(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 375 359**

(51) Int. Cl.:
C08G 73/10 (2006.01)
C07C 65/00 (2006.01)
C07C 63/00 (2006.01)
C07C 51/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **04742832 .1**
(96) Fecha de presentación: **06.04.2004**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1611186**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **04.01.2006**

(54) Título: **POLIIMIDAS PERDEUTERADAS, SU PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN Y SU USO COMO MATERIALES TRANSPARENTES EN LA ZONA DE 2500 A 3500 CM-1.**

(30) Prioridad:
08.04.2003 FR 0350090

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.02.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.02.2012

(73) Titular/es:
COMMISSARIAT Á L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES
BATIMENT "LE PONANT D" 25, RUE LEBLANC
75015 PARIS, FR

(72) Inventor/es:
ANSELMI, Elsa;
RABY, Jacques;
BALLAND-LONGEAU, Alexia y
CALONNE, Marc

(74) Agente: **Linage González, Rafael**

ES 2 375 359 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

Poliimidas perdeuteradas, su procedimiento de preparación y su uso como materiales transparentes en la zona de 2500 a 3500 cm^{-1}

Campo técnico

La invención tiene relación con poliimidas aromáticas deuteradas que presentan a la vez excelentes propiedades mecánicas, térmicas y ópticas y que presentan transparencia en la zona de 2500 a 3500 cm^{-1} del espectro infrarrojo, y con un procedimiento de preparación de estos polímeros y con el empleo de estos polímeros en forma de películas.

Estas poliimidas encuentran aplicación especialmente debido a sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas y ópticas en la preparación de materiales orgánicos para láseres de potencia usados especialmente en la realización de experimentos de física nuclear.

El campo genérico de la invención es por tanto el de los materiales orgánicos que presentan transparencia en un intervalo de longitudes de onda dado.

Se precisa que, en el marco de esta descripción, se entiende por materiales transparentes en un intervalo de longitud de onda dado los materiales capaces de dejar pasar, sin absorción, señales ópticas de longitud(es) de onda pertenecientes al intervalo anteriormente mencionado.

Generalmente, los materiales orgánicos tales como los polímeros orgánicos, pueden generar una cierta atenuación óptica de las señales ópticas que los atraviesan, es decir, una pérdida de intensidad de estas señales luminosas. Esta atenuación óptica observada con los polímeros orgánicos puede atribuirse a la absorción de ciertas longitudes de onda por los enlaces constitutivos del polímero (tal como la absorción de los armónicos de las bandas de vibración de valencia de los enlaces C-H) e igualmente a la difusión. Esta atenuación óptica está así ligada directamente a la estructura química del polímero.

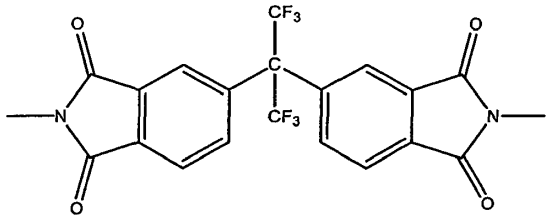
Estado de la técnica

Numerosos trabajos se han referido así la investigación de polímeros orgánicos que presenten una estructura química capaz de reducir las pérdidas ópticas ligadas a la absorción.

Así, el autor Kaino en el artículo “Polymers for Optical Transmission and Optical Signal Processing”, Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, vol. 43, 2000 [1] describe polímeros deuterados y/o fluorados tales como polimetacrilato de metilo (PMMA) y poliestireno (PS) que presentan una atenuación óptica reducida con relación a sus análogos no deuterados y/o fluorados. Sin embargo, estos polímeros presentan el inconveniente de ser poco estables térmicamente, en la medida en que no pueden usarse a una temperatura más allá de los 80ºC. Estos polímeros no pueden usarse así en campos tales como la optoelectrónica y los láseres de alta potencia, que necesitan propiedades térmicas muy superiores a las de estos polímeros.

Son polímeros susceptibles de presentar mejores propiedades mecánicas y térmicas las poliimidas aromáticas. Sin embargo, estos polímeros presentan, debido a la presencia de un gran número de enlaces C-H, pérdidas ópticas muy importantes. Con el fin de superar este inconveniente, numerosos autores han intentado modificar la estructura de estas poliimidas, especialmente modificando los enlaces C-H de forma que se obtengan poliimidas que presenten las pérdidas ópticas menores posibles, en particular en el campo infrarrojo.

El autor del documento [1] y los autores Saint-Clair *et al.* en el artículo “Evaluation of Colorless Polyimide Film for Thermal Control Coating Applications”, Sampe Journal, agosto de 1985, pág. 28-33 [2], han descrito una poliimida aromática que comprende un motivo:



Debido a la presencia de un agrupamiento hexafluoroisopropilideno, estas poliimidas presentan una absorción menor en el infrarrojo que los análogos hidrogenados y por tanto una pérdida óptica menor en esta zona. Sin embargo, estos polímeros siguen comprendiendo enlaces C-H en el agrupamiento fenilo y por tanto una absorción importante en la zona de 2500 a 3500 cm^{-1} del espectro infrarrojo. Esto descarta a estas poliimidas en el uso para

aplicación en el campo de los láseres de alta potencia.

Los autores Ando *et col.* en las patentes estadounidenses US 5.233.018 [3] y US 6.048.986 [4] describen poliimidas perfluoradas de manera que se obtenga una reducción de los picos de absorción en una ventana de transmisión óptica situada en el infrarrojo cercano, es decir, de 5880 a 10.000 cm^{-1}. Sin embargo, estos polímeros no son totalmente transparentes en el campo situado de 2500 a 3500 cm^{-1}, a saber, un dominio de transmisión empleado en láseres de alta potencia.

Finalmente, los autores Wallace *et al.* en el artículo "Gas Absorption during ion-irradiation of a polymer target", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 103 (1995), 435-439 [5] han descrito una poliimida parcialmente deuterada (al 23%) que comprende un motivo de dianhídrido piromelítico-oxidianilina. Sin embargo, este polímero presenta propiedades mecánicas, tales como una tensión de rotura de aproximadamente 110 MPa, y propiedades ópticas insuficientes para aplicación en el campo de los láseres de alta potencia.

Así, los polímeros de la técnica anterior presentan todos uno o varios de los inconvenientes siguientes:

- presentan propiedades térmicas insuficientes;

- presentan picos de absorción de intensidad demasiado altos (es decir, una atenuación óptica demasiado alta) en una ventana de transmisión dada, en particular en la ventana de transmisión comprendida entre 2500 cm^{-1} y 3500 cm^{-1};

- presentan propiedades mecánicas difícilmente compatibles con el empleo de estos polímeros en campos que requieren propiedades mecánicas muy elevadas.

Exposición de la invención

Es un objetivo de la presente invención proponer nuevos polímeros que no presenten los inconvenientes anteriormente mencionados de los polímeros de la técnica anterior, y que presenten especialmente altos rendimientos mecánicos (tales como una tensión de rotura superior a 110 MPa) y una total transparencia en la zona de transmisión de 2500 a 3500 cm^{-1}.

Es igualmente un objetivo de la presente invención proponer un procedimiento de preparación de polímeros según la presente invención.

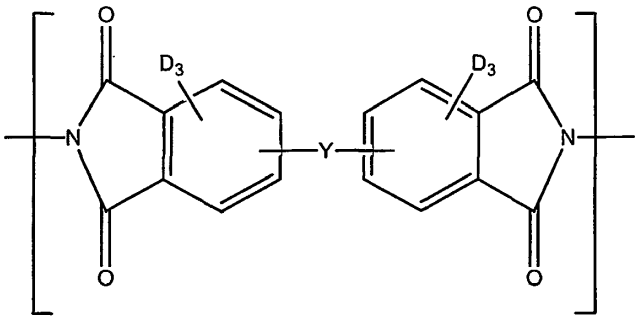
Es otro objetivo de la presente invención proponer monómeros utilizables en el marco del procedimiento de la invención.

Es igualmente un objetivo de la presente invención proponer procedimientos de preparación de dichos monómeros.

Finalmente, es un objetivo de la presente invención proponer películas basadas en polímeros según la invención.

La presente invención tiene relación, según un primer objeto, con una poliimida deuterada cuyo esqueleto comprende una alternancia entre:

- al menos un motivo repetido que responde a la fórmula (I) siguiente:

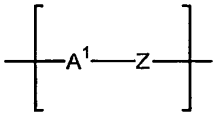


(I)

en la que:

Y representa un enlace sencillo o un grupo espaciador; y

- al menos un motivo repetido que responde a la fórmula (II) siguiente:



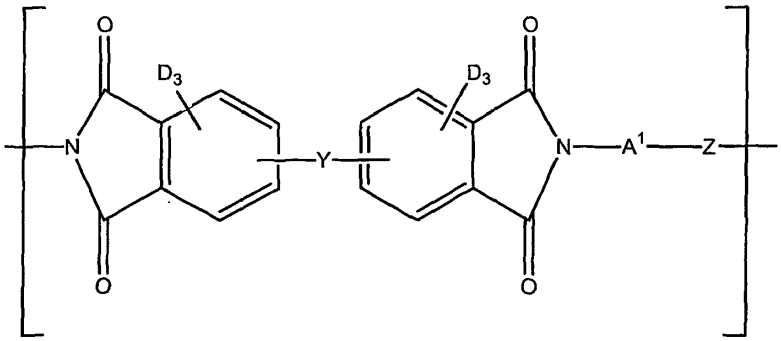
(II)

en la que:

A^1 representa un grupo aromático perdeuterado que comprende de 6 a 10 átomos de carbono,

Z representa un enlace sencillo o un grupo elegido entre $-O-C_6D_4-$, $-CO-C_6D_4-$, $-C_6D_4-$.

Así, las poliimidas de la invención corresponden a polímeros alternados cuyo esqueleto comprende una alternancia entre al menos un motivo de fórmula (I) y al menos un motivo de fórmula (II). En otros términos, dichos motivos se acoplan de la manera siguiente:



Además de la alternancia entre al menos un motivo de fórmula (I) y al menos un motivo de fórmula (II), el esqueleto de las poliimidas de la invención puede comprender otros motivos tales como un motivo de fórmula (III), tal como se ilustra a continuación.

Cuando las poliimidas de la invención comprenden motivos repetidos diferentes de fórmula (I) y motivos repetidos diferentes de fórmula (II), la alternancia en el esqueleto entre los diferentes motivos de fórmula (I) y los diferentes motivos de fórmula (II) será aleatoria.

Se entiende por enlace sencillo según la invención un enlace covalente. Así, cuando Z representa un enlace sencillo, el motivo de fórmula (II) corresponde a un motivo de fórmula $-A^1-$.

Se precisa que se entiende por grupo espaciador un grupo que forma puente entre los dos grupos fenilo y que está ligado por enlace covalente con estos.

Se precisa que D_3 significa que los ciclos de fenilo están sustituidos con 3 átomos de deuterio.

Sorprendentemente, los autores de esta invención han podido determinar que las poliimidas presentan excelentes propiedades mecánicas, tales como una tensión de rotura σ_r superior a 110 Mpa, un módulo de Young E superior a 2 GPa y una deformación de rotura ε_r superior o igual a un 10%.

Además, las poliimidas de la invención son capaces de soportar temperaturas comprendidas entre -253 y 400ºC, lo que hace a estas poliimidas aplicables en un intervalo muy amplio de temperaturas.

Finalmente, el hecho de que estas poliimidas comprendan grupos aromáticos perdeuterados contribuye a volver transparentes estos polímeros en el campo infrarrojo comprendido entre 2500 y 3500 cm^{-1}.

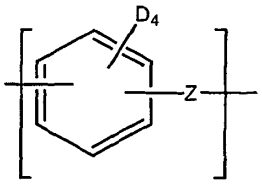
Como se menciona anteriormente, las poliimidas de la invención corresponden a poliimidas aromáticas deuteradas, es decir, en las que todos los átomos de hidrógeno portador por los grupos aromáticos se reemplazan por átomos de deuterio.

Se precisa que se entiende por grupo aromático perdeuterado, hasta aquí y en adelante, un grupo bencénico perdeuterado o un grupo naftalénico perdeuterado.

El grupo Y que forma puente entre los grupos fenilo puede ser un enlace sencillo o un grupo espaciador. Cuando Y es un grupo espaciador, puede elegirse entre -O-, $-CD_2-$, -CO-, $-SO_2-$, $-C_6D_4-$.

Preferiblemente, el número de repeticiones de los motivos de fórmula (I) es igual al número de repeticiones de los motivos de fórmula (II).

Son poliimidas particulares según la presente invención poliimidas cuyo esqueleto comprende una alternancia entre un motivo repetido de fórmula (I) definido anteriormente y un motivo repetido de fórmula (IIa):

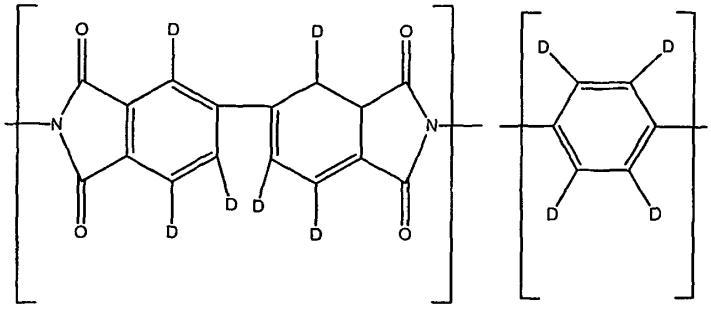


(IIa)

en la que Z responde a la misma definición que la dada anteriormente.

