 6 átomos de carbono o cicloalquilidenos de 4 a 8 átomos de carbono;

40

(iii) R<sub>2</sub> se selecciona de radicales hidrocarbonados aromáticos que tienen desde 6 hasta 20 átomos de carbono y derivados halogenados de los mismos, o derivados sustituidos con alquilo de los mismos, en los que el grupo alquilo contiene de 1 a 6 átomos de carbono, radicales alquileo y cicloalquileo que tienen desde 2 hasta 20 átomos de carbono y polidiorganosiloxanos terminados con alquileo C2 a C8 o un radical divalente de fórmula (XXX) en la que R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son tal como se definieron anteriormente.

45

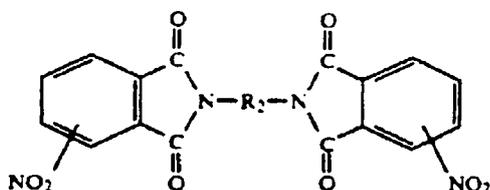
Las unidades de repetición (R1c-3) pueden estar contenidas en la polieterimida aromática (P1) tal cual y/o en sus dos formas de ácido ámico.

50

Estas polieterimidas se preparan mediante métodos bien conocidos en la técnica tal como se exponen en, por ejemplo, las patentes estadounidenses n<sup>os</sup> 3.833.544, 3.887.588, 4.017.511, 3.965.125 y 4.024.110.

Las polieterimidas aromáticas en las que las unidades de repetición (R1) son unidades de repetición (R1c-3) pueden prepararse, por ejemplo, efectuando la reacción en presencia de un disolvente aprótico dipolar de una mezcla de componentes que comprende, por ejemplo, (I) una bis(nitroftalamida) de fórmula general:

55



65

(XXXI)

# ES 2 356 153 T3

en la que  $R_2$  se define como anteriormente en el presente documento, y (2) una sal de metal alcalino de un compuesto orgánico de fórmula general:

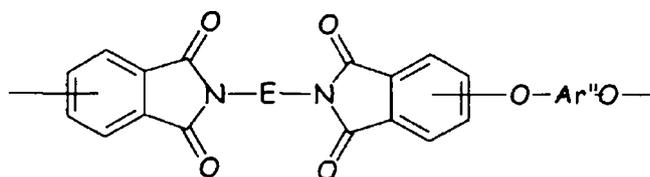


en la que M es un metal alcalino y  $R_1$  se define como anteriormente en el presente documento.

Las diaminas son tal como se describen más adelante, cuando se comenta la tercera clase de polietérimidas aromáticas.

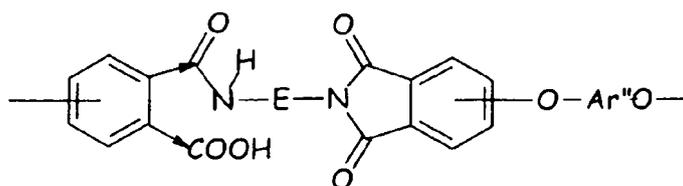
Los anhídridos nitroftálicos preferidos útiles en la presente invención son anhídrido 3-nitroftálico, anhídrido 4-nitroftálico y mezclas de los mismos.

Una tercera clase de polietérimidas aromáticas consiste en aquéllas en las que las unidades de repetición ( $R_1$ ) son unidades de repetición ( $R_{1c-4}$ ):



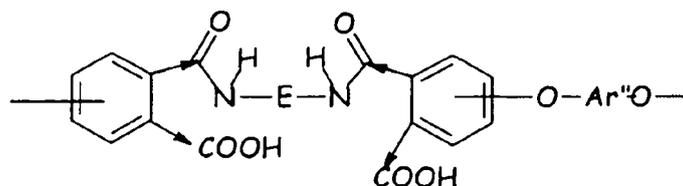
(XXXIII)

tal cual, y/o en sus formas de ácidoámico:



(XXXIV)

y/o



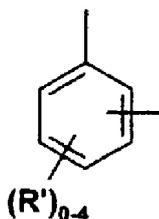
(XXXV)

en las que:

- la  $\rightarrow$  denota isomerismo de modo que en cualquier unidad de repetición, los grupos a los que apuntan las flechas pueden existir tal como se muestran o en una posición intercambiada;

- E se elige de:

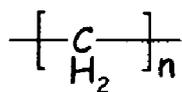
(E-i)



siendo los  $R'$ , independientemente entre sí, radicales alquilo que comprenden desde 1 hasta 6 átomos de carbono, arilos o halógenos;

(E-ii)

5

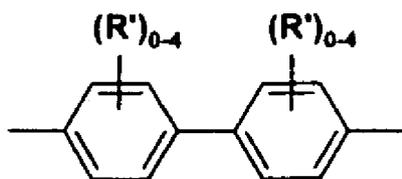


con n = número entero desde 1 hasta 6;

10

(E-iii)

15



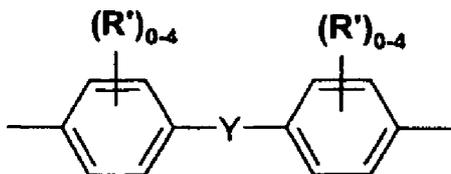
20

siendo los R', independientemente entre sí, radicales alquilo que comprenden desde 1 hasta 6 átomos de carbono, arilos o halógenos;

25

(E-iv)

30



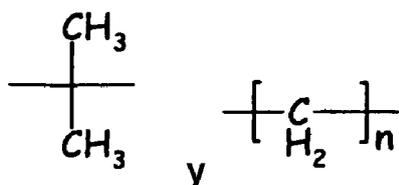
35

siendo los R', independientemente entre sí, radicales alquilo que comprenden desde 1 hasta 6 átomos de carbono, arilos o halógenos; y eligiéndose Y de:

40

(Y-i) alquilenos de 1 a 6 átomos de carbono, en particular:

45



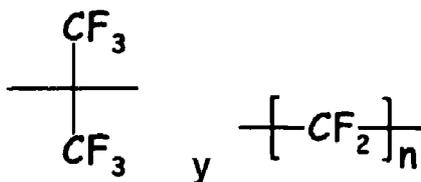
50

con n = número entero desde 1 hasta 6;

55

(Y-ii) perfluoroalquilenos de 1 a 6 átomos de carbono, en particular:

60



65

con n = número entero desde 1 hasta 6;

## ES 2 356 153 T3

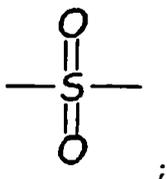
(Y-iii) cicloalquilenos de 4 a 8 átomos de carbono;

(Y-iv) alquilidenos de 1 a 6 átomos de carbono;

5 (Y-v) cicloalquilidenos de 4 a 8 átomos de carbono;

(Y-vi)

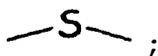
10



15

(Y-vii)

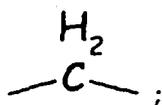
20



25

(Y-viii)

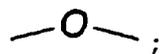
30



35

(Y-ix)

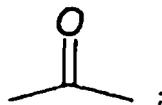
40



45

(Y-x)

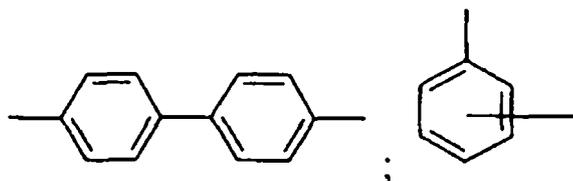
50



- Ar'' se selecciona de:

55 (Ar''-i) radicales hidrocarbonados aromáticos que tienen desde 6 hasta 20 átomos de carbono y derivados halogenados sustituidos de los mismos, o derivados sustituidos con alquilo de los mismos, en los que el grupo sustituyente alquilo contiene de 1 a 6 átomos de carbono, tales como:

60

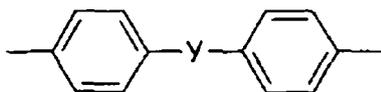


65

y derivados halogenados sustituidos de los mismos, o derivados sustituidos con alquilo de los mismos, en los que el grupo sustituyente alquilo contiene desde 1 a 6 átomos de carbono;

## ES 2 356 153 T3

(Ar''-ii)

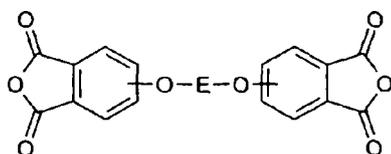


5 eligiéndose Y de (Y-i), (Y-ii), (Y-iii), (Y-iv), (Y-v), (Y-vi), (Y-vii), (Y-viii), (Y-ix) e (Y-x), tal como se definieron anteriormente;

10 (Ar''-iii) radicales alquileo y cicloalquileo que tienen desde 2 hasta 20 átomos de carbono; y

15 (Ar''-iv) polidiorganosiloxanos terminados.

Las polieterimididas aromáticas en las que las unidades de repetición (R1) son unidades de repetición (R1c-4), pueden prepararse mediante cualquiera de los métodos bien conocidos por los expertos en la técnica que incluyen la reacción de cualquier bis(éter-anhídrido) aromático de fórmula:



(XXXVI)

20 en la que E es tal como se definió anteriormente en el presente documento, con un diaminocompuesto de fórmula  $H_2N-Ar''-NH_2$  (XXXVII), en la que  $Ar''$  es tal como se definió anteriormente en el presente documento. En general, las reacciones pueden llevarse a cabo ventajosamente empleando disolventes bien conocidos, por ejemplo, o-diclorobenceno, m-cresol/tolueno, N,N-dimetilacetamida, etc., en los que efectuar la interacción entre los dianhídridos y diaminas, en temperaturas de desde 20°C hasta 250°C.

35 Alternativamente, pueden prepararse estas polieterimididas mediante polimerización en estado fundido de cualquier dianhídrido de fórmula (XXXVI) con cualquier diaminocompuesto de fórmula (XXXVII) mientras que se calienta la mezcla de los componentes a temperaturas elevadas con entremezclado simultáneo.

Los bis(éter-anhídridos) aromáticos de fórmula (XXXVI) incluyen, por ejemplo:

40 - dianhídrido de 2,2-bis[4-(2,3-dicarboxifenoxi)fenil]propano;

- dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenil éter;

45 - dianhídrido de 1,3-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benceno;

- dianhídrido de sulfuro de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenil;

- dianhídrido de 1,4-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benceno;

50 - dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benzofenona;

- dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenilsulfona;

55 - dianhídrido de 2,2-bis[4(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propano;

- dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenil éter;

- dianhídrido de sulfuro de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilo;

60 - dianhídrido de 1,3-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benceno;

- dianhídrido de 1,4-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benceno;

65 - dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benzofenona;

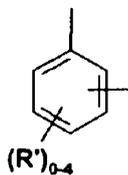
- dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenil-2,2-propano; y mezclas de tales dianhídridos.

## ES 2 356 153 T3

Las diaminas orgánicas de fórmula (XXXVII) incluyen, por ejemplo, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 2,2-bis(p-aminofenil)propano, 4,4'-diaminodifenil-metano, sulfuro de 4,4'-diaminodifenilo, 4,4'-diaminodifenilsulfona, 4,4'-diaminodifenil éter, 1,5-diaminonaftaleno, 3,3'-dimetilbencidina, 3,3'-dimetoxibencidina.

5 En las unidades de repetición (R1c-4), E se elige preferiblemente de (E-i):

10



15

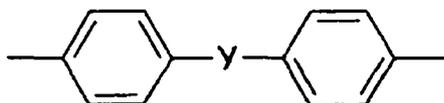
siendo los R', independientemente entre sí, radicales alquilo que comprenden desde 1 hasta 6 átomos de carbono, arilos o halógenos; más preferiblemente, E es m-fenileno no sustituido.