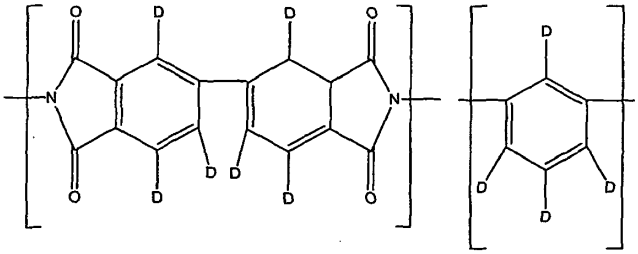
Son poliimidas aún más particulares las poliimidas elegidas entre:

- las poliimidas que comprenden un motivo repetido de fórmula (Ia) y un motivo repetido de fórmula (IIb) siguientes:



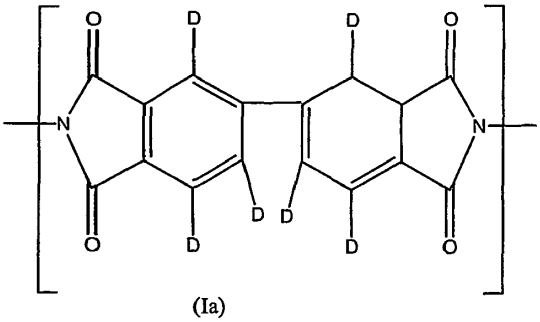
(Ia) (IIb)

- las poliimidas que comprenden un motivo repetido de fórmula (Ia) y un motivo repetido de fórmula (IIc) siguientes:

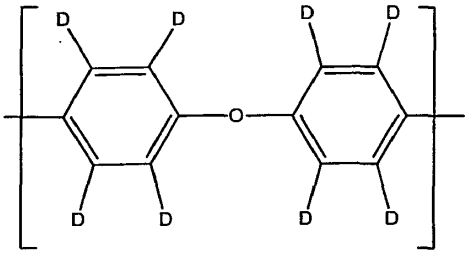


(Ia) (IIc)

- las poliimidas que comprenden un motivo repetido de fórmula (Ia) y un motivo repetido de fórmula (IId) siguientes:

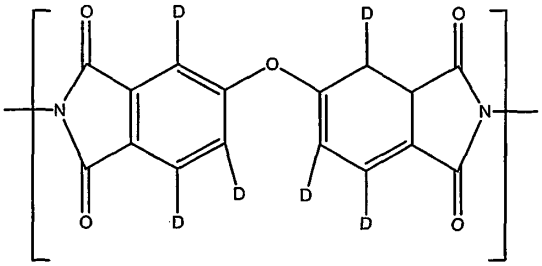


(Ia)

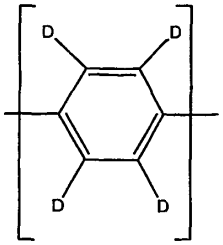


(IId)

- las poliimidas que comprenden un motivo repetido de fórmula (Ib) y un motivo repetido de fórmula (IIb) siguientes:

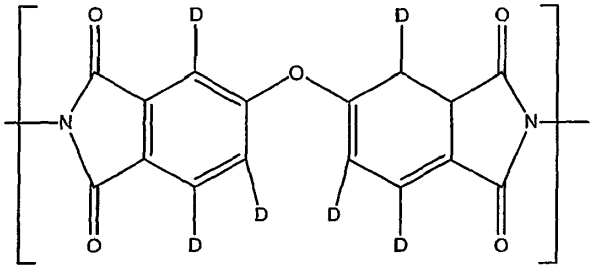


(Ib)

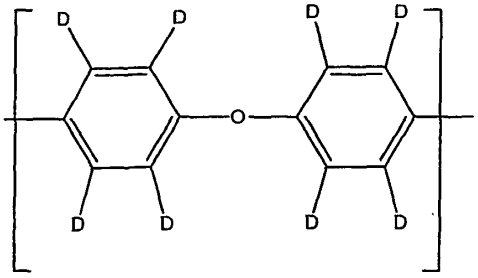


(IIb)

- las poliimidas que comprenden un motivo repetido de fórmula (Ib) y un motivo repetido de fórmula (IId) siguientes:

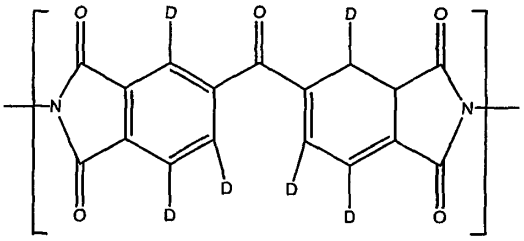


(Ib)

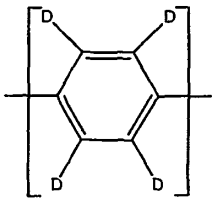


(IId)

- las poliimidas que comprenden un motivo repetido de fórmula (Ic) y un motivo repetido de fórmula (IIb) siguientes:

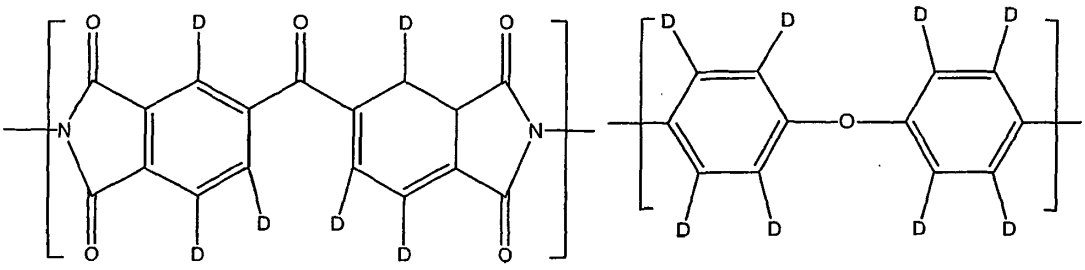


(Ic)



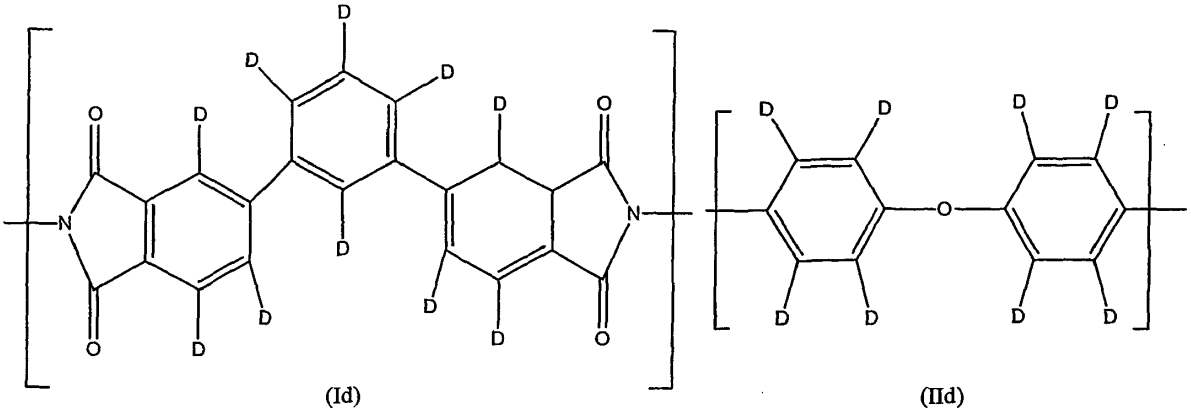
(IIb)

- las poliimidas que comprenden un motivo repetido de fórmula (Ic) y un motivo repetido de fórmula (IId) siguientes:



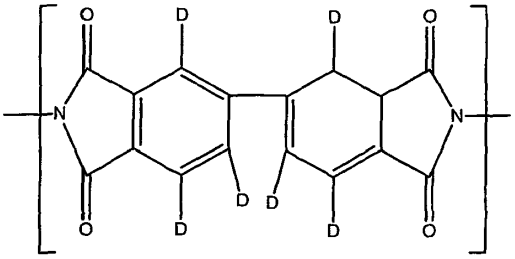
(Ic) (IId)

- las poliimidas que comprenden un motivo repetido de fórmula (Id) y un motivo repetido de fórmula (IId) siguientes:

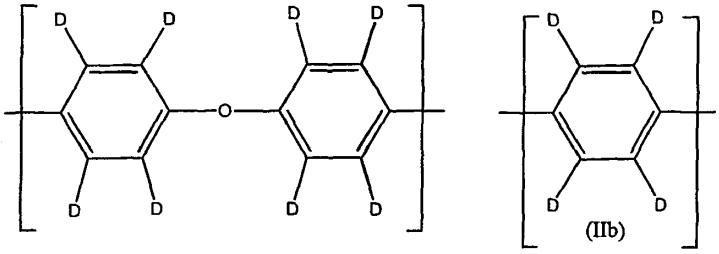


(Id) (IId)

- las poliimidas que comprenden un motivo repetido de fórmula (Ia), un motivo repetido de fórmula (IIb) y un motivo repetido de fórmula (IId) siguientes:



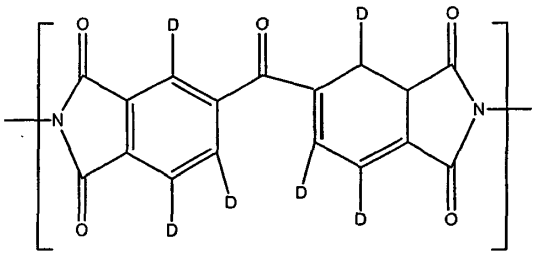
(Ia)



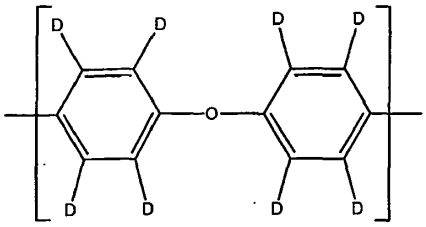
(IIb)

(IId)

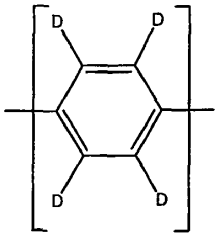
- las poliimidas que comprenden un motivo repetido de fórmula (Ic), un motivo repetido de fórmula (IIb) y un motivo repetido de fórmula (IId) siguientes:



(Ic)



(IId)

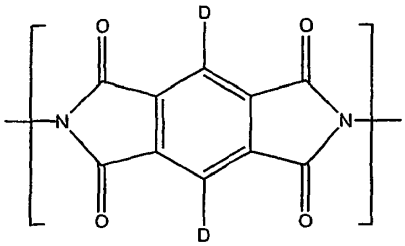


(IIb)

Se entiende que, según la invención, estas poliimidas particulares comprenden un esqueleto constituido por una alternancia entre un motivo particular que entra en la definición de motivos de fórmula (I) y un motivo particular que entra en la definición de motivos de fórmula (II).

Estos polímeros particulares presentan especialmente una transparencia total en la zona que se extiende de 2500 a 3500 cm^{-1} y excelentes propiedades mecánicas, tales como una tensión de rotura superior a 110 MPa.

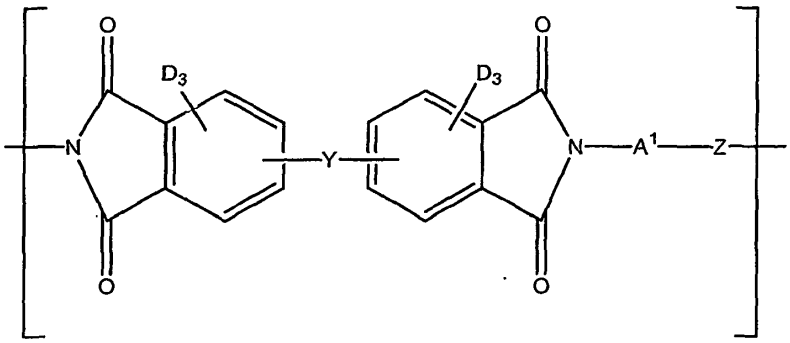
Según la invención, las poliimidas deuteradas pueden comprender, además, otros motivos de imida, en particular un motivo de imida que responde a la fórmula (III) siguiente:



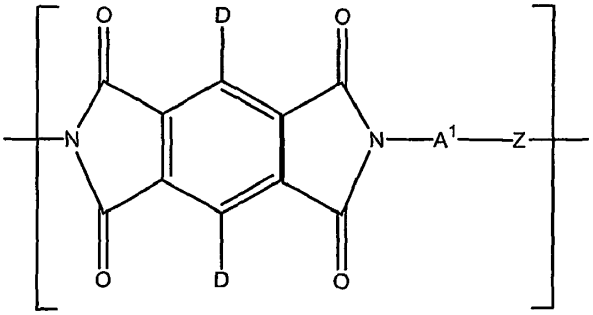
(III)

En la figura de este caso, las poliimidas comprenderán un esqueleto formado por la alternancia entre un motivo de fórmula (I) y un motivo de fórmula (II) y la alternancia entre un motivo de fórmula (II) y un motivo de fórmula (III).

En otros términos, el esqueleto comprenderá los motivos siguientes:

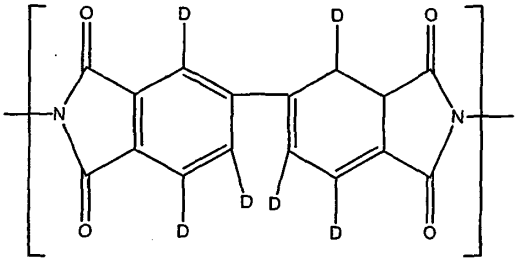


y

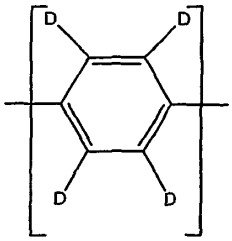


siendo aleatorio el orden de acoplamiento de estos motivos.

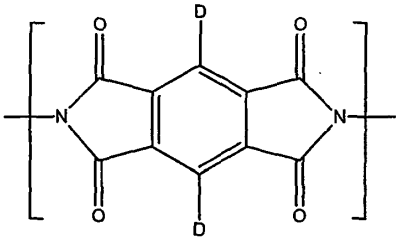
Son poliimidas particulares que responden a la definición dada en el párrafo precedente las poliimidas que comprenden un motivo repetido de fórmula (Ia), un motivo repetido de fórmula (IIb) y un motivo repetido de fórmula (III) siguientes:



(Ia)



(IIb)



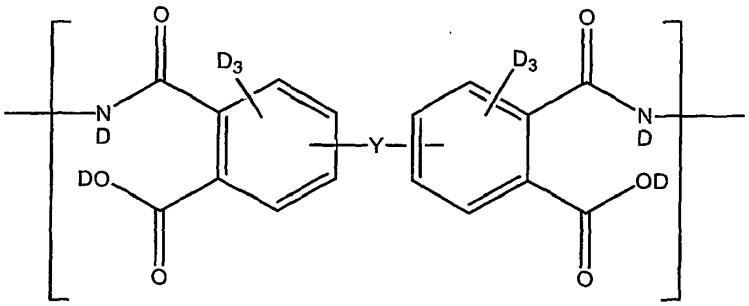
(III)

En este caso, la alternancia en el esqueleto se hará entre el motivo de fórmula (Ia) y (IIb) y entre el motivo de fórmula (III) y el motivo de fórmula (IIb), esto de manera aleatoria.

Las poliimidas según la presente invención pueden prepararse mediante cualquier tipo de procedimiento.

En particular, las poliimidas de la invención pueden prepararse mediante un procedimiento que comprende una etapa consistente en tratar mediante calentamiento de una temperatura adecuada una solución de un poli(amidoácido) cuyo esqueleto comprende una alternancia entre

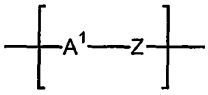
- al menos un motivo repetido de fórmula (IV):



(IV)

en la que Y responde a la misma definición que la dada anteriormente; y

- al menos un motivo repetido de fórmula (II):

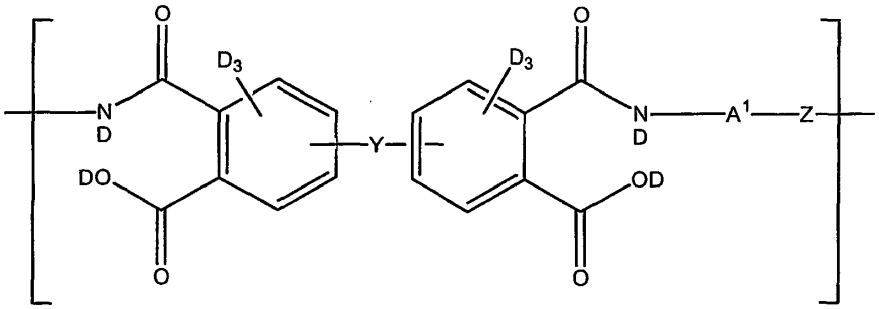


(II)

en la que A^1 y Z responden a las mismas definiciones que las dadas anteriormente, estando determinada la temperatura de calentamiento adecuada de manera que se obtenga una imidación total de dicho poli(amidoácido).

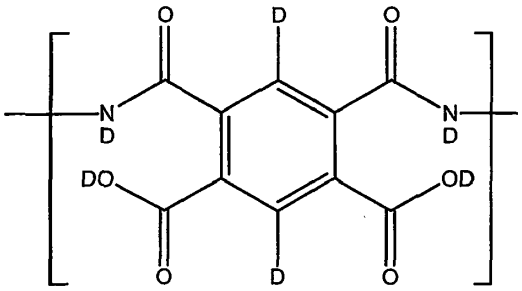
Cuando las poliimidas de la invención comprenden igualmente un motivo de fórmula (III) tal como se define anteriormente, estas poliimidas se preparan a partir de una solución de poli(amidoácido) cuyo esqueleto comprende a la vez:

- una alternancia entre al menos un motivo repetido de fórmula (IV) y un motivo de fórmula (II), lo que viene a decir que el poli(amidoácido) comprende un motivo repetido de fórmula:

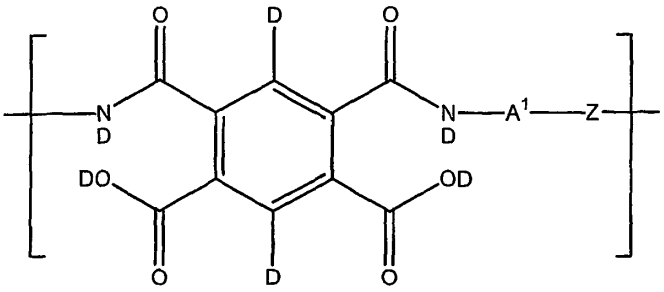


y

- una alternancia entre un motivo de fórmula (IVa):



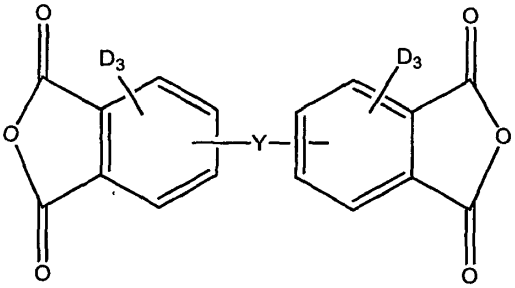
y al menos un motivo de fórmula (II), lo que viene a decir que el poli(amidoácido) comprende un motivo repetido de la fórmula siguiente:



El calentamiento a una temperatura adecuada puede efectuarse al aire, o preferiblemente en atmósfera de gas inerte, tal como una atmósfera de argón o nitrógeno, a una temperatura que se extiende, por ejemplo, de 80 a 400ºC durante un periodo que se extiende, por ejemplo, de 1 a 8 horas.

Según el procedimiento de la invención, la solución de poli(amidoácido) anteriormente mencionada puede prepararse mediante policondensación en un disolvente:

- de al menos un monómero de la fórmula (V) siguiente:



(V)

en la que Y responde a la misma definición que la dada anteriormente, y

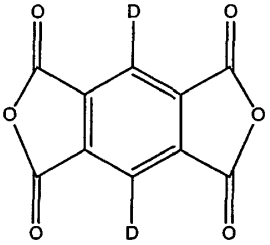
- al menos un monómero de la fórmula (VI) siguiente:

$ND_2-A^1-Z-ND_2$

(VI)

en la que A^1 y Z responden a las mismas definiciones que las dadas anteriormente, haciéndose reaccionar preferiblemente los monómeros de fórmulas (V) y (VI) en proporciones estequiométricas.

Cuando la solución de poli(amidoácido) comprende igualmente un motivo de fórmula (IVa), la policondensación se hará igualmente en presencia de un monómero de la fórmula siguiente:

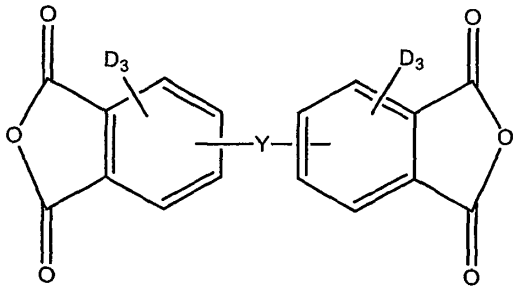


La preparación de esta solucion de poli(amidoácido) se efectúa, preferiblemente, en un disolvente dipolar aprótico, tal como N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF) y dimetilacetamida (DMAC), a temperatura ambiente en atmósfera de gas inerte, pudiendo variar la concentración de la solución, por ejemplo, de 5 a 15%.

Para obtener un precursor de poli(amidoácido) de masa molecular elevada, los monómeros anteriormente mencionados deben estar presentes, preferiblemente, en proporciones estequiométricas. Además, los monómeros se purificarán ventajosamente antes del uso, para eliminar cualquier traza de agua que podría generar la hidrólisis del monómero de dianhídrido, y cualquier traza de impurezas que podría desequilibrar la estequiometría. Estos

monómeros pueden purificarse, por ejemplo, mediante sublimación.

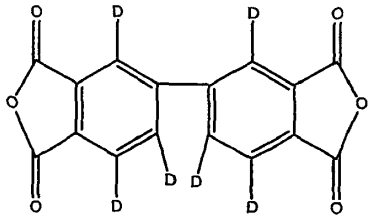
La invención tiene igualmente como objeto monómeros de dianhídrido que pueden usarse en el marco del procedimiento de la invención, que responden a la fórmula (V) siguiente:

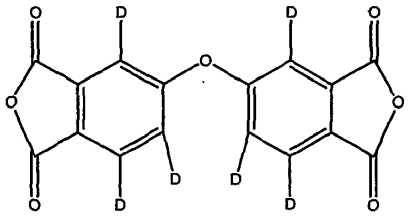


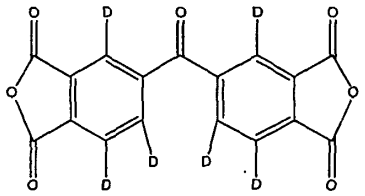
(V)

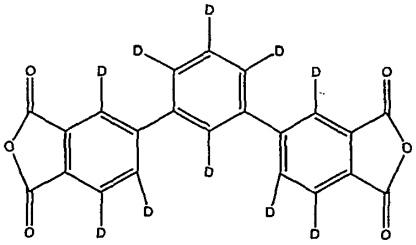
en la que Y responde a la misma definición que la dada anteriormente.

Son monómeros particulares según la fórmula (V) los monómeros de las fórmulas siguientes:









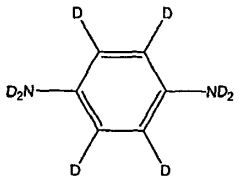
Los monómeros de diamina deuterada que pueden usarse en el marco del procedimiento de la invención son monómeros que responden a la fórmula general (VI) siguiente:

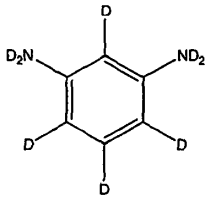
$$ND_2-A^1-Z-ND_2$$

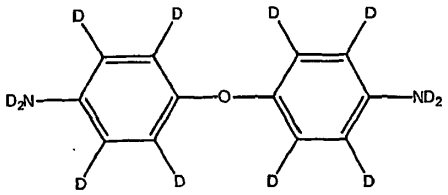
(VI)

en la que A^1 y Z responden a las mismas definiciones que las dadas anteriormente.

Son monómeros de diamina particulares según la fórmula (VI) los monómeros de las fórmulas siguientes:

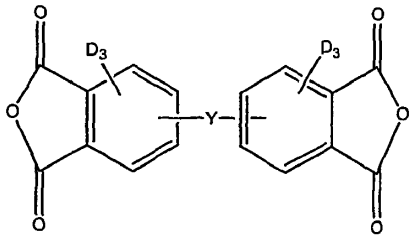






Estos monómeros de diamina deuterada están especialmente disponibles en Aldrich y CDN-Isotopes.

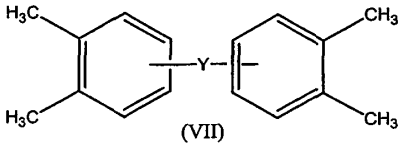
La invención tiene igualmente como objeto un procedimiento de preparación de monómeros de la fórmula (V) siguiente:



(V)

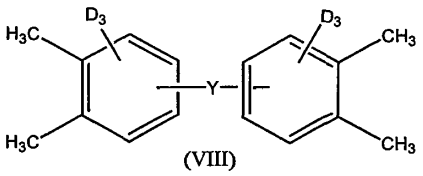
en la que Y responde a la misma definición que la dada anteriormente, comprendiendo dicho procedimiento sucesivamente las siguientes etapas:

- someter un compuesto de la fórmula (VII) siguiente:



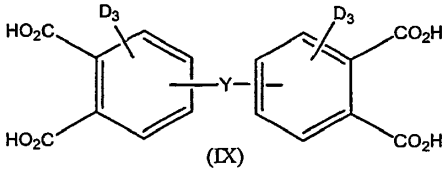
(VII)

a una deuteración de forma que se obtenga un compuesto de la fórmula (VIII) siguiente:



(VIII)

- someter el compuesto obtenido anteriormente a una oxidación, de manera que se obtenga un compuesto de la fórmula (IX) siguiente:



(IX)

- someter el compuesto obtenido anteriormente a una ciclodeshidratación, de forma que se obtenga el compuesto de fórmula (V).