20

Además, en las unidades de repetición (R1c-4), Ar'' se elige preferiblemente de:

(Ar''-ii)

25



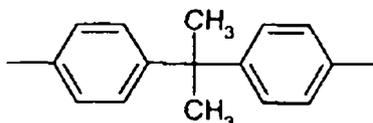
30

eligiéndose Y de (Y-i), (Y-ii), (Y-iii), (Y-iv), (Y-v), (Y-vi), (Y-vii), (Y-viii), (Y-ix) e (Y-x), tal como se definieron anteriormente.

35

Más preferiblemente, Ar'' es:

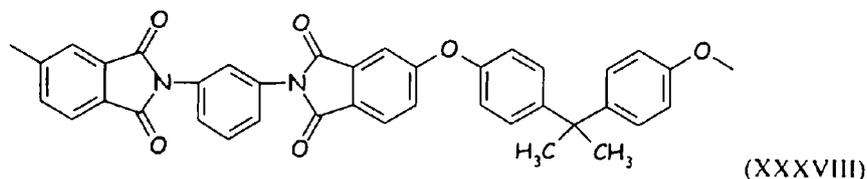
40



45

Se obtuvieron buenos resultados cuando las unidades de repetición (R1c-4) eran unidades de repetición de fórmula (XXXVIII) tal cual, en forma de imida, y/o en formas de ácido ámico [fórmulas (XXXIX) y (XL)]:

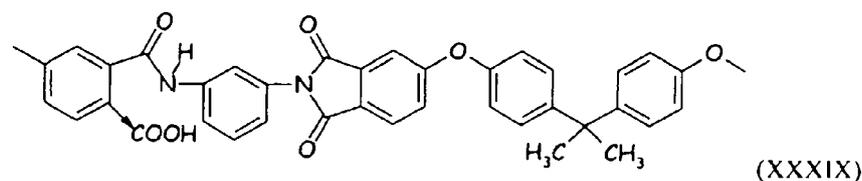
50



55

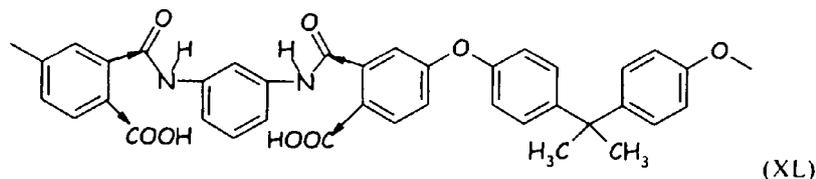
y/o

60



65

y/o

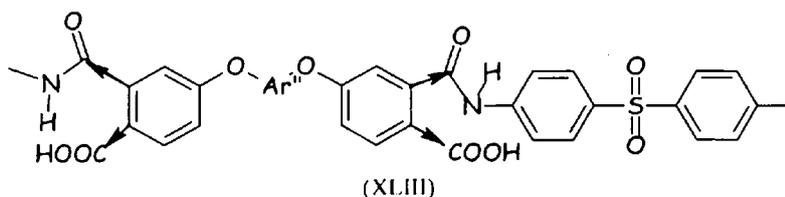
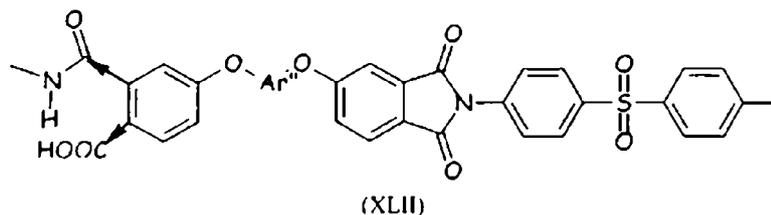
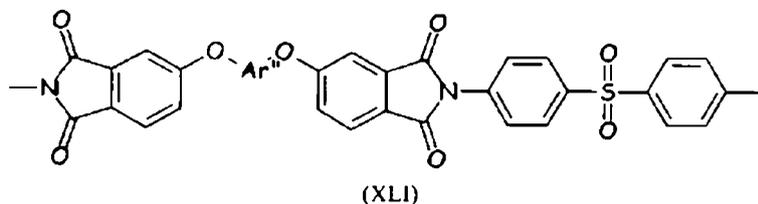


10 en las que, en las fórmulas (XXXIX) y (XL), la  $\rightarrow$  denota isomerismo de modo que en cualquier unidad de repetición los grupos a los que apuntan las flechas pueden existir tal como se muestran o en una posición intercambiada.

15 Entre todas las polieterimidias aromáticas, generalmente se prefieren aquéllas que pertenecen a esta tercera clase.

*Realización (E\*)*

20 En una cuarta y particular realización (E\*), la poliimida aromática (P1) es una poliimidoetersulfona, concretamente un polímero del cual al menos el 5% en peso de las unidades de repetición son unidades de repetición (R1-SO<sub>2</sub>) de fórmula (XLI), (XLII) y/o (XLIII), tal como se representan a continuación:

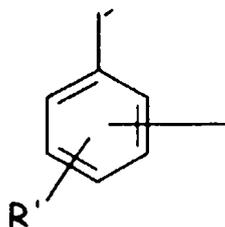


40 en las que:

45 - (XLII) y (XLIII) son las formas de ácido ámico que corresponden a la forma de imida (XLI);

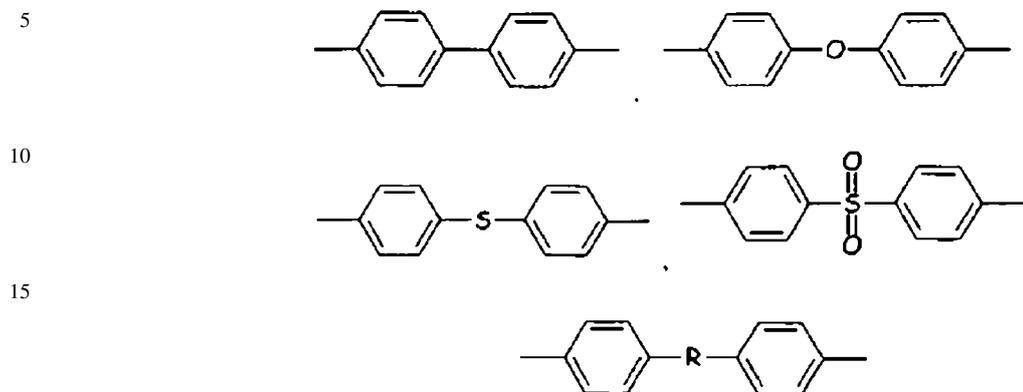
50 - la  $\rightarrow$  denota isomerismo de modo que en cualquier unidad de repetición los grupos a los que apuntan las flechas pueden existir tal como se muestran o en una posición intercambiada;

55 - Ar'' se elige de entre las siguientes estructuras:



## ES 2 356 153 T3

estando los grupos de unión en posición orto, meta o para y siendo R' un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que comprende desde 1 hasta 6 átomos de carbono,



siendo R un grupo divalente alifático de hasta 6 átomos de carbono, tal como metileno, etileno, isopropileno y mezclas de los mismos.

En la realización (E\*), preferiblemente más del 50% en peso y más preferiblemente más del 90% en peso de las unidades de repetición de la poliimidoetersulfona son unidades de repetición (R1-SO<sub>2</sub>); aún más preferiblemente, todas las unidades de repetición de la poliimidoetersulfona son unidades de repetición (R1-SO<sub>2</sub>).

También en la realización (E\*), el poliarileno (P2) puede satisfacer todas las características de los polifenilenos descritos en el documento PCT/EP2006/060535, siempre que sean compatibles con aquéllas del poliarileno (P2) descrito en el presente documento.

El experto en la técnica entenderá que la invención no pretende limitarse a esta realización particular (E\*), sino que abarca también cualquier realización distinta de (E\*) que se describe en el presente documento.

Preferiblemente más del 75% en peso y más preferiblemente más del 90% en peso de las unidades de repetición de la poliimida aromática (P1) son unidades de repetición (R1). Aún más preferiblemente, esencialmente todas, si no todas, las unidades de repetición de la poliimida aromática (P1) son unidades de repetición (R1).

Se obtuvieron excelentes resultados cuando se eligió la poliimida aromática (P1) de polieterimidias aromáticas de las que esencialmente todas, si no todas, las unidades de repetición eran de fórmula (XXXVIII), y/o sus formas de ácidoámico correspondientes (XXXIX) y/o (XL). Tales poliimidias aromáticas están en particular comercialmente disponibles de General Electric como polieterimidias ULTEM®.

La combinación (B) puede comprender una y sólo una poliimida aromática (P1). Alternativamente, puede comprender dos, tres o incluso más de tres poliimidias aromáticas (P1).

### El poliarileno (P2)

Para el fin de la presente invención, un grupo arileno es un grupo divalente hidrocarbonado que consiste en un núcleo compuesto por un anillo bencénico o de una pluralidad de anillos bencénicos condensados juntos compartiendo dos o más átomos de carbono de anillos vecinos, y de dos extremos.

Ejemplos no limitativos de grupos arileno son fenilenos, naftilenos, antrilenos, fenantrilenos, tetracenenos, trifenililenos, pirenilenos y perilenilenos. Los grupos arileno (especialmente la numeración de los átomos de carbono del anillo) se nombraron según las recomendaciones del CRC Handbook of Chemistry and Physics, 64ª edición, páginas C1-C44, especialmente p. C11-C12.

Los grupos arileno presentan habitualmente un determinado nivel de aromaticidad; por esta razón, a menudo se notifican como grupos "aromáticos". El nivel de aromaticidad de los grupos arileno depende de la naturaleza del grupo arileno; tal como se explicó más a fondo en Chem. Rev. 2003, 103, 3449-3605, "Aromaticity of Polycyclic Conjugated Hydrocarbons", el nivel de aromaticidad de un hidrocarburo aromático policíclico puede cuantificarse particularmente mediante el "índice de carácter bencénico" B, tal como se define en la p. 3531 del mismo documento; los valores de B para un gran grupo de hidrocarburos aromáticos policíclicos se notifican en la tabla 40, misma página.

## ES 2 356 153 T3

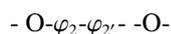
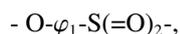
Un extremo de un grupo arileno es un electrón libre de un átomo de carbono contenido en un (o el) anillo bencénico del grupo arileno, en el que se ha eliminado un átomo de hidrógeno unido a dicho átomo de carbono. Cada extremo de un grupo arileno puede formar un enlace con otro grupo químico. Un extremo de un grupo arileno, o más precisamente el enlace que puede formarse mediante dicho extremo, puede caracterizarse mediante una dirección y mediante un  
5 sentido; para el fin de la presente invención, el sentido del extremo de un grupo arileno se define como que va desde el interior del núcleo del grupo arileno hacia el exterior de dicho núcleo. En lo que respecta más precisamente a grupos arileno cuyos extremos tienen la misma dirección, tales extremos pueden o bien ser del mismo sentido o bien de sentido opuesto; también, sus extremos pueden estar en línea uno delante de otro, o no (dicho de otro modo, estos pueden ser inconexos).

10 El poliarileno (P2) es cualquier polímero, distinto de la poliimida aromática (P1) tal como se definió anteriormente, del cual más del 50% en peso de las unidades de repetición son unidades de repetición (R2), en las que:

15 - las unidades de repetición (R2) son de una o más fórmulas que consisten en un grupo arileno opcionalmente sustituido, y

- los grupos arileno opcionalmente sustituidos en los que consisten las unidades de repetición (R2), se unen por cada uno de sus dos extremos a otros dos grupos arileno opcionalmente sustituidos mediante un enlace C-C directo.

20 Que los grupos arileno opcionalmente sustituidos se unan por cada uno de sus dos extremos a otros dos grupos arileno opcionalmente sustituidos mediante un enlace C-C directo, es una característica esencial de las unidades de repetición (R2); por tanto, si están presentes en el poliarileno (P2), las unidades de repetición de arileno que se unen por al menos uno de sus dos extremos a un grupo distinto de un grupo arileno tal como las unidades de repetición de  
25 fenileno  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  y  $\varphi_2'$  a continuación:



30 no son unidades de repetición (R2) en el sentido de la presente invención.