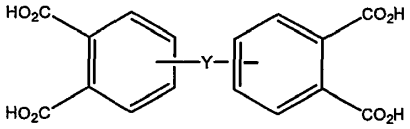
Los compuestos de tetrametilo de partida, representados por la fórmula (VII), son compuestos disponibles comercialmente en Lancaster o pueden prepararse, llegado el caso, mediante procedimientos de síntesis al alcance del especialista en la materia. Estos compuestos de partida, según el procedimiento de la invención, experimentan una etapa de deuteración total de los núcleos aromáticos sin deuteración de los grupos metilo, de forma que se obtengan los compuestos representados por la fórmula (VIII). Esta etapa de deuteración se efectúa ventajosamente mediante calentamiento a una temperatura adecuada, por ejemplo de 250ºC, del compuesto de tetrametilo de

partida en medio ácido deuterado (tal como una solución de DCl) y en presencia de agua deuterada a una presión media, es decir, a una presión que puede extenderse hasta los 4000-4500 kPa. Esta etapa de deuteración se emplea ventajosamente en un aparato de Parr, que es un aparato destinado a reacciones para realizar a presión media. La etapa de deuteración ilustrada anteriormente se describe más detalladamente en la publicación de Werstiuk *et al.* "The High Temperature and Dilute Acid (HTDA) Procedure as a General Method of Replacing Aromatic Hydrogen by Deuterium", Can. J. Chem., vol 52, 2169-2171, 1973 [6].

Los compuestos deuterados de fórmula (VIII) experimentan a continuación una etapa de oxidación destinada a transformar los grupos metilo en grupos –COOH. Ventajosamente, se emplea esta etapa de oxidación haciendo reaccionar el compuesto de fórmula (VIII) con permanganato de potasio en medio bifásico (fase acuosa/fase orgánica) en presencia de un agente de transferencia de fase. La fase orgánica puede estar compuesta, por ejemplo, por un disolvente halogenado tal como dicloroetano, y el agente de transferencia de fase puede ser una sal de amonio, tal como bromuro de tetrabutilamonio o bromuro de cetiltrimetilamonio. Figuran informaciones más amplias referentes a esta etapa de oxidación, y especialmente el mecanismo de reacción puesto en práctica, en la publicación de Artamkina *et al.* en "Oxidation of Alkyl Aromatic Compounds With Potassium Permanganate Under The Conditions of Interphase Catalysis", traducido de Zhurnal Organicheskoi Khimii, vol.16, n° 4, 99, 698-702, abril de 1980 [7].

Finalmente, el compuesto tetracarboxílico de fórmula (IX) se somete a una etapa de ciclodeshidratación. Esta etapa puede efectuarse o bien por sublimación del compuesto (IX), o bien por calentamiento en presencia de anhídrido acético, etapa a continuación de la cual se obtienen los monómeros de dianhídrido perdeuterado deseados.

Como alternativa, el procedimiento de preparación de un monómero de fórmula (V) puede consistir en someter un compuesto de fórmula (X):



(X)

a una deuteración de los núcleos aromáticos a una presión supercrítica, de forma que se obtenga el compuesto de fórmula (X) anteriormente mencionado.

Se precisa que la presión supercrítica corresponde a una presión prácticamente igual a 22.000 kPa. Los compuestos de fórmula (X) pueden estar disponibles comercialmente en Interchim o prepararse mediante procedimientos de síntesis clásicos al alcance del especialista en la materia. La etapa de deuteración es similar a la ya descrita anteriormente.

La invención tiene igualmente relación con un procedimiento de preparación de monómeros de fórmula (VI):

$$ND_2-A^1-Z-ND_2$$

(VI)

en la que A^1 y Z responden a las mismas definiciones que las dadas anteriormente, comprendiendo dicho procedimiento sucesivamente las etapas siguientes:

- hacer reaccionar un compuesto de la fórmula (XI) siguiente:

$$NH_2-A^1-Z-NH_2$$

(XI)

con un ácido mineral HX de forma que se obtenga una sal de amonio de la fórmula (XII) siguiente:

$$X^-NH_3^+-A^1-Z-NH_3^+X^-$$

(XII)

en la que X representa un halogenuro tal como un cloruro o un bromuro;

- hacer reaccionar dicha sal de amonio con agua deuterada a una presión adecuada, seguido de una reacción con una base de manera que se obtenga el monómero de fórmula (VI).

Como alternativa, el procedimiento de preparación de un monómero de fórmula (VI) puede consistir en hacer reaccionar el compuesto de fórmula (XI) siguiente:

$$NH_2-A^1-Z-NH_2$$

(XI)

con agua deuterada en medio básico a una presión adecuada para obtener un monómero de fórmula (VI).

Los compuestos básicos de fórmula (XI) son compuestos disponibles comercialmente en Aldrich y Interchim. La preparación de una sal de amonio consiste en hacer reaccionar con el compuesto de diamina de fórmula (XI) un ácido tal como ácido clorhídrico. La sal de amonio formada experimenta a continuación una etapa de deuteración consistente en intercambiar los hidrógenos portados por el/los grupo/s aromático/s y los grupos amina por deuterio mediante la acción del agua deuterada, seguido de una etapa final de tratamiento con una base tal como NaOH o NaOD para obtener los monómeros de diamina deuterada. Preferiblemente, se emplea la etapa de deuteración a una temperatura que va de 100 a 375ºC a una presión media, por ejemplo de 1500 a 5000 kPa hasta 22.000 kPa, preferiblemente en un aparato de Parr.

La invención tiene relación con una película (o membrana) basada en poliimida deuterada tal como se define anteriormente.

Se precisa que, según la invención, se entiende por película (o membrana) una capa uniforme de poliimida sobre un soporte, resultando esta capa de una deposición sobre dicho soporte de una solución de poli(aminoácido) definido anteriormente, habiendo experimentado dicha solución un tratamiento de imitación total. Se precisa que esta capa puede mantenerse sobre un soporte ("película soportada") o puede despegarse de este mismo soporte ("película autosoportada").

Esta película puede prepararse mediante cualquier tipo de procedimiento conocido por el especialista en la materia.

En particular, estas películas pueden prepararse mediante la técnica del "recubrimiento manual". Esta técnica consiste en depositar sobre un soporte una solución de poli(amidoácido) tal como se define anteriormente, pudiendo ser el soporte de un material tal como vidrio. Se seca a continuación la solución, por ejemplo a una temperatura de 65 a 80ºC, y se somete entonces a un programa de calentamiento, por ejemplo a una temperatura de 100 a 400ºC, con el fin de imidar el poli(amidoácido) a poliimida. El soporte puede sumergirse a continuación en agua, permitiendo desprenderse la película perdeuterada.

La película puede caracterizarse por espectroscopia infrarroja, permitiendo la espectroscopia infrarroja especialmente detectar la presencia de grupos imida por una banda de absorción situada a 1790 cm^{-1} y saliendo las bandas relativas a los enlaces C-D en la zona comprendida entre 2000 y 2500 cm^{-1}.

Estas películas presentan excelentes propiedades mecánicas, una excelente resistencia a la temperatura, así como transparencia en la zona de 2500 a 3500 cm^{-1}.

Finalmente, la presente invención tiene relación con la uso de una poliimida deuterada según la invención como material transparente en la zona de 2500 a 3500 cm^{-1}.

La invención se va a describir ahora con referencia a los ejemplos siguientes, dados a título ilustrativo y no limitante.

Exposición detallada de modos de realización particulares

Los ejemplos 1 a 11 ilustran la preparación de poliimidas según la invención,

Cada uno de estos ejemplos ilustra la preparación de un intermedio de poli(amidoácido) seguido de la transformación de este intermedio en poliimida.

Cada una de las poliimidas preparadas en estos ejemplos se ha caracterizado por ensayos mecánicos, ensayos térmicos o por espectroscopia infrarroja.

Más precisamente, las poliimidas preparadas se han caracterizado mecánicamente mediante tracción en probetas normalizadas recortadas con sacabocados de manera que se determinen:

- el módulo de Young E, expresado en GPa;

- la tensión de rotura, expresada en MPa;

- la deformación de rotura, expresada en %.

Los ensayos térmicos han consistido en determinar el coeficiente de expansión térmica (denominado CTE y expresado en 10^{-5} K), pudiendo determinarse este coeficiente de dos formas diferentes:

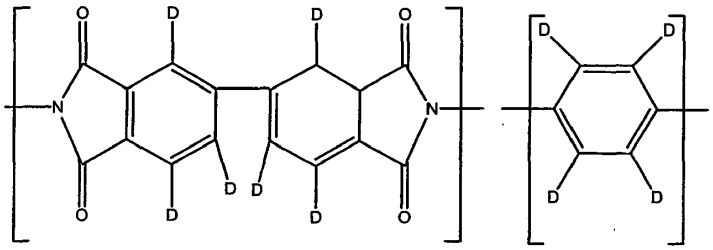
- o bien mediante el sesgo de una poliimida depositada en forma de película sobre un soporte (titulado a continuación "procedimiento soportado");

- o bien mediante el sesgo de una poliimida en forma de película no soportada (titulado a continuación "procedimiento no soportado").

Finalmente, las poliimidas preparadas se han caracterizado por espectroscopia IR, de manera que se demuestre la transparencia total de estas poliimidas en la zona que se extiende de 2500 a 3500 cm^{-1}.

Ejemplo 1

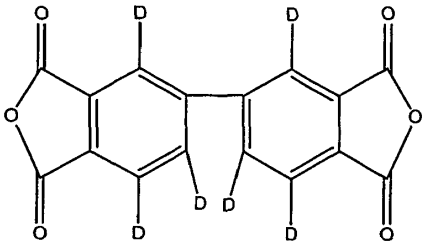
Este ejemplo ilustra la preparación de una poliimida que comprende un esqueleto formado por la alternancia entre un motivo repetido de fórmula (Ia) y un motivo repetido de fórmula (IIb):



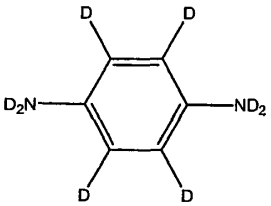
(Ia) (IIb)

Los reactivos básicos son los siguientes:

- dianhídrido-d_6 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (abreviado BPDA-d_6) de fórmula:



- p-fenilendiamina-d_8 (abreviado p-PDA-d_8) de fórmula:



Se añade progresivamente dianhídrido perdeuterado en cantidades estequiométricas, BPDA-d_6, a un matraz de tres bocas de 250 ml colocado bajo corriente de argón que contiene la diamina perdeuterada p-PDA-d_8, purificada antes por sublimación, y puesta en disolución en N-metilpirrolidona (NMP) anhidra, con el fin de alcanzar la concentración deseada. Se deja a continuación con agitación el medio de reacción y a temperatura ambiente durante 20 a 24 horas.

Al final de esta etapa, se vierte la solución de poli(amidoácido) obtenida de color amarillo claro y viscosa (valor de viscosidad inherente comprendido entre 230 y 280 $ml.g^{-1}$ en una solución de 5 $g.l^{-1}$ y a 30ºC) en un matraz específico de vidrio.

A continuación, se deposita una película de la solución de poli(amidoácido) obtenida sobre una placa de vidrio,

estando dotada dicha placa de cuñas de 20 a 30 µm de grosor correspondiente al grosor deseado de la película. Se dispone a continuación la placa de vidrio sobre una placa termorregulada para realizar la fase de secado. Se realiza el ciclo térmico de secado a entre 50 y 80ºC por etapas. Se pone la película obtenida después del secado en una estufa para realizar una etapa de recocido. Esta etapa permite convertir la película de poli(amidoácido) en poliimida mediante una reacción de ciclodeshidratación. El ciclo térmico de recocido está comprendido entre 100 y 300ºC, con una velocidad de aumento de la temperatura de 1 a 5ºC por minuto. Se sumerge a continuación la placa en un baño de agua con el fin de despegar la película de poliimida de la placa de vidrio.

La película obtenida de BPDA-d_6/p-PDA-d_8 experimenta los análisis siguientes:

- un espectro IR realizado en transmisión;

- ensayos mecánicos que conducen a los valores de módulo de Young, tensión de rotura y deformación de rotura;

- una medida del coeficiente de expansión térmica según dos procedimientos: el procedimiento no soportado y el procedimiento soportado.

La tabla 1 siguiente agrupa los resultados relativos a los análisis anteriormente mencionados.