35 Los grupos arileno opcionalmente sustituidos en los que consisten las unidades de repetición (R2), ya sean unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a) o unidades de arileno de formación de pliegues (R2b), pueden no estar sustituidos. Alternativamente, parte de o todos los grupos arileno opcionalmente sustituidos en los que consisten las unidades de repetición (R2), pueden estar sustituidos con al menos un grupo sustituyente monovalente.

40 El grupo sustituyente monovalente habitualmente no es de naturaleza polimérica; su peso molecular está preferiblemente por debajo de 500, más preferiblemente por debajo de 300, aún más preferiblemente por debajo de 200 y lo más preferiblemente por debajo de 150.

45 El grupo sustituyente monovalente es ventajosamente un grupo solubilizante. Un grupo solubilizante es uno que aumenta la solubilidad del poliarileno (P2) en al menos un disolvente orgánico, en particular en al menos uno de dimetilformamida, N-metilpirrolidinona, triamida hexametilfosfórica, benceno, tetrahidrofurano y dimetoxietano, que pueden usarse como disolventes durante la síntesis del poliarileno (P2) mediante un procedimiento de polimerización en disolución.

50 El grupo sustituyente monovalente también es ventajosamente un grupo que aumenta la fusibilidad del poliarileno (P2), es decir reduce su temperatura de transición vítrea y su viscosidad en estado fundido.

Preferiblemente, el grupo sustituyente monovalente se elige de:

55 - hidrocarbilos tales como alquilos, arilos, alquilarilos y aralquilos;

- halógenos tales como -Cl, -Br, -F y -I;

60 - grupos hidrocarbilo parcial o completamente sustituidos con al menos un átomo de halógeno tal como halogenoalquilos, halogenoarilos; halogenoalquilarilos y halogenoaralquilos;

- hidroxilo;

65 - grupos hidrocarbilo sustituidos con al menos un grupo hidroxilo, tal como hidroxialquilos, hidroxiarilos, hidroxialquilarilos e hidroxiaralquilos;

- hidrocarbiloalquilos [-O-R, en los que R es un grupo hidrocarbilo], tales como alcoxilos, ariloxilos, alquilariloxilos y aralquiloalquilos;

## ES 2 356 153 T3

- amino (-NH<sub>2</sub>);
- grupos hidrocarbilo sustituidos con al menos un grupo amino, tales como aminoalquilos y aminoarilos;
- 5 - hidrocarb laminas [-NHR o -NR<sub>2</sub>, en los que R es un grupo hidrocarbilo] tal como alquilaminas y arilaminas;
- ácidos carboxílicos y sus sales metálicas o de amonio, haluros de ácido carboxílico, anhídridos carboxílicos;
- grupos hidrocarbilo sustituidos con al menos uno de ácidos carboxilos, metales o sales de amonio de los mismos,
- 10 haluros de ácido carboxílico y anhídridos carboxílicos, tales como -R-C(=O)OH en el que R es un grupo alquilo o arilo;
- ésteres hidrocarbólicos [-C(=O)OR o -O-C(=O)R, en los que R es un grupo hidrocarbilo] tales como ésteres alquílicos, ésteres arílicos, ésteres alquilarílicos y ésteres aralquílicos;
- 15 - amido [-C(=O)NH<sub>2</sub>];
- grupos hidrocarbilo sustituidos con al menos un grupo amido;
- 20 - monoésteres de hidrocarb laminada [-C(=O)NHR o -NH-C(=O)-R, en los que R es un grupo hidrocarbilo], tal como alquilamidas, arilamidas, alquilarilamidas y aralquilamidas, y diésteres de hidrocarb laminada [-C(=O)NR<sub>2</sub> o -N-C(=O)R<sub>2</sub>, en los que R son grupos hidrocarbilo], tal como dialquilamidas y diarilamidas;
- ácido sulfínico (-SO<sub>2</sub>H), ácido sulfónico (-SO<sub>3</sub>H), sus sales metálicas o de amonio,
- 25 - hidrocarbilsulfonas [-S(=O)<sub>2</sub>-R, en el que R es el grupo hidrocarbilo], tal como alquilsulfonas, arilsulfonas, alquilarilsulfonas, aralquilsulfonas;
- aldehído [-C(=O)H] y haloformilos [-C(=O)X, en el que X es un átomo de halógeno];
- 30 - hidrocarb ilcetonas [-C(=O)-R, en el que R es un grupo hidrocarbilo], tal como alquilcetonas, arilcetonas, alquilarilcetonas y aralquilcetonas;
- hidrocarb iloxihidrocarb ilcetonas [-C(=O)-R<sup>1</sup>-O-R<sup>2</sup>, en el que R<sup>1</sup> es un grupo hidrocarbonado divalente tal como un alquileo, un amileno, un alquilarileno o un aralquileo, preferiblemente un alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, un fenileno, un grupo fenileno sustituido con al menos un grupo alquilo, o un grupo alquileo sustituido con al menos un grupo fenilo; y R<sup>2</sup> es un grupo hidrocarbilo, tal como un grupo alquilo, arilo, alquilarilo o aralquilo], tales como alquiloalquilarilcetonas, alquiloalquilarilcetonas, alquiloalquilarilcetonas, ariloalquilarilcetonas, ariloalquilarilcetonas, ariloalquilarilcetonas y ariloalquilarilcetonas;
- 35 - cualquiera de los grupos anteriores que comprenden al menos un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbonado divalente R<sup>1</sup>, en los que dicho grupo hidrocarbilo o dicho R<sup>1</sup> está sustituido en sí mismo con al menos uno de los grupos sustituyentes monovalentes enumerados anteriormente, por ejemplo una arilcetona -C(=O)-R, en la que R es un grupo arilo sustituido con un grupo hidroxilo;
- 40 en los que:
- 45 - los grupos hidrocarbilo contienen preferiblemente desde 1 hasta 30 átomos de carbono, más preferiblemente desde 1 hasta 12 átomos de carbono y aún más preferiblemente desde 1 hasta 6 átomos de carbono;
- 50 - los grupos alquilo contienen preferiblemente desde 1 hasta 18 átomos de carbono y más preferiblemente desde 1 hasta 6 átomos de carbono; muy preferiblemente, se eligen de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y terc-butilo;
- los grupos arilo se definen como grupos monovalentes que consisten en un extremo y un núcleo compuesto
- 55 por un anillo bencénico (como el grupo fenilo) o de una pluralidad de anillos bencénicos unidos directamente entre sí mediante un enlace carbono-carbono (tal como el grupo bifenilo) o condensados juntos compartiendo dos o más átomos de carbono de anillo vecinos (tal como los grupos naftilo), y en el que los átomos de carbono del anillo están sustituidos posiblemente con al menos un átomo de nitrógeno, oxígeno o azufre; preferiblemente, en los grupos arilo, ningún átomo de carbono del anillo está sustituido;
- 60 - los grupos arilo contienen preferiblemente desde 6 hasta 30 átomos de carbono; más preferiblemente, son grupos fenilo;
- el grupo alquilo que está contenido en los grupos alquilarilo satisface las preferencias de los grupos alquilo tal como se expresaron anteriormente;
- 65 - el grupo arilo que está contenido en los grupos aralquilo satisface las preferencias de los grupos arilo tal como se expresaron anteriormente.

## ES 2 356 153 T3

Más preferiblemente, el grupo sustituyente monovalente se elige de hidrocarbílconas [-C(=O)-R, en el que R es un grupo hidrocarbilo] e hidrocarbiloxihiidrocarbílconas [-C(=O)-R<sup>1</sup>-O-R<sup>2</sup>, en el que R<sup>1</sup> es un grupo hidrocarbonado divalente y R<sup>2</sup> es un grupo hidrocarbilo], estando dichas hidrocarbílconas e hidrocarbiloxihiidrocarbílconas no sustituidas o sustituidas con al menos uno de los grupos sustituyentes monovalentes enumerados anteriormente.

Aún más preferiblemente, el grupo sustituyente monovalente se elige de arílconas y ariloxiarílconas, estando dichas arílconas y ariloxiarílconas no sustituidas o sustituidas con al menos uno de los grupos sustituyentes monovalentes enumerados anteriormente.

Lo más preferiblemente, el grupo sustituyente monovalente es una arílconona (no sustituida), en particular es fenílconona [-C(=O)-fenilo].

El núcleo del grupo arileno opcionalmente sustituido de las unidades de repetición (R2), ya sean unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a) o unidades de arileno de formación de pliegues (R2b), está compuesto por preferiblemente como máximo 3, más preferiblemente como máximo 2 y aún más preferiblemente como máximo un anillo bencénico. Entonces, cuando el núcleo del grupo arileno opcionalmente sustituido de las unidades de repetición (R2) está compuesto por un anillo bencénico, las unidades de repetición (R2) consisten en un grupo fenileno opcionalmente sustituido, siempre que dicho grupo fenileno opcionalmente sustituido se una por cada uno de sus dos extremos a otros dos grupos arileno opcionalmente sustituidos mediante un enlace C-C directo.

Tal como se explicó anteriormente, el grupo arileno opcionalmente sustituido de las unidades de repetición (R2) se une por cada uno de sus dos extremos a otros dos grupos arileno opcionalmente sustituidos mediante un enlace C-C directo. Preferiblemente, se une por cada uno de sus dos extremos a otros dos grupos fenileno opcionalmente sustituidos mediante un enlace C-C directo.

Siempre que sea significativo, todas las definiciones y preferencias expresadas anteriormente, independientemente de a qué se refieran o cualquiera que sea el nivel de preferencia expresado, pueden aplicarse independientemente entre sí a las unidades de repetición de arileno de formación de varillas rígidas (R2a) y a las unidades de repetición de arileno de formación de pliegues (R2b).

Tal como se explicó también anteriormente, ambos extremos del grupo arileno opcionalmente sustituido de las unidades de repetición (R2) pueden caracterizarse particularmente mediante una dirección y mediante un sentido.

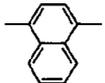
Un primer conjunto de unidades de repetición (R2) contenidas en la mezcla (M), está compuesto por grupos arileno opcionalmente sustituidos, cuyos extremos:

- tienen la misma dirección,
- son de sentido opuesto, y
- están en línea uno delante de otro

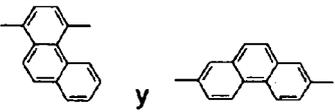
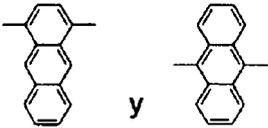
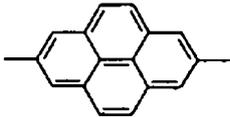
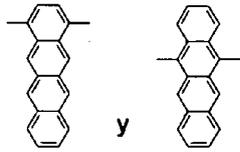
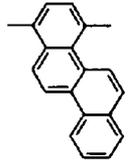
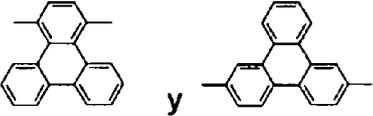
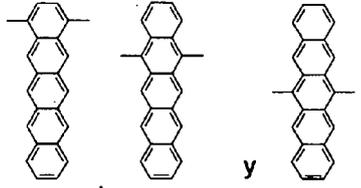
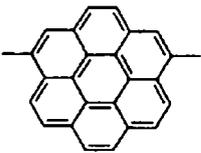
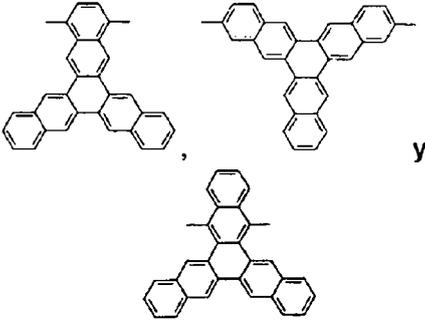
[unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a)].

Más precisamente, la mezcla (M) comprende entre el 0 y el 75% en moles, basado en el número total de moles de unidades de repetición (R2), de unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a), que están opcionalmente sustituidas con al menos un grupo sustituyente monovalente.

Ejemplos no limitativos de tales grupos arileno opcionalmente sustituidos incluyen:

1,4-fenileno (también denominado p-fenileno)	
1,4-naftileno	

ES 2 356 153 T3

5 1,4-fenantrileno y 2.7-fenantrileno	
10 1.4-antrileno y 9.10-antrileno	
15 2.7-pirenileno	
20 1.4-naftacenileno y 5.12-naftacenileno	
25 1.4-crisenileno	
35 1.4-trifenilileno y 2.7-trifenilileno	
40 1.4-pentacenileno, 5.14-pentacenileno y 6.13-pentacenileno	
45 1.6-coronenileno	
50 55 60 1.4-trinaftilenileno, 2.9-trinaftilenileno y 5.18-trinaftilenileno	

65 y cualquiera de estos grupos sustituido con al menos un grupo sustituyente monovalente, tal como se definió anteriormente, en particular con un grupo fenilcetona.

## ES 2 356 153 T3

Se prefieren los p-fenilenos opcionalmente sustituidos como unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a).

En términos generales, las unidades de arileno de formación de varillas rígidas, cuando están contenidas en un poliarileno, dan como resultado cadenas de polímeros lineales que presentan una rigidez extraordinaria. Por esta razón, tales poliarilenos se denominan comúnmente como “polímeros de varillas rígidas”. El poliarileno (P2), ya que contiene unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a), puede calificarse como poliarileno de varillas rígidas.

Un segundo conjunto de unidades de repetición (R2) contenidas en la mezcla (M), está compuesto por grupos arileno opcionalmente sustituidos, cuyos extremos:

- o bien tiene cada uno una dirección diferente, formando así juntos un ángulo entre 0 y 180°, siendo dicho ángulo posiblemente agudo u obtuso, o tienen la misma dirección y el mismo sentido,

- o bien tienen la misma dirección, son de sentido opuesto y son inconexos (es decir, no están en línea uno delante de otro) [denominadas de modo global a continuación en el presente documento como unidades de arileno de formación de pliegues (R2b)].

Más precisamente, la mezcla (M) comprende entre el 25 y el 100% en moles, basado en el número total de moles de unidades de repetición (R2), de unidades de arileno de formación de pliegues (R2b), que están opcionalmente sustituidas con al menos un grupo sustituyente monovalente.

Un primer subconjunto de posibles unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) está compuesto por grupos arileno opcionalmente sustituidos, cuyos extremos tienen una dirección diferente, que forman juntos un ángulo agudo [unidades de arileno de formación de pliegues (R2b-1)]. Ejemplos no limitativos de grupos arileno opcionalmente sustituidos cuyos extremos tienen una dirección diferente entre sí incluyen:

30

35	1,2-fenileno (u o-fenileno)	
40	1,2-, 2,3- y 1,7-naftilenos	
45	1,2-, 1,8-, 1,9-, 2,3-, 2,5- y 2,10-fenantrilenos	
55	1,2- y 1,7-antrilenos	

60

y cualquiera de estos grupos sustituido con al menos un grupo sustituyente monovalente, tal como se definió anteriormente, en particular con un grupo fenilcetona.

65

## ES 2 356 153 T3

Un segundo subconjunto de posibles unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) está compuesto por grupos arileno opcionalmente sustituidos, cuyos extremos tienen una dirección diferente, formando juntos un ángulo obtuso [unidades de formación de pliegues (R2b-2)]. Ejemplos no limitativos de grupos arileno opcionalmente sustituidos cuyos extremos tienen una dirección diferente entre sí incluyen:

5

10

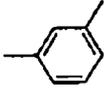
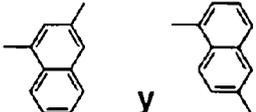
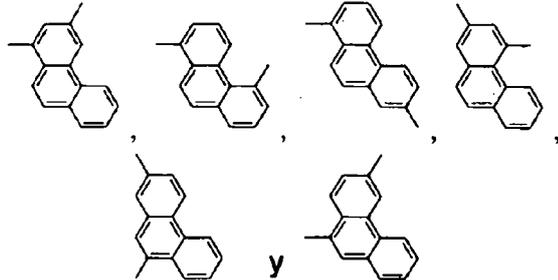
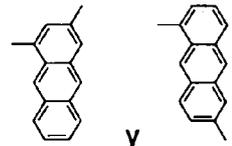
15

20

25

30

35

1,3-fenileno (o m-fenileno)	
1,3- y 1,6-naftilenos	
1,3-, 1,5-, 1,7-, 2,4-, 2,9- y 3,10-fenantrilenos	
1,3- y 1,6-antrilenos	

y cualquiera de estos grupos sustituido con al menos un grupo sustituyente monovalente, tal como se definió anteriormente, en particular con un grupo fenilcetona.

40

Un tercer subconjunto de posibles unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) está compuesto por grupos arileno opcionalmente sustituidos, cuyos extremos tienen la misma dirección y el mismo sentido [unidades de arileno de formación de pliegues (R2b-3)]. Ejemplos no limitativos de grupos arileno opcionalmente sustituidos cuyos extremos tienen la misma dirección y el mismo sentido incluyen:

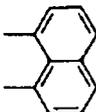
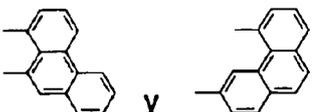
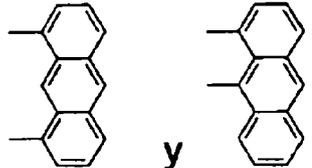
45

50

55

60

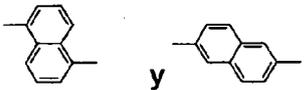
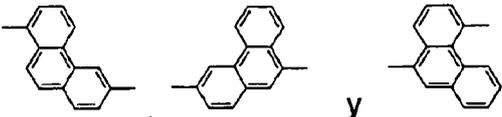
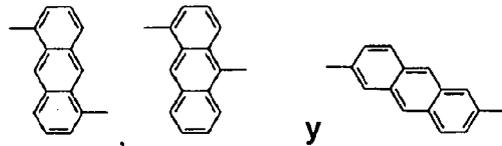
65

1,8-naftileno	
1,10- y 3,5-fenantrilenos	
1,8- y 1,9-antrilenos	

y cualquiera de estos grupos sustituido con al menos un grupo sustituyente monovalente, tal como se definió anteriormente, en particular con un grupo fenilcetona.

## ES 2 356 153 T3

Un cuarto subconjunto de posibles unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) está compuesto por grupos arileno opcionalmente sustituidos, cuyos extremos tienen la misma dirección, son de sentido opuesto y son inconexos [unidades de arileno de formación de pliegues (R2b-4)]. Ejemplos no limitativos de tales grupos arileno opcionalmente sustituidos incluyen:

1,5- y 2,6-naftilenos	
1,6-, 3,9- y 4,10-fenantrilenos	
1,5-, 1,10- y 2,6-antrilenos	

y cualquiera de estos grupos sustituido con al menos un grupo sustituyente monovalente, tal como se definió anteriormente, en particular con un grupo fenilcetona.

Preferiblemente, las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) se eligen de unidades de arileno de formación de pliegues (R2b-1), unidades de arileno de formación de pliegues (R2b-2) y unidades de arileno de formación de pliegues (R2b-4). Más preferiblemente, las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) se eligen de unidades de arileno de formación de pliegues (R2b-1) y unidades de arileno de formación de pliegues (R2b-2). Aún más preferiblemente, las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) se eligen de unidades de arileno de formación de pliegues (R2b-1). Incluso aún más preferiblemente, las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) son m-fenilenos opcionalmente sustituidos.

En términos generales, las unidades de arileno de formación de pliegues, cuando están contenidas en un poliarileno, dan como resultado cadenas de polímeros más o menos plegadas, que presentan una solubilidad y fusibilidad superior que las cadenas de polímeros lineales. El poliarileno (P2), ya que contiene unidades de arileno de formación de pliegues (R2b), también puede calificarse como "polímero plegado".

En la mezcla (M), el número de moles de las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b), basado en el número total de moles de las unidades de repetición (R2), es preferiblemente de al menos el 30%, más preferiblemente al menos el 35%, aún más preferiblemente al menos el 40% y lo más preferiblemente al menos el 45%. Por otra parte, en la mezcla (M), el número de moles de las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b), basado en el número total de moles de las unidades de repetición (R2), es preferiblemente de como máximo el 90%, más preferiblemente como máximo el 75%, aún más preferiblemente como máximo el 65% y lo preferiblemente como máximo el 55%.

Las unidades de repetición (R2) del poliarileno (P2) son preferiblemente una mezcla (M)=(M<sup>1φ</sup>) que consiste en:

- entre el 0 y el 75% en moles, basado en el número total de moles de unidades de repetición (R2), de unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a) elegidas de p-fenilenos opcionalmente sustituidos con al menos un grupo sustituyente monovalente, con

- entre el 25 y el 100% en moles, basado en el número total de moles de unidades de repetición (R2), de unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) elegidas de (i) m-fenilenos opcionalmente sustituidos con al menos un grupo sustituyente monovalente y (ii) mezclas de m-fenilenos con o-fenilenos, en las que tanto los m-fenilenos como los o-fenilenos están, independientemente entre sí, opcionalmente sustituidos con al menos un grupo sustituyente monovalente.

De manera preferible, esencialmente todas, si no todas, las unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a) de la mezcla (M)=(M<sup>1φ</sup>) son unidades de p-fenileno sustituidas con al menos un grupo sustituyente monovalente. De manera más preferible, esencialmente todas, si no todas, las unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a) de la mezcla (M)=(M<sup>1φ</sup>) son p-fenilenos sustituidos con al menos un grupo sustituyente monovalente elegido de hidrocarbiletonas [-C(=O)-R, en el que R es un grupo hidrocarbilo] e hidrocarbiloxi-hidrocarbiletonas [-C(=O)-R<sup>1</sup>-O-R<sup>2</sup>, en el que R<sup>1</sup> es un grupo hidroxycarbonado divalente y R<sup>2</sup> es un grupo hidrocarbilo], estando dichas hidrocarbiletonas e hidrocarbiloxi-hidrocarbiletonas en sí mismas no sustituidas o sustituidas con al menos un grupo sustituyente monovalente tal como los enumerados anteriormente. De manera aún más preferible, esencialmente todas, si no todas,

## ES 2 356 153 T3

las unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a) de la (M)=(M<sup>1φ</sup>) son p-fenilenos sustituidos con al menos un grupo sustituyente monovalente elegido de arilcetonas y ariloxiarilcetonas, estando dichas arilcetonas y ariloxiarilcetonas no sustituidas o sustituidas con al menos un grupo sustituyente monovalente tal como los enumerados anteriormente. De la manera más preferible, esencialmente todas, si no todas, las unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a) de la (M)=(M<sup>1φ</sup>) son p-fenilenos sustituidos con un grupo arilcetona, en particular con el grupo fenilcetona.

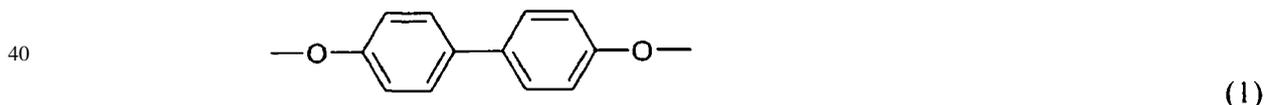
Esencialmente todas, si no todas, las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) de la mezcla (M)=(M<sup>1φ</sup>) son unidades de m-fenileno opcionalmente sustituidas con al menos un grupo sustituyente. De manera más preferible, esencialmente todas, si no todas, las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) de la mezcla (M)=(M<sup>1φ</sup>) son unidades de m-fenileno que están opcionalmente sustituidas con al menos un grupo sustituyente monovalente elegido de hidrocarbilocetonas [-C(=O)-R, en el que R es un grupo hidrocarbilo] e hidrocarbiloxiidrocarbilocetonas [-C(=O)-R<sup>1</sup>-O-R<sup>2</sup>, en el que R<sup>1</sup> es un grupo hidrocarbonado divalente y R<sup>2</sup> es un grupo hidrocarbilo], estando dichas hidrocarbilocetonas e hidrocarbiloxiidrocarbilocetonas en sí mismas no sustituidas o sustituidas con al menos un grupo sustituyente monovalente tal como los enumerados anteriormente. De manera aún más preferible, esencialmente todas, si no todas, las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) de la (M)=(M<sup>1φ</sup>) son unidades de m-fenileno no sustituido.