TABLA 1

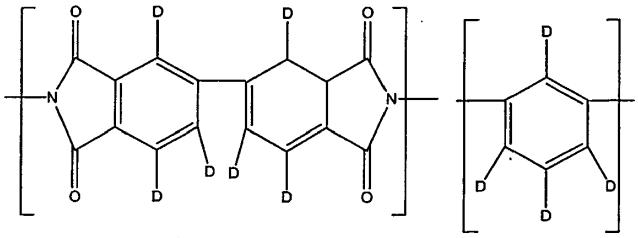
Producto del ejemplo 1 BPDA-d_6/pPDA-d_8	Valor
Módulo de Young E (en GPa)	8
Tensión de rotura σ_r (en MPa)	335
Deformación de rotura ε_r (en %)	20
Coeficiente de expansión térmica (10^{-5} ºK)	0,4-1,7
Longitud de onda de vibración de los enlaces C-D (en cm^{-1})	2247

Así, el espectro IR del producto del ejemplo 1 presenta un pico de absorción a 2247 cm^{-1} correspondiente a la absorción de un enlace carbono-deuterio aromático y no presenta picos de absorción correspondientes a los enlaces C-H aromáticos a 3080 cm^{-1}. Este producto presenta una transparencia total (es decir, ninguna atenuación óptica) en la zona de 2500 a 3500 cm^{-1}.

Este producto presenta igualmente excelentes propiedades mecánicas (tensión de rotura de 335 MPa) con relación a los productos de la técnica anterior.

Ejemplo 2

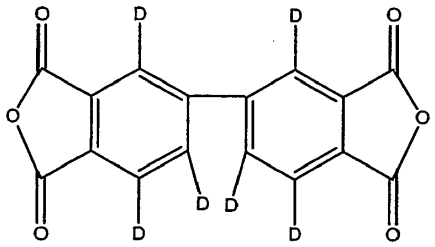
Este ejemplo ilustra la preparación de una poliimida cuyo esqueleto está formado por la alternancia entre un motivo repetido de fórmula (Ia) y un motivo repetido de fórmula (IIc):



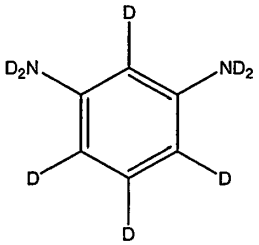
(Ia) (IIc)

Los reactivos básicos son los siguientes:

- dianhídrido-d_6 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (abreviado BPDA-d_6) de fórmula:



- m-fenilendiamina-d_8 (abreviado m-PDA-d_8) de fórmula:



La poliimida descrita anteriormente denominada BPDA-d_6/m-PDA-d_8, se prepara según el mismo modo de operación que el del ejemplo 1 y experimenta los mismos análisis.

La tabla 2 siguiente agrupa los resultados relativos a los análisis anteriormente mencionados.

TABLA 2

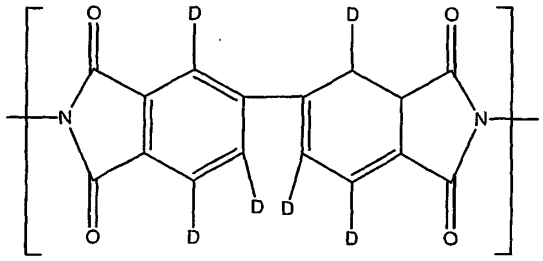
Producto del ejemplo 2 BPDA-d_6/m-PDA-d_8	Valor
Módulo de Young E (en GPa)	8
Tensión de rotura σ_r (en MPa)	340
Deformación de rotura ε_r (en %)	20
Coeficiente de expansión térmica (10^{-5} °K)	0,1-1,9
Longitud de onda de vibración de los enlaces C-D (en cm^{-1})	2255

Este producto presenta transparencia en la zona de 2500 a 3500 cm^{-1}.

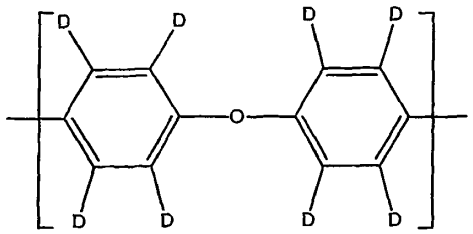
Este producto presenta excelentes propiedades mecánicas (tales como una tensión de rotura de 340 MPa) con relación a los productos de la técnica anterior.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de una poliimida cuyo esqueleto está formado por la alternancia entre un motivo repetido de fórmula (Ia) y un motivo repetido de fórmula (IId):



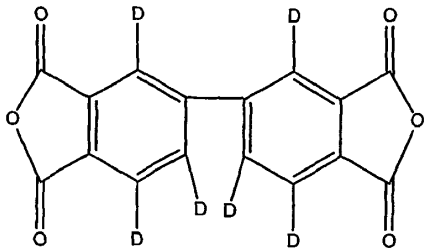
(Ia)



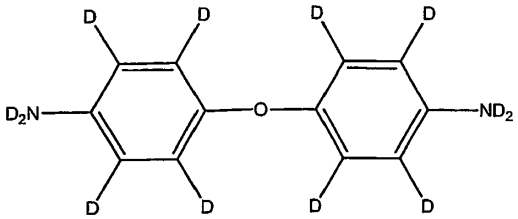
(IId)

Los reactivos básicos son los siguientes:

- dianhídrido-d_6 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (abreviado BPDA-d_6) de fórmula:



- oxidianilina-d_{12} (abreviado ODA-d_{12}) de fórmula:



La poliimida descrita anteriormente, denominada BPDA-d_6/ODA-d_{12}, se prepara según el mismo modo de operación que el del ejemplo 1 y experimenta los mismos análisis.

La tabla 3 siguiente agrupa los resultados relativos a los análisis anteriormente mencionados.

TABLA 3

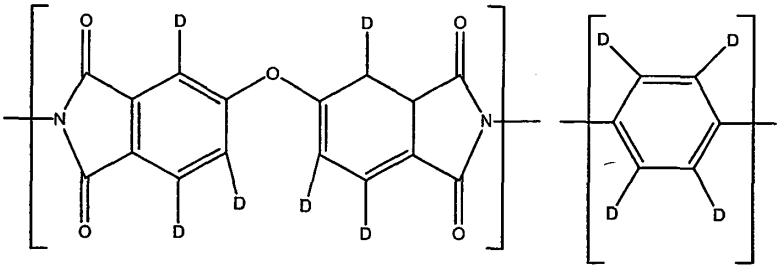
Producto del ejemplo 3 BPDA-d_6/ODA-d_{12}	Valor
Módulo de Young E (en GPa)	4
Tensión de rotura σ_r (en MPa)	120
Deformación de rotura ε_r (en %)	20
Coeficiente de expansión térmica (10^{-5} ºK)	1,7-5,0
Longitud de onda de vibración de los enlaces C-D (en cm^{-1})	2254

Este producto presenta transparencia en la zona de 2500 a 3500 cm^{-1}.

Este producto presenta igualmente mejores propiedades mecánicas (tensión de rotura de 120 MPa) que los productos de la técnica anterior.

Ejemplo 4

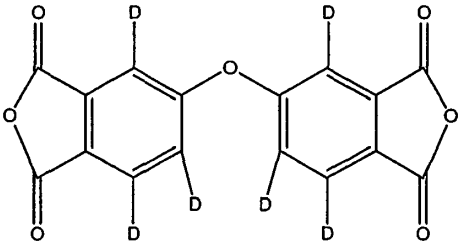
Este ejemplo ilustra la preparación de una poliimida cuyo esqueleto está formado por la alternancia entre un motivo repetido de fórmula (Ib) y un motivo repetido de fórmula (IIb):



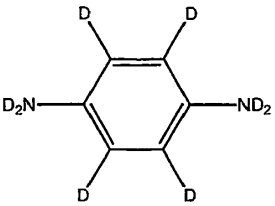
(Ib) (IIb)

Los reactivos básicos son los siguientes:

- dianhídrido de bis-(3,4-dicarboxifenilen)éter-d_6 (abreviado ODPA-d_6) de fórmula:



- p-fenilendiamina-d_8 (abreviado p-PDA-d_8) de fórmula:



La poliimida descrita anteriormente, denominada ODPA-d_6/PDA-d_8, se prepara según el mismo modo de operación que el del ejemplo 1 y experimenta los mismos análisis.

La tabla 4 siguiente agrupa los resultados relativos a los análisis anteriormente mencionados.

TABLA 4

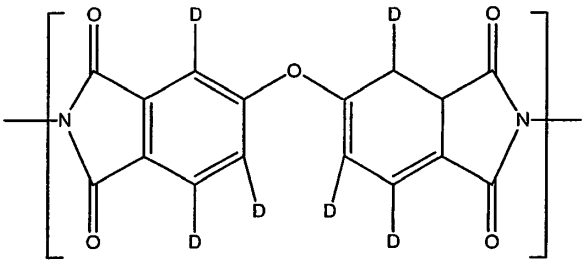
Producto del ejemplo 4 ODPA-d_6/PDA-d_8	Valor
Módulo de Young E (en GPa)	6
Tensión de rotura σ_r (en Mpa)	180
Deformación de rotura ε_r (en %)	15
Coeficiente de expansión térmica (10^{-5} °K)	2,6
Longitud de onda de vibración de enlaces C-D (en cm^{-1})	2260

Este producto presenta transparencia en la zona de 2500 a 3500 cm^{-1}.

Este producto presenta igualmente muy buenas propiedades mecánicas (tensión de rotura de 180 MPa) con relación a los productos de la técnica anterior.

Ejemplo 5

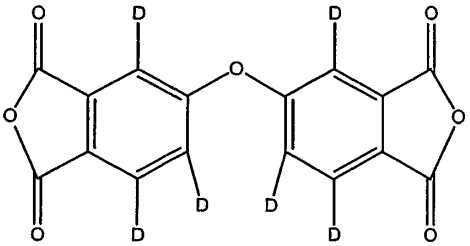
Este ejemplo ilustra la preparación de una poliimida cuyo esqueleto está formado por la alternancia entre un motivo repetido de fórmula (Ib) y un motivo repetido de fórmula (IId):



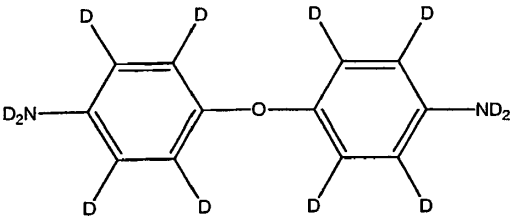
(Ib)

Los reactivos básicos son los siguientes:

- dianhídrido de bis-(3,4-dicarboxifenilen)éter-d_6 (abreviado ODPA-d_6) de fórmula:



- oxidianilina-d_{12} (abreviado ODA-d_{12}) de fórmula:



La poliimida descrita anteriormente, denominada ODPA-d_6/ODA-d_8, se prepara según el mismo modo de operación que el del ejemplo 1 y experimenta los mismos análisis.

La tabla 5 siguiente agrupa los resultados relativos a los análisis anteriormente mencionados.

TABLA 5

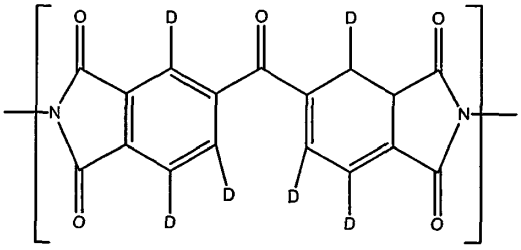
Producto del ejemplo 5 ODPA-d_6/ODA-d_8	Valor
Módulo de Young E (en GPa)	3
Tensión de rotura σ_r (en Mpa)	140
Deformación de rotura ε_r (en %)	70
Coeficiente de expansión térmica (10^{-5} °K)	4
Longitud de onda de vibración de enlaces C-D (en cm^{-1})	2255

Este producto presenta transparencia en la zona de 2500 a 3500 cm^{-1}.

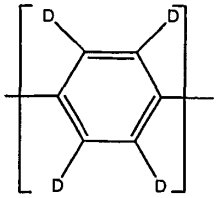
Este producto presenta igualmente mejores propiedades mecánicas (tensión de rotura de 140 MPa) que los productos de la técnica anterior.

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la preparación de una poliimida cuyo esqueleto está formado por la alternancia entre un motivo repetido de fórmula (Ic) y un motivo repetido de fórmula (IIb):



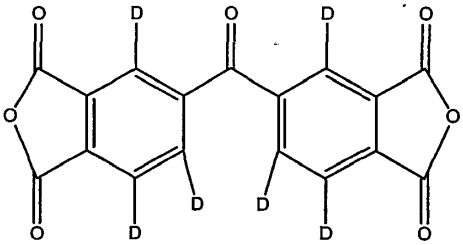
(Ic)



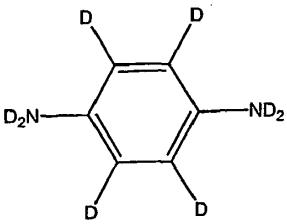
(IIb)

Los reactivos básicos son los siguientes:

- dianhídrido de 3,3',4,4'-benzofenona-d_6 (abreviado BTDA-d_6) de fórmula:



- p-fenilendiamina-d_8 (abreviado p-PDA-d_8) de fórmula:



La poliimida descrita anteriormente, denominada BTDA-d_6/pPDA-d_8, se prepara según el mismo modo de operación que el del ejemplo 1 y experimenta los mismos análisis.

La tabla 6 siguiente agrupa los resultados relativos a los análisis anteriormente mencionados.

TABLA 6

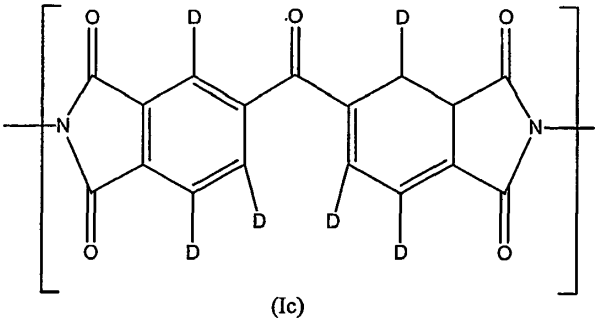
Producto del ejemplo 6 BTDA-d_6/pPDA-d_8	Valor
Módulo de Young E (en GPa)	7
Tensión de rotura σ_r (en Mpa)	175
Deformación de rotura ε_r (en %)	10
Coeficiente de expansión térmica (10^{-5} °K)	1,7-4
Longitud de onda de vibración de enlaces C-D (en cm^{-1})	2251

Este producto presenta transparencia en la zona de 2500 a 3500 cm^{-1}.

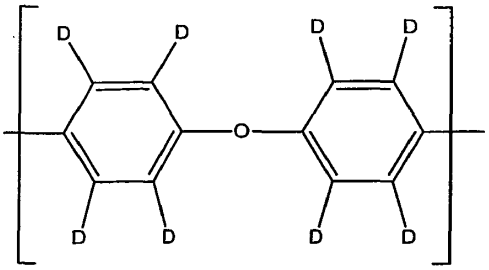
Este producto presenta igualmente muy buenas propiedades mecánicas (tensión de rotura de 175 MPa) con relación a los productos de la técnica anterior.

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la preparación de una poliimida cuyo esqueleto está formado por la alternancia entre un motivo repetido de fórmula (Ic) y un motivo repetido de fórmula (IId):



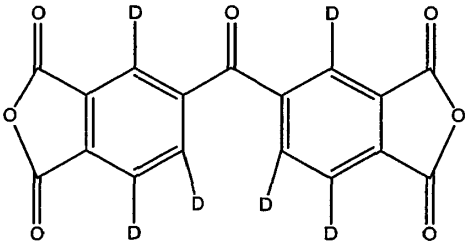
(Ic)



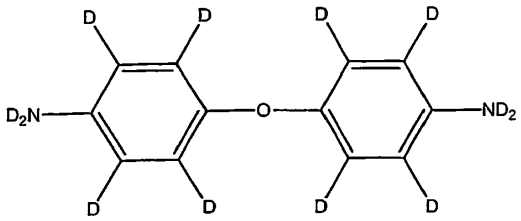
(IId)

Los reactivos básicos son los siguientes:

- dianhídrido de 3,3',4,4'-benzofenona-d_6 (abreviado BTDA-d_6) de fórmula:



- oxidianilina-d_{12} (abreviado ODA-d_{12}) de fórmula:



La poliimida descrita anteriormente, denominada BTDA-d_6/ODA-d_{12}, se prepara según el mismo modo de operación que el del ejemplo 1 y experimenta los mismos análisis.

La tabla 7 siguiente agrupa los resultados relativos a los análisis anteriormente mencionados.

TABLA 7

Producto del ejemplo 7 BTDA-d_6/ODA-d_{12}	Valor
Módulo de Young E (en GPa)	3
Tensión de rotura σ_r (en Mpa)	135
Deformación de rotura ε_r (en %)	60
Coeficiente de expansión térmica (10^{-5} °K)	3,5-5

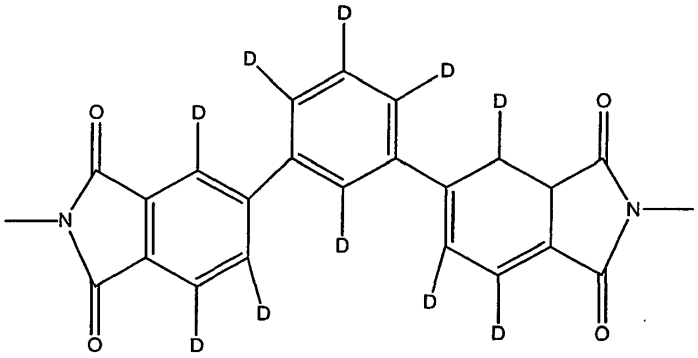
Longitud de onda de vibración de enlaces C-D (en cm^{-1})	2256

Este producto presenta transparencia en la zona de 2500 a 3500 cm^{-1}.

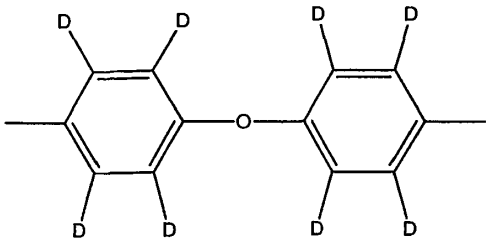
Este producto presenta igualmente mejores propiedades mecánicas que los productos de la técnica anterior.

Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra la preparación de una poliimida cuyo esqueleto está formado por la alternancia entre un motivo repetido de fórmula (Id) y un motivo repetido de fórmula (IId):



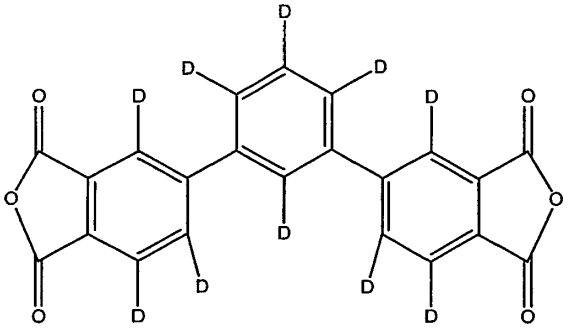
(Id)



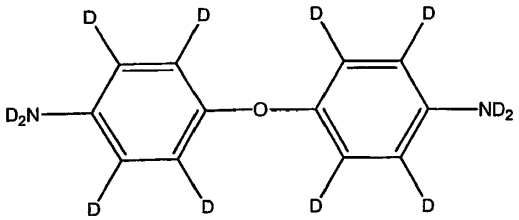
(IId)

Los reactivos básicos son los siguientes:

- dianhídrido 3,3",4,4"-m-terfenílico-d_{10} (abreviado MTPDA-d_{10}) de fórmula:



- oxidianilina-d_{12} (abreviado ODA-d_{12}) de fórmula:



La poliimida descrita anteriormente, denominada MTPDA-d_{10}/ODA-d_8, se prepara según el mismo modo de operación que el del ejemplo 1 y experimenta los mismos análisis.

La tabla 8 siguiente agrupa los resultados relativos a los análisis anteriormente mencionados.

TABLA 8

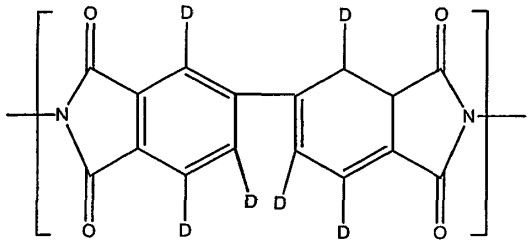
Producto del ejemplo 8 MTPDA-d_{10}/ODA-d_8	Valor
Módulo de Young E (en GPa)	3
Tensión de rotura σ_r (en Mpa)	130
Deformación de rotura ε_r (en %)	40
Coeficiente de expansión térmica (10^{-5} °K)	2-4
Longitud de onda de vibración de enlaces C-D (en cm^{-1})	2240

Este producto presenta transparencia en la zona de 2500 a 3500 cm^{-1}.

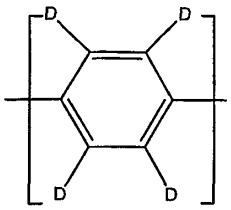
Este producto presenta igualmente mejores propiedades mecánicas (tensión de rotura de 130 Mpa) que los productos de la técnica anterior.

Ejemplo 9

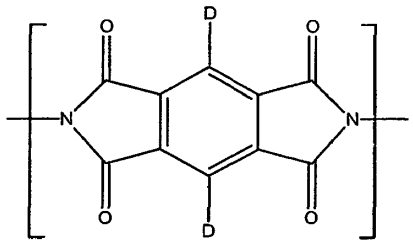
Este ejemplo ilustra la preparación de una poliimida que comprende un motivo repetido de fórmula (Ia), un motivo repetido de fórmula (IIb) y un motivo repetido de fórmula (III):



(Ia)



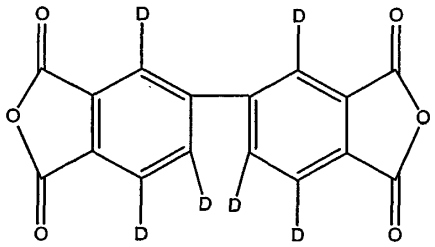
(IIb)



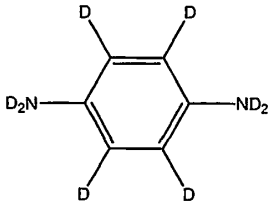
(III)

Los reactivos básicos son los siguientes:

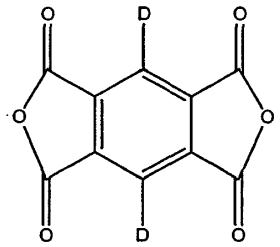
- dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico-d_6 (abreviado BPDA-d_6) de fórmula:



- p-fenilendiamina-d_8 (abreviado p-PDA-d_8) de fórmula:



- dianhídrido piromelítico deuterado-d_2 (PMDa-d_2) de fórmula:



La poliimida descrita anteriormente, denominada BPDA-d_6-PMDA-d_2-pPDA-d_8, se prepara según el mismo modo de operación que el del ejemplo 1 y experimenta los mismos análisis.

La tabla 9 siguiente agrupa los resultados relativos a los análisis anteriormente mencionados.

TABLA 9

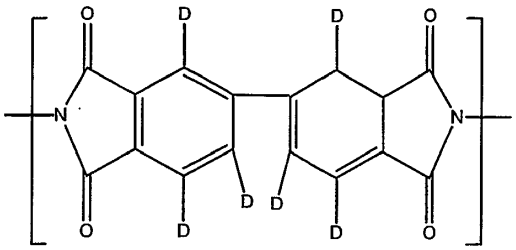
Producto del ejemplo 9 BPDA-d_6-PMDA-d_2-pPDA-d_8	Valor
Módulo de Young E (en GPa)	8
Tensión de rotura σ_r (en Mpa)	300
Deformación de rotura ε_r (en %)	25
Coeficiente de expansión térmica (10^{-5} °K)	1,3
Longitud de onda de vibración de enlaces C-D (en cm^{-1})	2257

Este producto presenta transparencia en la zona de 2500 a 3500 cm^{-1}.

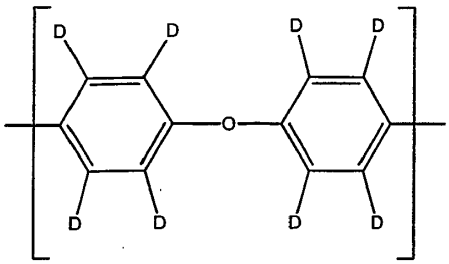
Este producto presenta igualmente excelentes propiedades mecánicas (tensión de rotura 300 MPa) con relación a los productos de la técnica anterior.

Ejemplo 10

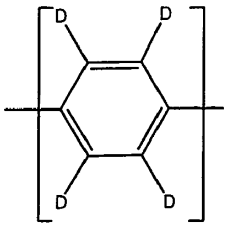
Este ejemplo ilustra la preparación de una poliimida que comprende un motivo repetido de fórmula (Ia), un motivo repetido de fórmula (IIb) y un motivo repetido de fórmula (IId):



(Ia)



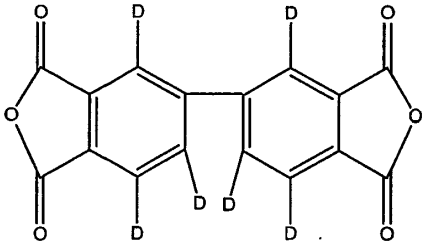
(IId)



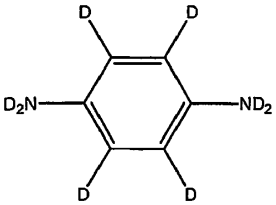
(IIb)

Los reactivos básicos son los siguientes:

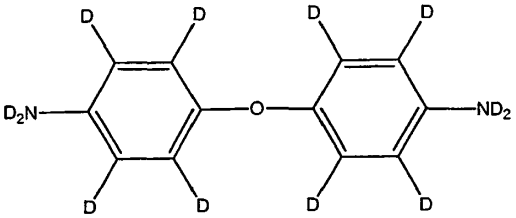
- dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico-d_6 (abreviado BPDA-d_6) de fórmula:



- p-fenilendiamina-d_8 (abreviado p-PDA-d_8) de fórmula:



- oxidianilina-d_{12} (abreviado ODA-d_{12}) de fórmula:



La poliimida descrita anteriormente, denominada BPDA-d_6-pPDA-d_8-oDA-d_{12}, se prepara según el mismo modo de operación que el del ejemplo 1 y experimenta los mismos análisis.

La tabla 10 siguiente agrupa los resultados relativos a los análisis anteriormente mencionados.