En la mezcla (M)=(M<sup>1φ</sup>), el número de moles de las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b), basado en el número total de moles de las unidades de repetición (R2), es preferiblemente de al menos el 30%, más preferiblemente al menos el 35%, aún más preferiblemente al menos el 40% y lo más preferiblemente al menos el 45%. Por otra parte, en la mezcla (M), el número de moles de las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b), basado en el número total de moles de las unidades de repetición (R2), es preferiblemente de como máximo el 90%, más preferiblemente como máximo el 75%, aún más preferiblemente como máximo el 65% y lo más preferiblemente como máximo el 55%.

Se obtuvieron buenos resultados cuando las unidades de repetición (R2) eran una mezcla (M)=(M<sup>1φ</sup>) que consistía en unidades de p-fenileno sustituidas con un grupo fenilcetona con unidades de m-fenileno no sustituido, en una razón molar de aproximadamente 50:50.

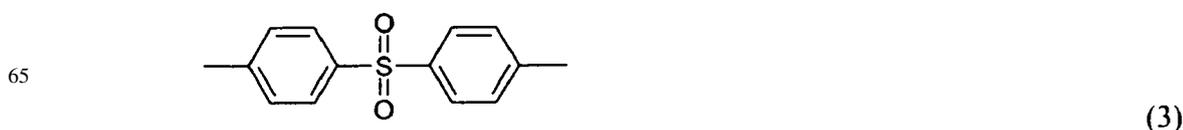
El poliarileno (P2) puede comprender además unidades de repetición (R2\*), diferentes de las unidades de repetición (R2).

Las unidades de repetición (R2\*) pueden contener o no al menos un grupo electroattractor divalente fuerte unido en cada uno de sus extremos a un grupo arileno. Ejemplos no limitativos de unidades de repetición (R2\*) libres de tal grupo electroattractor divalente fuerte son:



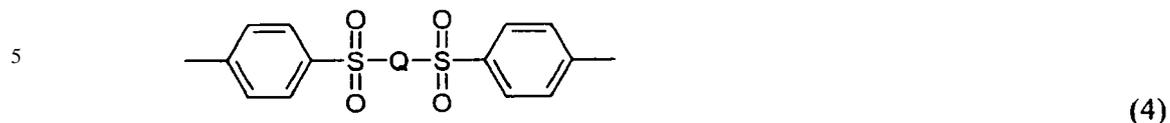
50 Las unidades de repetición (R2\*) contienen preferiblemente al menos un grupo electroattractor divalente fuerte unido en cada uno de sus extremos a un grupo arileno, en particular un grupo p-fenileno. El grupo electroattractor divalente se elige preferiblemente del grupo sulfona [-S(=O)<sub>2</sub>-], el grupo carbonilo [-C(=O)-], el grupo vinileno [-CH=CH-], el grupo sulfóxido [-S(=O)-], el grupo azo [-N=N-], grupos fluorocarbonados saturados como -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, grupos óxido de fosfina orgánicos [-P(=O)(=R<sub>n</sub>)-], en el que R<sub>n</sub> es un grupo hidrocarbilo] y el grupo etilideno [-C(=CA<sub>2</sub>)-], en el que A puede ser hidrógeno o halógeno]. Más preferiblemente, el grupo electroattractor divalente se elige del grupo sulfona y el grupo carbonilo. Aún más preferiblemente, las unidades de repetición (R2\*) se eligen de:

60 (i) unidades de repetición de fórmula:

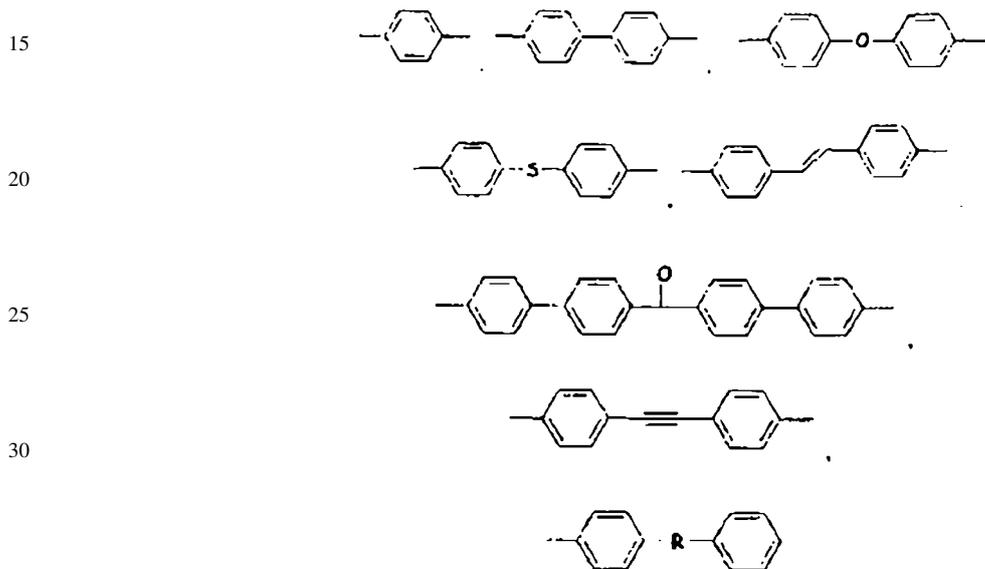


ES 2 356 153 T3

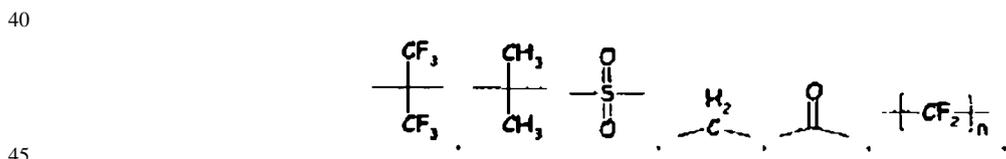
(ii) unidades de repetición de fórmula:



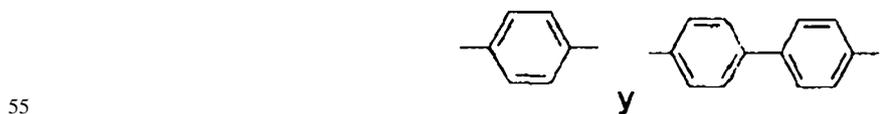
10 en la que Q es un grupo elegido de:



siendo R:



50  $-(CH_2)_n-$ , siendo n un número entero desde 1 hasta 6 y siendo n' un número entero desde 2 hasta 6, eligiéndose Q preferiblemente de:

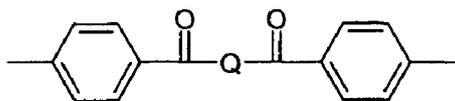


(iii) unidades de repetición de fórmula:



## ES 2 356 153 T3

(iv) unidades de repetición de fórmula:



(6)

con Q como se definió anteriormente para las unidades de repetición (ii).

10 Preferiblemente más del 75% en peso y más preferiblemente más del 90% en peso de las unidades de repetición del poliarileno (P2) son unidades de repetición (R2). De manera aún más preferible, esencialmente todas, si no todas, las unidades de repetición del poliarileno (P2) son unidades de repetición (R2).

15 Se obtuvieron excelentes resultados cuando el poliarileno (P2) era un copolímero de polifenileno de varillas rígidas plegado, cuyas unidades de repetición esencialmente todas, si no todas, consistían en una mezcla de p-fenileno sustituido con un grupo fenilcetona con m-fenileno no sustituido en una razón molar p-fenileno:m-fenileno de desde 10:90 hasta 70:30, preferiblemente de desde 25:75 hasta 65:35, más preferiblemente de desde 35:65 hasta 60:40, aún más preferiblemente de desde 45:55 hasta 55:45 y lo más preferiblemente de aproximadamente 50:50. Un copolímero de polifenileno de varillas rígidas plegado de este tipo está comercialmente disponible de Solvay Advanced Polymers, L.L.C. como polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-250.

25 El poliarileno (P2) tiene habitualmente un peso molecular promedio en número mayor que 1000, preferiblemente mayor que 5000, más preferiblemente mayor que aproximadamente 10000 y aún más preferiblemente mayor que 15000. Por otra parte, el peso molecular promedio en número del poliarileno (P2) está habitualmente por debajo de 100000 y preferiblemente por debajo de 70000. En una determinada realización, el peso molecular promedio en número del poliarileno (P2) está por encima de 35000. En otra realización, es de como máximo 35000; en esta realización, a menudo es de como máximo 25000 y a veces de como máximo 20000. El peso molecular promedio en número de un poliarileno, en particular el del poliarileno (P2); se determina ventajosamente: (1) midiendo un peso molecular promedio en número "relativo" del poliarileno mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) usando patrones de calibración de poliestireno, entonces (2) dividiendo el peso molecular promedio en número "relativo" así medido entre un factor de 2. Se procede de esta manera porque el experto en la técnica que sea un especialista de poliarilenos sabe que su peso molecular promedio en número "relativo", medido mediante CPG, están generalmente desviados en un factor de aproximadamente 2 veces; ya se ha tenido en cuenta este factor de corrección en todos los límites inferiores y superiores de peso molecular citados anteriormente.

35 El poliarileno (P2) puede ser amorfo (es decir, no tiene ningún punto de fusión) o semicristalino (es decir, tiene un punto de fusión). Preferiblemente es amorfo.

40 El poliarileno (P2) tiene una temperatura de transición vítrea de ventajosamente por encima de 50°C, preferiblemente por encima de 120°C y más preferiblemente por encima de 150°C.

45 El poliarileno (P2) puede prepararse mediante cualquier método. Métodos bien conocidos en la técnica para preparar el poliarileno (P2) se describen particularmente en las patentes estadounidenses n<sup>os</sup> 5.227.457, 5.539.048, 5.565.543, 5.646.231, 5.654.392, 5.659.005, 5.668.245, 5.670.564, 5.721.335, 5.756.581, 5.760.131, 5.824.744, 5.827.927, 5.869.592, 5.886.130 y 6.087.467. Un método adecuado para preparar el poliarileno (P2) comprende polimerizar, preferiblemente mediante acoplamiento reductor, (i) al menos un compuesto molecular de dihaloarileno que consiste en un grupo arileno de formación de varillas rígidas opcionalmente sustituido, que se une en cada uno de sus dos extremos a un átomo de halógeno, tal como cloro, bromo y yodo, con (ii) al menos un compuesto molecular de dihaloarileno que consiste en un grupo arileno de formación de pliegues opcionalmente sustituido, que se une en cada uno de sus dos extremos a un átomo de halógeno, tal como cloro, bromo, yodo y flúor. La eliminación de los átomos de halógeno de los compuestos moleculares de dihaloarileno da como resultado la formación de grupos arileno de formación de varillas rígidos opcionalmente sustituidos y de formación de pliegues opcionalmente sustituidos.