TABLA 10

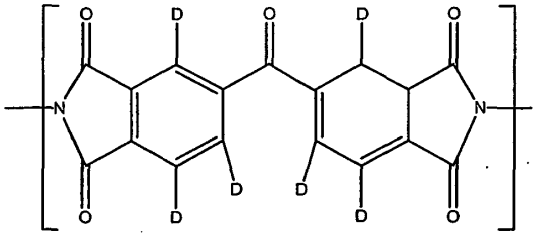
Producto del ejemplo 10 BPDA-d_6-pPDA-d_8-ODA-d_{12}	Valor
Módulo de Young E (en GPa)	7
Tensión de rotura σ_r (en MPa)	210
Deformación de rotura ε_r (en %)	35
Coeficiente de expansión térmica (10^{-5} °K)	0,5
Longitud de onda de vibración de enlaces C-D (en cm^{-1})	2255

Este producto presenta transparencia en la zona de 2500 a 3500 cm^{-1}.

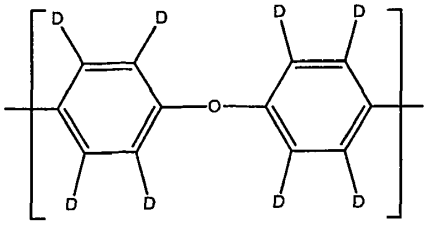
Este producto presenta igualmente muy buenas propiedades mecánicas (tensión de rotura de 210 MPa) con relación a los productos de la técnica anterior.

Ejemplo 11

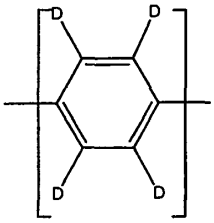
Este ejemplo ilustra la preparación de una poliimida que comprende un motivo repetido de fórmula (Ic), un motivo repetido de fórmula (IIb) y un motivo repetido de fórmula (IId):



(Ic)



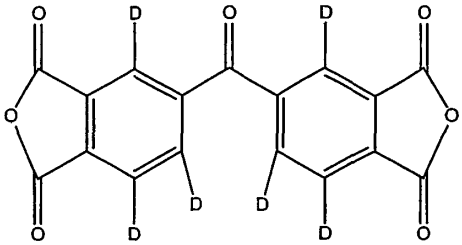
(IId)



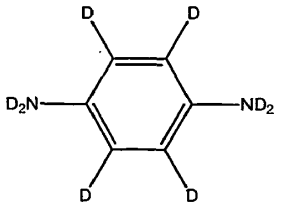
(IIb)

Los reactivos básicos son los siguientes:

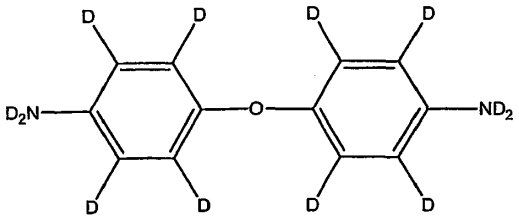
- dianhídrido de 3,3',4,4'-benzofenona-d_6 (abreviado BTDA-d_6) de fórmula:



- p-fenilendiamina-d_8 (abreviado p-PDA-d_8) de fórmula:



- oxidianilina-d_{12} (abreviado ODA-d_{12}) de fórmula:



La poliimida descrita anteriormente, denominada BTDA-d_2-$_P$PDA-d_8-ODA-d_{12}, se prepara según el mismo modo de operación que el del ejemplo 1 y experimenta los mismos análisis.

La tabla 11 siguiente agrupa los resultados relativos a los análisis anteriormente mencionados.

TABLA 11

Producto del ejemplo 11 BTDA-d_2-pPDA-d_8-ODA-d_{12}	Valor
Módulo de Young E (en GPa)	5
Tensión de rotura σ_r (en Mpa)	145
Deformación de rotura ε_r (en %)	25
Coeficiente de expansión térmica (10^{-5} °K)	2
Longitud de onda de vibración de enlaces C-D (en cm^{-1})	2262

Este producto presenta transparencia en la zona de 2500 a 3500 cm^{-1}.

Este producto presenta igualmente mejores propiedades mecánicas que los productos de la técnica anterior.

Referencias citadas

[1] Kitano, “Reports on Progress in Polymer Physics in Japan”, vol 43, 2000;

[2] Saint-Clair *et al.*, *Sampe Journal*, agosto de 1985, pág. 28-33;

[3] US 5.233.018;

[4] US 6.048.986;

[5] Wallace *et al.*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 103 (1995), 435-439;

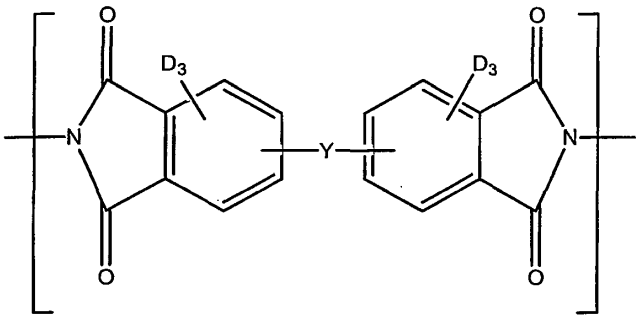
[6] Werstiuk *et al.*, Can. J. Chem., vol 52, 2169-2171, 1973;

[7] Artamkina *et al.*, traducido de Zhurnal Organicheskoi Khimii, vol.16, n° 4, 99.698-702, abril de 1980.

REIVINDICACIONES

1. Poliimida deuterada cuyo esqueleto comprende una alternancia entre:

- al menos un motivo repetido que responde a la fórmula (I) siguiente:

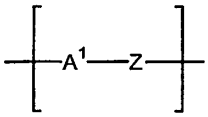


(I)

en la que:

Y representa un enlace sencillo o un grupo espaciador; y

- al menos un motivo repetido que responde a la fórmula (II) siguiente:



(II)

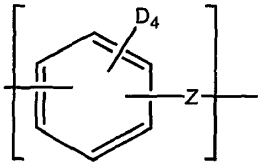
en la que:

A^1 representa un grupo aromático perdeuterado que comprende de 6 a 10 átomos de carbono; y

Z representa un enlace sencillo o un grupo elegido entre $-O-C_6D_4-$, $-CO-C_6D_4-$, $-C_6D_4-$.

2. Poliimida deuterada según la reivindicación 1, en la que Y es un grupo espaciador y es un grupo elegido entre -O-, $-CD_2-$, -CO-, $-SO_2-$, $-C_6D_4-$.

3. Poliimida deuterada según la reivindicación 1 o 2, en la que el motivo repetido según la fórmula (II) es el motivo repetido de fórmula (IIa) siguiente:

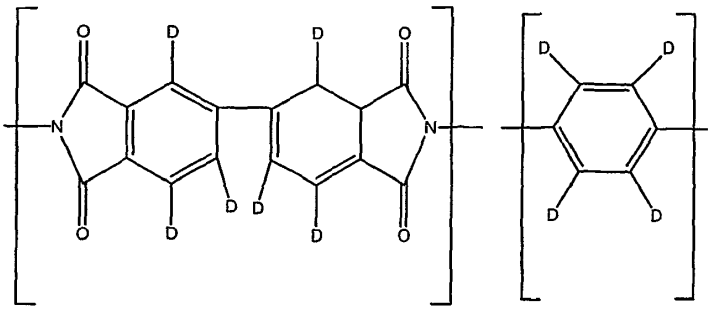


(IIa)

en la que Z responde a la misma definición que la dada en la reivindicación 1.

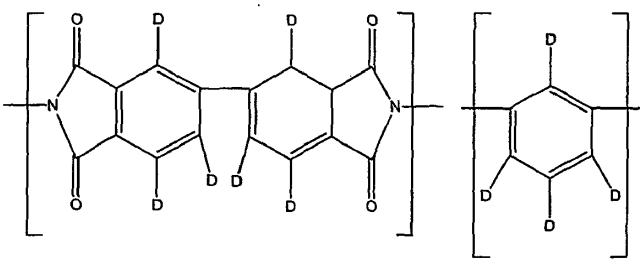
4. Poliimida deuterada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, elegida del grupo constituido por las poliimidas elegidas entre:

- poliimidas que comprenden el motivo de fórmula (Ia) y el motivo repetido de fórmula (IIb) siguientes:



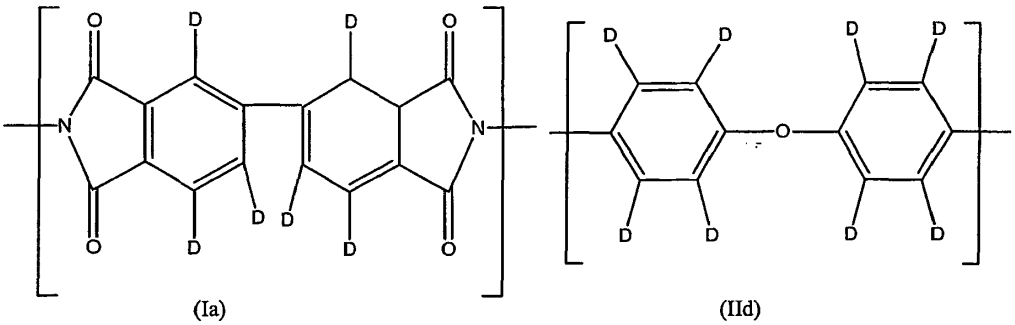
(Ia) (IIb)

- poliimidas que comprenden el motivo repetido de fórmula (Ia) y el motivo repetido de fórmula (IIc) siguientes:



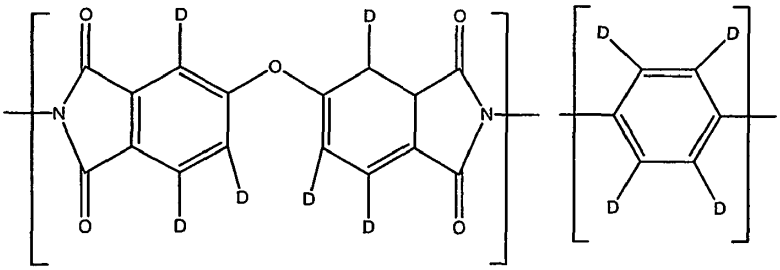
(Ia) (IIc)

- poliimidas que comprenden el motivo repetido de fórmula (Ia) y el motivo repetido de fórmula (IId) siguientes:



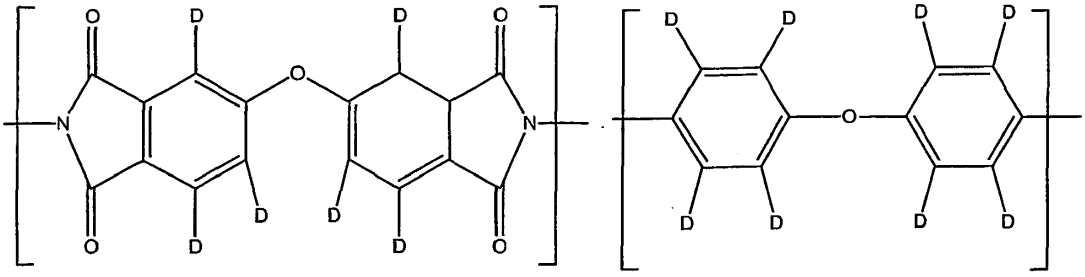
(Ia) (IId)

- poliimidas que comprenden el motivo repetido de fórmula (Ib) y el motivo repetido de fórmula (IIb) siguientes:



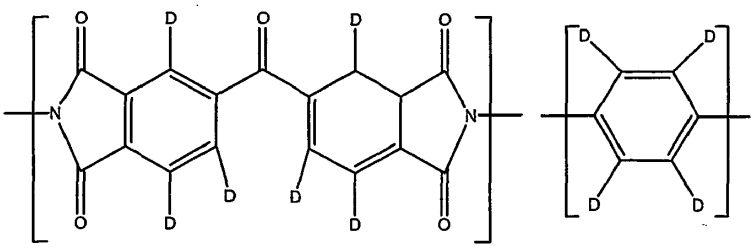
(Ib) (IIb)

- poliimidas que comprenden el motivo repetido de fórmula (Ib) y el motivo repetido de fórmula (IId) siguientes:



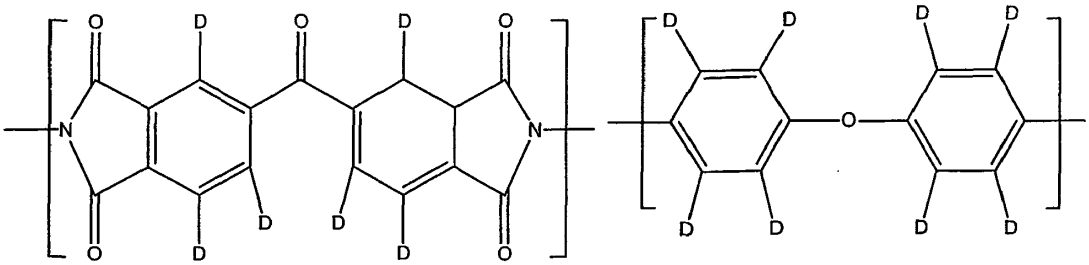
(Ib) (IId)