55 De este modo, por ejemplo:

60 - la eliminación de ambos átomos de cloro de una molécula de p-diclorobenceno, p-diclorobifenilo o sus homólogos de fórmula general Cl-(φ)<sub>N</sub>-Cl, siendo N un número entero desde 3 hasta 10, da como resultado la formación de respectivamente 1, 2 o N unidades de p-fenileno adyacentes (unidades de arileno de formación de varillas rígidas); por tanto, p-diclorobenceno, p-diclorobifenilo y sus homólogos de fórmula general Cl-(φ)<sub>N</sub>-Cl, N tal como se definió anteriormente, pueden polimerizarse, de modo que se formen unidades de p-fenileno;

65 - puede polimerizarse 2,5-diclorobenzofenona (p-diclorobenzofenona), de modo que se formen unidades de 1,4-(benzoilfenileno) (también unidades de arileno de formación de varillas rígidas);

- puede polimerizarse m-diclorobenceno, de modo que se formen unidades de m-fenileno (unidades de arileno de formación de pliegues).

## ES 2 356 153 T3

La combinación (B) puede comprender uno y sólo un poliarileno (P2). Alternativamente, esto puede comprender dos, tres o incluso más de tres poliarilenos (P2).

5 En la combinación (B), el poliarileno (P2) puede estar en cualquier forma. Generalmente, el poliarileno (P2) está en una forma distinta de fibras.

Preferiblemente, el poliarileno (P2) está en al menos una de las siguientes formas:

10 - poliarileno (P2) solubilizado en una fase que comprende poliimida aromática (P1), posiblemente la fase matriz de la combinación (B);

- poliarileno (P2) que forma una fase de dispersión, posiblemente la fase matriz de la combinación (B), comprendiendo dicha fase de dispersión, dispersada en la misma, poliimida aromática (P1) en estado solubilizado;

15 y, posiblemente además, en una o más de las siguientes formas:

- nódulos de poliarileno (P2) dispersado en una fase que comprende poliimida aromática (P1), posiblemente la fase matriz de la combinación (B);

20 - poliarileno (P2) que forma una fase de dispersión, posiblemente la fase matriz de la combinación (B), comprendiendo dicha fase de dispersión, dispersada en la misma, nódulos de poliimida aromática (P1).

Muy preferiblemente, el poliarileno (P2) está en forma de:

25 - poliarileno (P2) solubilizado en una fase que comprende poliimida aromática (P1), posiblemente la fase matriz de la combinación (B);

y, posiblemente además, en forma de:

30 - nódulos de poliarileno (P2) dispersados en una fase que comprende poliimida aromática (P1), posiblemente la fase matriz de la combinación (B);

en la que:

35 - determinados nódulos de poliarileno (P2) pueden estar libres de poliimida aromática (P1), y

40 - otros determinados nódulos de poliarileno (P2) pueden formar por sí mismos una fase de dispersión, distinta de la fase matriz, que comprende, dispersada en la misma, poliimida aromática (P1) en estado solubilizado y/o en forma de subnódulos.

### *Componentes opcionales de la combinación (B)*

45 La combinación (B) puede contener además una variedad de otros polímeros, aditivos, cargas, denominados colectivamente componentes. Los componentes convencionales de composiciones de poliimida aromática y poliarileno incluyen agentes de refuerzo fibrosos, cargas particuladas y agentes de nucleación tales como talco y sílice, promotores de la adhesión, compatibilizadores, agentes de curado, lubricantes, partículas metálicas, agentes de desmoldeo, pigmentos orgánicos y/o inorgánicos como  $\text{TiO}_2$  y negro de carbón, colorantes, retardadores de llama, agentes de supresión de humo, estabilizantes térmicos, antioxidantes, absorbedores de UV, agentes de tenacidad tales como cau-  
50 chos, plastificantes, agentes antiestáticos, agentes reductores de la viscosidad en estado fundido tales como polímeros cristalinos líquidos.

55 En general, el peso de dichos componentes opcionales, basado en el peso total de la combinación (B), está ventajosamente por debajo del 75%, preferiblemente por debajo del 50%, más preferiblemente por debajo del 25% y aún más preferiblemente por debajo del 10%. Se obtuvieron excelentes resultados cuando la combinación (B) estaba esencialmente libre, o incluso estuvo completamente libre, de dichos componentes opcionales.

60 En una realización particular, la combinación (B) puede contener además un agente de refuerzo fibroso, especialmente un agente de refuerzo fibroso inorgánico tal como fibra de vidrio y fibra de carbono. Por tanto, en dicha realización particular, la combinación (B) comprende desde el 10 hasta el 50% en peso, en particular desde el 20 hasta el 30% en peso, de un agente de refuerzo (todos los porcentajes basados en el peso total de la combinación); un ejemplo de una combinación de este tipo es una, compuesta por el 35% en peso de un copolímero de polifenileno de varillas rígidas plegado, el 35% en peso de un homopolímero de polieterimida aromática y el 30% en peso de fibra de  
65 vidrio.

## ES 2 356 153 T3

### *La preparación de la combinación inventada*

La combinación (B) puede prepararse mediante cualquier método.

5 Un aspecto de la presente invención se refiere a un método para preparar la combinación (B) tal como se describió anteriormente que comprende mezclar en estado fundido al menos una poliimida aromática (P1) con al menos un poliarileno (P2).

10 El mezclado en estado fundido de la poliimida aromática (P1) con el poliarileno (P2) puede lograrse mediante cualquier medio apropiado. El mezclado en estado fundido se realiza ventajosamente con un cizallamiento suficientemente alto, de modo que se logre un alto grado de mezclado de ambos polímeros en la combinación (B) (“mezclado por cizallamiento”). El mezclado en estado fundido puede lograrse particularmente de una manera deseable extruyendo la poliimida aromática (P1) con el poliarileno (P2), de modo que se obtienen hebras de la combinación (B). Muy preferiblemente, las hebras así obtenidas entonces se muelen para dar gránulos.

15 El método inventado preferiblemente comprende además la etapa de mezclar en seco la poliimida aromática (P1) con el poliarileno (P2), tanto preferiblemente en polvo como en forma granulada, antes de la etapa de mezclado en estado fundido.

### 20 *Usos finales de la combinación inventada*

Tal como se mencionó anteriormente, otro aspecto de la presente invención se refiere a un artículo conformado o una parte de un artículo conformado que comprende la combinación (B) tal como se describió anteriormente.

25 Ejemplos no limitativos de artículos conformados o parte de artículos conformados según la presente invención incluyen:

#### *- Películas*

30 Pueden usarse muchos métodos diferentes para formar películas. Pueden usarse procedimientos o bien continuos o bien discontinuos.

35 Pueden formarse películas a partir de una disolución. Generalmente la disolución comprende un líquido orgánico (disolvente), que disuelve ventajosamente la poliimida aromática (P1) y el poliarileno (P2).

También pueden formarse películas a partir de la masa fundida de la combinación (B). Pueden extraerse películas a través de una hendidura. Pueden formarse películas mediante extrusión por soplado.

40 Las películas también pueden procesarse mediante estiramiento y/o recocido. Pueden producirse películas especiales tales como bicapas, materiales laminados, películas porosas, películas texturizadas mediante técnicas conocidas en la técnica.

45 Las películas que comprenden la combinación (B) pueden orientarse mediante estiramiento. El estiramiento a lo largo de una dimensión dará como resultado una orientación uniaxial. El estiramiento en dos dimensiones dará una orientación biaxial. Puede ayudarse al estiramiento mediante calentamiento cerca de la temperatura de transición vítrea. También puede ayudarse al estiramiento mediante plastificantes. También pueden usarse procedimientos más complejos tales como aplicar ciclos alternos de estiramiento y recocido, con las combinaciones de la presente invención.

50

#### *- Fibras*

55 Pueden formarse las fibras que comprenden la combinación (B) mediante técnicas conocidas. Pueden formarse particularmente a partir de una disolución o de la masa fundida de la combinación (B).

#### *- Recubrimientos*

60 En contraste con las películas que generalmente no están recubiertas, los recubrimientos habitualmente se recubren sobre un sustrato. La expresión “recubierto sobre un sustrato” debe entenderse en su sentido común, es decir, que el recubrimiento forma una cubierta sobre la superficie de un sustrato, sin incluir de esta manera ninguna limitación en cuanto al procedimiento utilizado para lograr el recubrimiento. La superficie del sustrato puede estar parcial o completamente recubierta por el recubrimiento.

65

El espesor del recubrimiento habitualmente es de al menos 1  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de al menos 5  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de al menos 10  $\mu\text{m}$  y aún más preferiblemente de al menos 20  $\mu\text{m}$ . Además, el espesor del recubrimiento habitualmente es de como máximo 10000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de como máximo 1000  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de

## ES 2 356 153 T3

como máximo 500  $\mu\text{m}$ . En determinadas realizaciones, el espesor del recubrimiento puede ser de no más de 200  $\mu\text{m}$  e incluso no más de 100  $\mu\text{m}$ .

5 Los recubrimientos pueden formarse mediante técnicas conocidas, incluyendo pero sin limitarse a, recubrimiento en polvo, películas preformadas por laminación, recubrimiento a partir de una disolución o a partir de la masa fundida.

Un aspecto de la presente invención es un artículo que comprende un sustrato, sobre el que se recubre el recubrimiento tal como se describió anteriormente.

10 Un aspecto particular de la presente invención de interés técnico particularmente alto se refiere al uso del recubrimiento tal como se describió anteriormente, para un aislamiento ablativo. De acuerdo con esto, se recubre el recubrimiento sobre un sustrato tal como un metal y se somete el recubrimiento a un agente agresivo que destruye parcial o completamente el recubrimiento; entonces se usa el recubrimiento como una capa "sacrificada", para proteger el sustrato contra el agente agresivo. Un primer tipo de agente agresivo es un cuerpo que se encuentra en movimiento  
15 relativo con respecto al recubrimiento y se frota contra éste; el cuerpo habitualmente es más abrasivo que el propio recubrimiento. Otro tipo de agente agresivo se encuentra en las llamas, que pueden originarse de fuegos no controlados o controlados, en particular a partir de la combustión deliberada de combustibles. Incluso otro tipo de agente agresivo se elige a partir de compuestos químicos. También se abarcan las combinaciones de estos diferentes tipos de agentes agresivos.

### 20 - Membranas

Puede fabricarse la combinación (B) en membranas útiles para separaciones de gases, líquidos y sólidos mezclados.

### 25 - Otros artículos conformados o partes de artículos conformados

También puede fabricarse la combinación (B) en láminas, y diversos artículos conformados y partes de artículos conformados tridimensionales.

Pueden usarse diversas técnicas de moldeo para formar artículos conformados a partir de la combinación (B):

### 30 - Técnicas de moldeo

Pueden moldearse polvos, gránulos, perlas, escamas, material rectificado u otras formas de combinación (B), con o sin líquidos u otros aditivos, premezclados o alimentados por separado. En realizaciones particulares, la combinación (B) puede moldearse mediante compresión. Las condiciones exactas pueden determinarse mediante moldeo por ensayo y error de pequeñas muestras. Pueden estimarse límites de temperatura superiores a partir de un análisis térmico tal como el análisis termogravimétrico. Pueden estimarse límites de temperatura inferiores a partir de la T<sub>g</sub> medida por ejemplo mediante un análisis térmico mecánico dinámico (DMTA), calorimetría diferencial de barrido (DSC). La combinación (B) puede moldearse por inyección. También es deseable que la combinación (B) pueda fundirse nuevamente varias veces sin degradación, de modo que pueda usarse una nueva molienda a partir de procedimientos de moldeo. Un experto en la técnica reconocerá que otros factores también influyen en la capacidad de moldeo por inyección incluyendo las propiedades de relajación de la tensión del material y la dependencia de la temperatura de la viscosidad del fundido.

### 50 - Técnicas de extrusión

La combinación (B) también se puede extrudirse. Ejemplos no limitativos incluyen formas en ángulo, canal, barra hexagonal, barra hueca, perfil doble T, tira de unión, tubos, tubo rectangular, varilla, lámina, placa, barra cuadrada, tubo cuadrado, sección en T, tubos de paredes delgadas, microtubos, hebras, hebras rectangulares u otras formas según se requiera para una aplicación particular. Relacionada con la extrusión, está la pultrusión, en la que se añade de manera continua un refuerzo de fibra, tal como fibra de vidrio o de carbono, a un matriz de combinación (B) extruida en estado fundido; resultarán materiales compuestos con una resistencia a la compresión y módulos excepcionales.

### 60 - Termoformación

Puede cortarse, estamparse, soldarse o formarse de manera térmica mercancía en chapa. Por ejemplo, pueden fabricarse tarjetas de circuito impreso a partir de láminas o películas gruesas mediante un procedimiento en el que se deposita cobre en uno o ambos lados, se crea un mediante métodos fotolitográficos convencionales, se graba, luego se perforan orificios y se laminan juntas varias de tales láminas para formar una tarjeta terminada. También pueden termoformarse la lámina y la película para dar cualquier variedad de alojamientos, cabinas, recipientes, cubiertas, bastidores, placas, paneles, tapas de protección, campanas.

**Los méritos inesperados de la invención**

A pesar de discrepancias sustanciales en su estructura molecular, el poliarileno (P2) y la poliiimida aromática (P1) contenidos en la combinación (B) presentan una buena compatibilidad entre sí, mejorada sustancialmente en comparación con las combinaciones de poliiimida aromática-poliarileno de la técnica anterior; en general son al menos parcialmente miscibles entre sí, formando entonces la parte miscible de ambos polímeros una sola fase [estando (P2) disuelto en (P1) o lo contrario, dependiendo de las cantidades relativas de ambos polímeros].

También sorprendentemente, la combinación (B) presenta un excelente equilibrio de propiedades, que incluyen:

- una resistencia muy alta, superior que la de las poliiimidias aromáticas puras de la técnica anterior;
- una rigidez muy alta, superior que la de las poliiimidias aromáticas puras de la técnica anterior;

- una alta resistencia al fuego, superior que la de las poliiimidias aromáticas puras y combinaciones de poliiimida aromática-poliarileno de la técnica anterior, lo que particularmente da como resultado una tasa de liberación de calor reducida y/o una generación de humo reducida;

- buenas propiedades de elongación, mejoradas con respecto a las de las combinaciones de poliiimida aromática-poliarileno de la técnica anterior;

- una alta resistencia al impacto, tal como se caracteriza mediante una prueba de IZOD con muesca convencional (ASTM D-256) y una prueba DYNAT-UP® convencional (ASTM-D3763), superior que la de las combinaciones de poliiimida aromática-poliarileno de la técnica anterior, que se aproxima a o incluso supera en determinados aspectos la de las poliiimidias aromáticas puras; y

- una buena procesabilidad en estado fundido, mejorada sustancialmente en comparación con la de las combinaciones de poliiimida aromática-poliarileno de la técnica anterior.

Diversas modificaciones de las realizaciones descritas en el presente documento resultarán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica, y los principios genéricos definidos en el presente documento pueden aplicarse a otras realizaciones sin salir del alcance de las reivindicaciones adjuntas; de este modo, esta invención tampoco pretende estar limitada por todas las realizaciones mostradas.

**Ejemplos**

La presente invención se describe en mayor detalle a continuación haciendo referencia a los ejemplos; sin embargo, la presente invención no se limita a estos ejemplos. Los polímeros que se usaron son:

- un homopolímero polieterimida ULTEM® 1000, comercialmente disponible de General Electric,
- un copolímero de polifenileno cuyas unidades de repetición, esencialmente todas, si no todas, consistían en una mezcla de p-fenileno sustituido con un grupo fenilcetona con m-fenileno no sustituido en una razón molar de p-fenileno:m-fenileno de aproximadamente 85:15, comercialmente disponible de Solvay Advanced Polymers, L.L.C. como polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-120, y
- un copolímero de polifenileno cuyas unidades de repetición, esencialmente todas, si no todas, consistían en una mezcla de p-fenileno sustituido con un grupo fenilcetona con m-fenileno no sustituido en una razón molar de p-fenileno:m-fenileno de aproximadamente 50:50, comercialmente disponible de Solvay Advanced Polymers, L.L.C. como polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-250.

Las combinaciones según la presente invención [(E1) y (E2)], las combinaciones comparativas [(CE1) y (CE2)], así como el control de polieterimida pura [(CE0)], se combinaron en una extrusora de toma constante co-rotatoria de doble husillo de 25 mm de Berstorff. En el caso del control de polieterimida (CE0), la etapa de combinación fue convertir la resina de polvo a gránulos y conferir el mismo historial térmico experimentado por las combinaciones en el polímero base.

Primer conjunto de resultados experimentales

*Temperaturas de transición vítrea*

Se midieron las temperaturas de transición vítrea de las combinaciones y del control mediante calorimetría diferencial de barrido. Se sometieron las muestras al siguiente ciclo de calentamiento/enfriamiento: en primer lugar calentar desde temperatura ambiente (20°C) hasta 250°C a una velocidad de 10°C/min., seguido de enfriamiento desde 250°C

## ES 2 356 153 T3

hasta temperatura ambiente a una velocidad de 20°C/min., seguido de en segundo lugar el calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 250°C a una velocidad de 10°C/min. Las temperaturas de transición vítrea se midieron durante el 2º calentamiento. Se determinó cada temperatura de transición vítrea mediante un determinado procedimiento de construcción en la curva de flujo térmico: se construyó una primera línea tangente en la curva por encima de la región de transición; también se construyó una segunda línea tangente en la curva por debajo de la región de transición; la temperatura en la mitad de la curva entre las dos líneas tangentes, o ½ delta Cp, era la temperatura de transición vítrea.

TABLA 1

*Temperaturas de transición vítrea*

	(CE0)	(CE1)	(E1)	(CE2)	(E2)
Polieterimida ULTEM® 1000	100	90	<b>90</b>	80	<b>80</b>
Polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-120 (partes en peso)	0	10	<b>0</b>	20	<b>0</b>
Polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-250 (partes en peso)	0	0	<b>10</b>	0	<b>20</b>
1ª temperatura de transición vítrea (°C)	Ninguna	159,1	<b>n.d.</b>	158,8	<b>184,6</b>
2ª temperatura de transición vítrea (°C)	216,7	215,2	<b>211,4</b>	214,0	<b>209,2</b>

Además, también se midieron las transiciones vítreas de polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-120 y polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-250 como 158,2 y 170,2°C, respectivamente. Los cambios significativos en la temperatura de transición vítrea (Tg) de los componentes de la combinación polieterimida-polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-250 (E2) (+14,4°C) indicaban que había miscibilidad parcial entre estos dos polímeros. Éste era un comportamiento inesperado, lo que era muy interesante y útil en términos de permitir que combinaciones con buena compatibilidad y morfología de fase estable. Basándose en la regla de Fox del promediado de Tg, se estimó que la fase rica en polieterimida contenía aproximadamente un 15% de polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-250, lo que explicaba por qué la combinación (E1) mostraba sólo una transición vítrea y que no se detectó ninguna Tg de polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-250 (“n.d.” para “no detectable”); ésta demostró ser una combinación completamente miscible.

Segundo conjunto de resultados experimentales

*Propiedades mecánicas*

Se llevaron a cabo pruebas de propiedades mecánicas mediante los métodos ASTM indicados usando muestras según ASTM de 3,2 mm de espesor. En la tabla 2 a continuación se presentan los resultados que se obtuvieron.

TABLA 2

*Propiedades mecánicas*

	Método ASTM	(CE0)	(CE1)	(E1)	(CE2)	(E2)
Polieterimida ULTEM® 1000		100	90	<b>90</b>	80	<b>80</b>
Polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-120 (partes en peso)		0	10	<b>0</b>	20	<b>0</b>
Polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-250 (partes por peso)		0	0	<b>10</b>	0	<b>20</b>
<b><u>Resistencia y rigidez.</u></b>						

## ES 2 356 153 T3

Resistencia a la tracción (MPa)	D-638	115,14	120,66	<b>119,97</b>	132,38	<b>128,24</b>
Resistencia a la flexión (MPa)	D-790	149,62	159,96	<b>155,82</b>	173,75	<b>168,23</b>
Módulo de tracción (MPa)	D-638	3213	3613	<b>3461</b>	4020	<b>3709</b>
Módulo de flexión (MPa)	D-790	3509	3834	<b>3661</b>	4227	<b>3985</b>
<b><u>Propiedades de elongación</u></b>						
Elongación de tracción a la producción (%)	D-638	7,2	6,4	<b>6,7</b>	5,8	<b>6,5</b>
Elongación de tracción a la rotura (%)	D-638	61	30	<b>40</b>	14	<b>23</b>
<b><u>Propiedades de impacto</u></b>						
Izod con muesca por 10 (J/cm)	D-256	3,7	3,4	<b>4,5</b>	4,4	<b>4,6</b>
Prueba Dynatup® de impacto de penetración – Energía total absorbida (J)	D-3763	98	28	<b>31</b>	19	<b>56</b>
<b><u>Propiedades de impacto</u></b>						
Prueba Dynatup® de impacto de penetración – Carga máxima (N)	D-3763	9252	5471	<b>6183</b>	4493	<b>8763</b>

Las combinaciones (E1) y (E2) (según la invención) presentaban un excelente equilibrio de propiedades, que incluían:

- una resistencia muy alta, superior que la de la polieterimida pura de la técnica anterior (CE0);

- una rigidez muy alta, superior que la de la polieterimida pura de la técnica anterior (CE0);

- buenas propiedades de elongación, mejoradas en comparación con las combinaciones basadas en PRIMOSPIRE™ PR-120 comparativas correspondientes (CE1) y (CE2), tal como se refleja mediante las propiedades de elongación por tracción; con respecto a esto, (E1) dio los mejores resultados;

- un IZOD con muesca, superior que el de las combinaciones comparativas (CE1) y (CE2) e incluso supera el de la poliimida aromática pura (CE0);

- buenos resultados de la prueba Dynatup® de impacto de penetración, mejorados en comparación con las combinaciones basadas en PRIMOSPIRE™ PR-120 comparativas correspondientes (CE1) y (CE2); con respecto a esto, (E2) dio los mejores resultados, que se aproximaban a aquellos obtenidos con la polieterimida pura (CE0).

Tercer conjunto de resultados experimentales

### *Propiedades relacionadas con la resistencia al fuego*

Se sometió a prueba la resistencia al fuego del control de polieterimida pura (CE0) y las combinaciones que incluían un 10% en peso de polifenileno, es decir, una combinación comparativa (CE1) y la combinación (E1) según la invención, usando el método calorimetría de cono (ASTM E-1354).

Los resultados se muestran en la tabla 3.

## ES 2 356 153 T3

TABLA 3

*Propiedades relativas a la resistencia al fuego*

5		Método ASTM	(CE0)	(CE1)	(E1)
	Polieterimida ULTEM® 1000		100	90	<b>90</b>
10	Polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-120 (partes en peso)		0	10	<b>0</b>
	Polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-250 (partes en peso)		0	0	<b>10</b>
15	<b><u>Calorimetría de cono</u></b>	E-1354			
	Tasa de liberación calor máxima (kW/m <sup>2</sup> )	D-638	255	205	<b>188</b>
20	Tasa de liberación de calor promedio durante los primeros 5 minutos (300 segundos) de la combustión de muestra HRR <sub>{300s}</sub> (kW/m <sup>2</sup> )	D-638	161	151	<b>138</b>
25	Humo total generado a partir de una muestra antes de y durante la combustión con llama S <sub>A</sub> (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	D-790	956	751	<b>711</b>

30 De manera inesperada, la combinación (E1) presentó una resistencia al fuego superior no sólo que la de la polie-  
 35 terimida pura (CE0), sino también que la de la combinación basada en PRIMOSPIRE™ PR-120 comparativa (CE1).  
 40 En particular, dicha combinación (E1) presentó una liberación de calor inferior y generó un volumen inferior de humo  
 45 durante la combustión con llama.

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Combinación (B) que comprende:

- al menos una poliiimida aromática (P1), y

- al menos un poliarileno (P2), más del 50% en peso de las unidades de repetición del mismo son grupos arileno opcionalmente sustituidos [unidades de repetición (R2)], estando cada una de dichas unidades de repetición (R2) unida por cada uno de sus dos extremos a otros dos grupos arileno opcionalmente sustituidos mediante un enlace C-C directo, y siendo dichas unidades de repetición (R2) una mezcla (M) que consiste en:

- entre el 0 y el 75% en moles, basado en el número total de moles de unidades de repetición (R2), de unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a), opcionalmente sustituidas con al menos un grupo sustituyente monovalente, con
- entre el 25 y el 100% en moles, basado en el número total de moles de unidades de repetición (R2), de unidades de arileno de formación de pliegues (R2b), opcionalmente sustituidas con al menos un grupo sustituyente monovalente.

2. Combinación según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el peso del poliarileno (P2), basado en el peso combinado de la poliiimida aromática (P1) y el poliarileno (P2), es de al menos el 5% y de como máximo el 30%.

3. Combinación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el peso combinado de la poliiimida aromática (P1) y el poliarileno (P2), basado en el peso total de la combinación (B), está por encima del 95%.

4. Combinación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque esencialmente todas las unidades de repetición del poliarileno (P2) son unidades de repetición (R2), siendo dichas unidades de repetición (R2) una mezcla (M) que consiste en:

- entre el 0 y el 75% en moles, basado en el número total de moles de unidades de repetición (R2), de unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a) elegidas de p-fenilenos opcionalmente sustituidos con al menos un grupo sustituyente monovalente, con

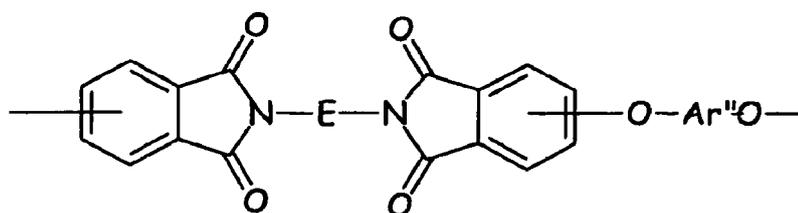
- entre el 25 y el 100% en moles, basado en el número total de moles de unidades de repetición (R2), de unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) elegidas de (i) m-fenilenos opcionalmente sustituidos con al menos un grupo sustituyente monovalente y (ii) mezclas de m-fenilenos con o-fenilenos, en las que tanto los m-fenilenos como los o-fenilenos están, independientemente entre sí, opcionalmente sustituidos con al menos un grupo sustituyente monovalente.

5. Combinación según la reivindicación 4, **caracterizada** porque las unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a) de la mezcla (M) son p-fenilenos sustituidos con un grupo fenilcetona y las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) de la mezcla (M) son m-fenilenos no sustituidos.

6. Combinación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque, en la mezcla (M), el número de moles de las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b), basado en el número total de moles de las unidades de repetición (R2), es de al menos el 40% y de como máximo el 65%.

7. Combinación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la poliiimida aromática (P1) es una polieterimida aromática.

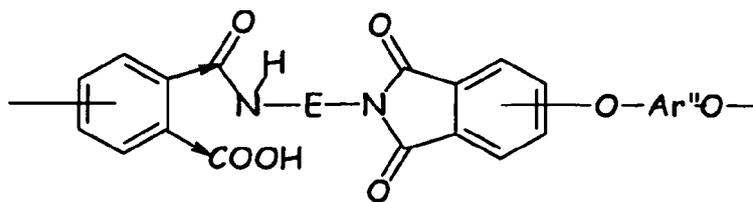
8. Combinación según la reivindicación 7, **caracterizada** porque esencialmente todas las unidades de repetición de la poliiimida aromática (P1) son unidades de repetición (R1), eligiéndose dichas unidades de repetición (R1) de unidades de repetición (R1c-4):



(XXXIII)

tal cual, y/o sus formas de ácidoámico:

5

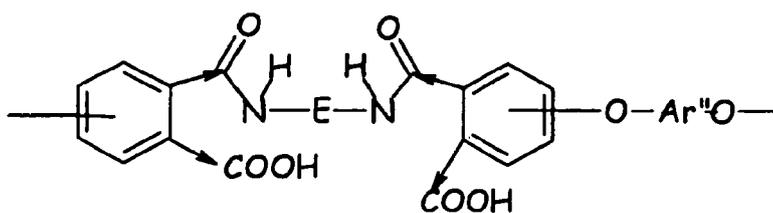


10

(XXXIV)

y/o

15



20

(XXXV)

25 en las que:

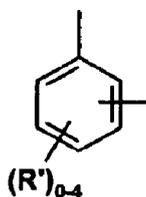
- la  $\rightarrow$  denota isomerismo de modo que en cualquier unidad de repetición de los grupos a los que apuntan las flechas pueden existir tal como se muestran o en una posición intercambiada;

30

- E se elige de:

(E-i)

35



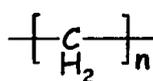
40

siendo los R', independientemente entre sí, radicales alquilo que comprenden desde 1 hasta 6 átomos de carbono, arilos o halógenos;

45

(E-ii)

50

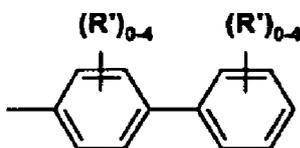


con n = número entero desde 1 hasta 6;

55

(E-iii)

60



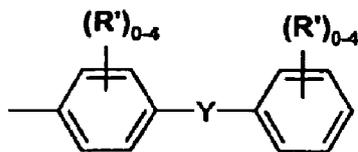
65

siendo los R', independientemente entre sí, radicales alquilo que comprenden desde 1 hasta 6 átomos de carbono, arilos o halógenos;

ES 2 356 153 T3

(E-iv)

5



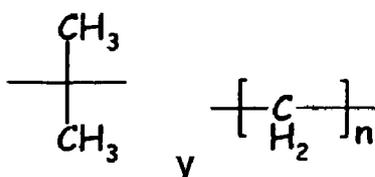
10

siendo los R', independientemente entre sí, radicales alquilo que comprenden desde 1 hasta 6 átomos de carbono, arilos o halógenos; y eligiéndose Y de:

15

(Y-i) alquilenos de 1 a 6 átomos de carbono, en particular:

20



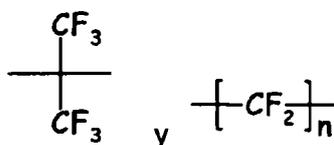
25

con n = número entero desde 1 hasta 6;

30

(Y-ii) perfluoroalquilenos de 1 a 6 átomos de carbono, en particular:

35



40

con n = número entero desde 1 hasta 6;

(Y-iii) cicloalquilenos de 4 a 8 átomos de carbono;

45

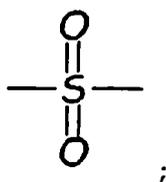
(Y-iv) alquilidenos de 1 a 6 átomos de carbono;

(Y-v) cicloalquilidenos de 4 a 8 átomos de carbono;

50

(Y-vi)

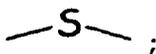
55



60

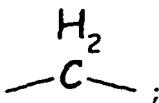
(Y-vii)

65



(Y-viii)

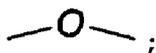
5



10

(Y-ix)

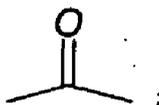
15



20

(Y-x)

25



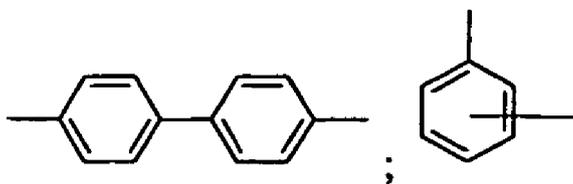
30

- Ar'' se selecciona de:

(Ar''-i) radicales hidrocarbonados aromáticos que tienen desde 6 hasta 20 átomos de carbono y derivados halogenados sustituidos de los mismos, o derivados sustituidos con alquilo de los mismos, en los que el grupo sustituyente alquilo contiene de 1 a 6 átomos de carbono, tales como:

35

40



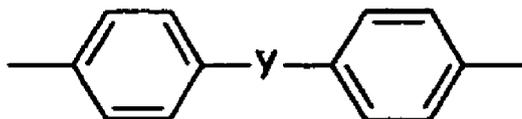
45

y derivados halogenados sustituidos de los mismos, o derivados sustituidos con alquilo de los mismos; en los que el grupo sustituyente alquilo contiene de 1 a 6 átomos de carbono;

50

(Ar''-ii)

55



60

eligiéndose Y de (Y-i), (Y-ii), (Y-iii), (Y-iv), (Y-v), (Y-vi), (Y-vii), (Y-viii), (Y-ix) e (Y-x), tal como se definieron anteriormente;

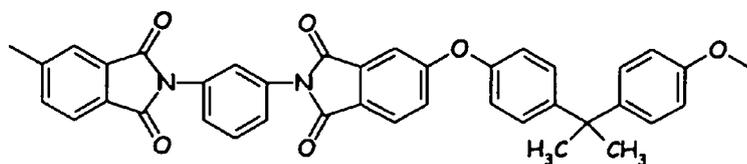
65

(Ar''-iii) radicales alquilenos y cicloalquilenos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono; y

(Ar''-iv) polidiorganosiloxanos terminados.

9. Combinación según la reivindicación 7, **caracterizada** porque esencialmente todas las unidades de repetición de la poliimida aromática (P1) son unidades de repetición (R1), estando dichas unidades de repetición (R1) de fórmula (XXXVIII) tal cual, en forma de imida, y/o en formas de ácido ámico [fórmulas (XXXIX) y (XL)]:

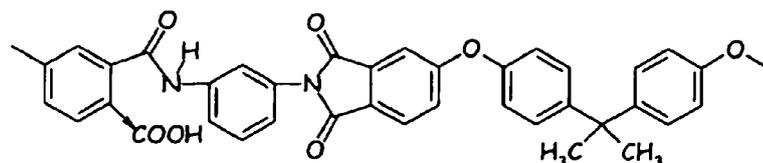
5



(XXXVIII)

y/c

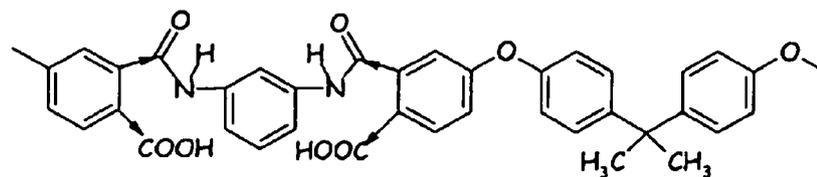
15



(XXXIX)

y/c

25



(XL)

35 en las que, en las fórmulas (XXXIX) y (XL), la → denota isomerismo de modo que en cualquier unidad de repetición los grupos a los que apunta la flecha pueden existir tal como se muestran o en una posición intercambiada.

40 10. Método para preparar la combinación (B) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende mezclar en estado fundido la al menos una poliimida aromática (P1) con el al menos un poliarileno (P2).

11. Artículo conformado o parte de un artículo conformado que comprende la combinación según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 9 o preparado mediante el método según la reivindicación 10.

45 12. Artículo conformado o parte de un artículo conformado según la reivindicación 11, **caracterizado** porque se selecciona del grupo que consiste en una película, una fibra, un recubrimiento, una membrana y una lámina.

13. Procedimiento para preparar el artículo conformado o parte de un artículo conformado según la reivindicación 11 ó 12, **caracterizado** porque la combinación (B) se moldea por inyección.

50 14. Uso en la combinación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o preparada mediante el método según la reivindicación 10, del poliarileno (P2) como aditivo estabilizante de fuego de la poliimida aromática (P1).

55 15. Uso en la combinación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o preparada mediante el método según la reivindicación 10, del poliarileno (P2) como agente de tenacidad de la poliimida aromática (P1).

60

65