- poliimidas que comprenden el motivo repetido de fórmula (Ic) y el motivo repetido de fórmula (IIb) siguientes:



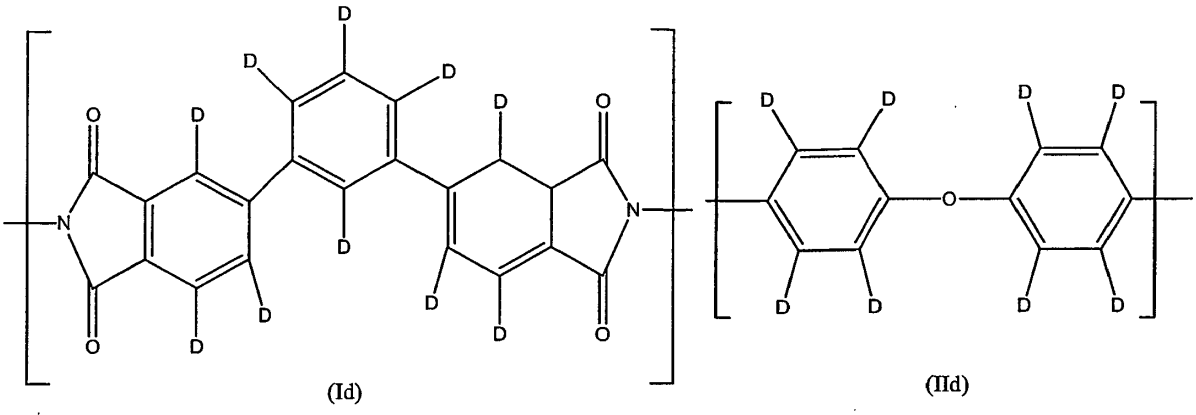
(Ic) (IIb)

- poliimidas que comprenden el motivo repetido de fórmula (Ic) y el motivo repetido de fórmula (IId) siguientes:



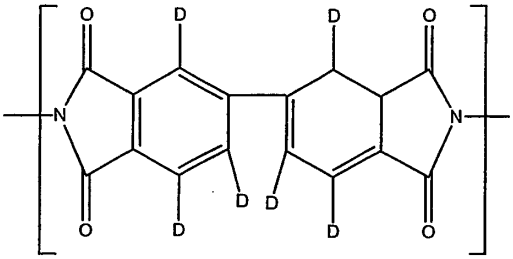
(Ic) (IId)

- poliimidas que comprenden el motivo repetido de fórmula (Id) y el motivo repetido de fórmula (IId) siguientes:

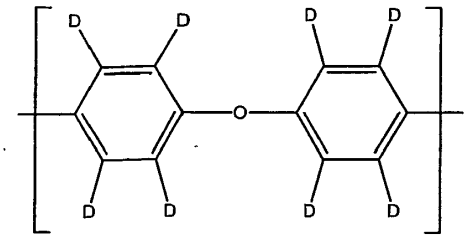


(Id) (IId)

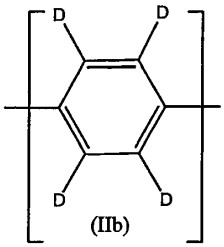
- poliimidas que comprenden el motivo repetido de fórmula (Ia), el motivo repetido de fórmula (IIb) y el motivo repetido de fórmula (IId) siguientes:



(Ia)

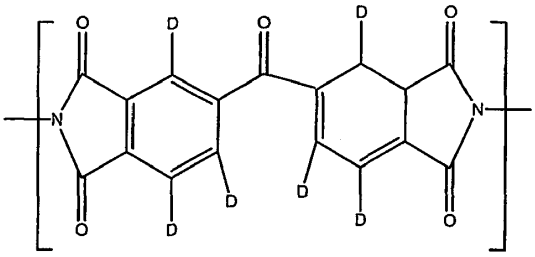


(IId)

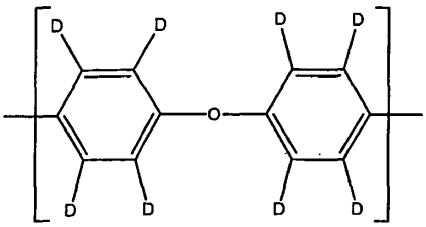


(IIb)

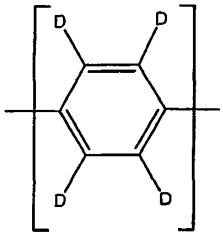
- poliimidas que comprenden el motivo repetido de fórmula (Ic), el motivo repetido de fórmula (IIb) y el motivo repetido de fórmula (IId) siguientes:



(Ic)

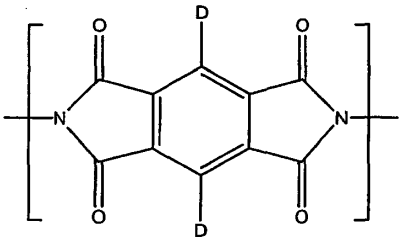


(IId)



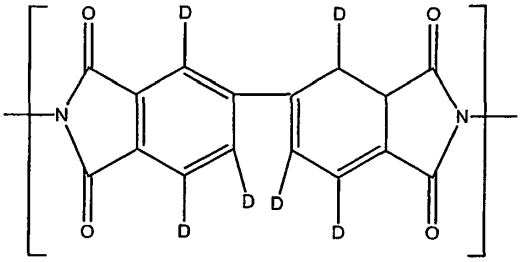
(IIb)

5. Poliimida deuterada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además un motivo que responde a la fórmula (III) siguiente:

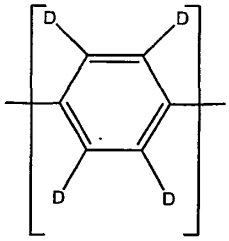


(III)

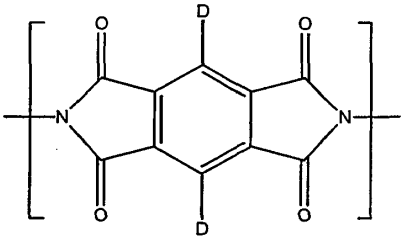
6. Poliimida deuterada según la reivindicación 5, que comprende el motivo repetido de fórmula (Ia), el motivo repetido de fórmula (IIb) y el motivo repetido de fórmula (III) siguientes:



(Ia)



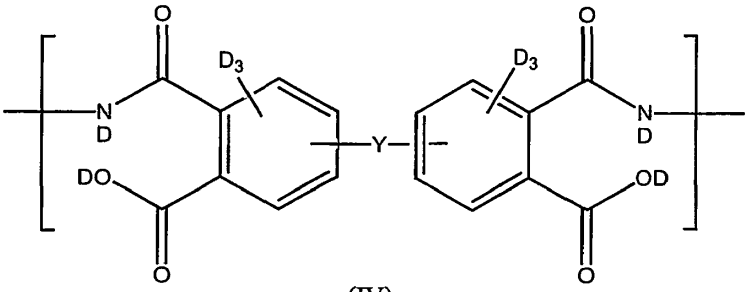
(IIb)



(III)

7. Procedimiento de preparación de una poliimida deuterada tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, comprendiendo dicho procedimiento una etapa consistente en tratar por calentamiento a una temperatura adecuada una solución de un poli(amidoácido), cuyo esqueleto comprende una alternancia entre

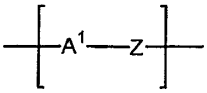
- al menos un motivo repetido de la fórmula (IV) siguiente:



(IV)

en la que Y responde a la misma definición que la dada en la reivindicación 1; y

- al menos el motivo repetido de fórmula (II):



(II)

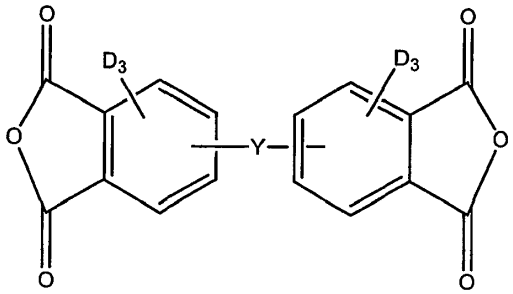
en la que A^1 y Z responden a las mismas definiciones que las dadas en la reivindicación 1;

estando determinada la temperatura de calentamiento de manera que se obtenga una imidación total de dicho poli(amidoácido).

8. Procedimiento de preparación según la reivindicación 7, en el que la temperatura de calentamiento adecuada es una temperatura que va de 80 a 400ºC.

9. Procedimiento de preparación según la reivindicación 7 u 8, en el que la solución de poli(amidoácido) se prepara mediante policondensación en un disolvente:

- de al menos un monómero de la fórmula (V) siguiente:



(V)

en la que Y responde a la misma definición que la dada en la reivindicación 1, y

- de al menos un monómero de la fórmula (VI) siguiente:

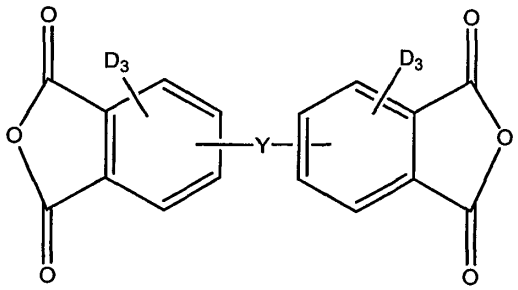
$ND_2-A^1-Z-ND_2$

(VI)

en la que A^1 y Z responden a las mismas definiciones que las dadas en la reivindicación 1.

10. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el disolvente es un disolvente dipolar aprótico elegido del grupo constituido por N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF) y dimetilacetamida (DMAC).

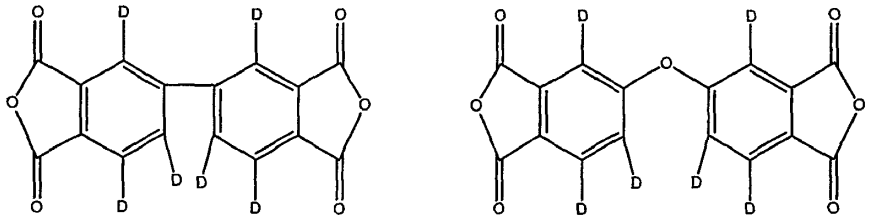
11. Monómero de dianhídrido deuterado que responde a la fórmula (V) siguiente:

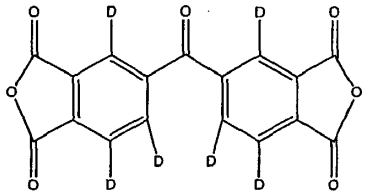


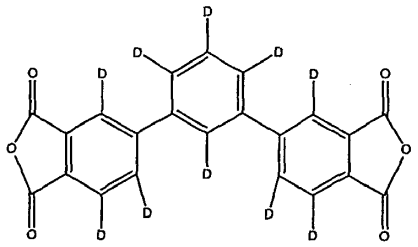
(V)

en la que Y responde a la misma definición que la dada en la reivindicación 1.

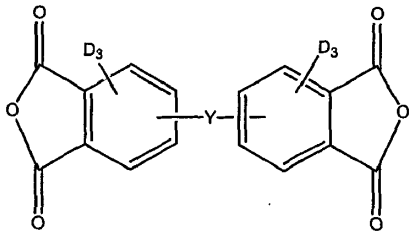
12. Monómeros de dianhídrido deuterado que responden a una de las fórmulas siguientes:







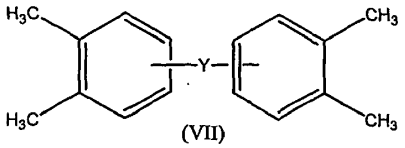
13. Procedimiento de preparación de monómeros de fórmula (V):



(V)

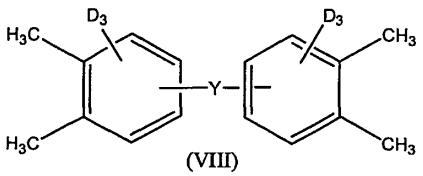
en la que Y responde a la misma definición que la dada en la reivindicación 1, comprendiendo sucesivamente dicho procedimiento las etapas siguientes:

- someter un compuesto de fórmula (VII):



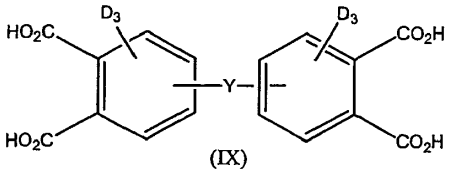
(VII)

a una deuteración de forma que se obtenga un compuesto de fórmula (VIII):



(VIII)

- someter el compuesto obtenido anteriormente a una oxidación de manera que se obtenga un compuesto de fórmula (IX):



(IX)

- someter el compuesto obtenido anteriormente a una ciclodeshidratación de forma que se obtenga el compuesto de fórmula (V).

14. Procedimiento de preparación de monómeros de diamina deuterada de fórmula (VI):

$$ND_2-A^1-Z-ND_2$$

(VI)

en la que A^1 y Z responden a las mismas definiciones que las dadas en la reivindicación 1, comprendiendo sucesivamente dicho procedimiento las etapas siguientes:

- hacer reaccionar un compuesto de fórmula (XI):

$$NH_2-A^1-Z-NH_2$$

(XI)

con un ácido mineral HX de forma que se obtenga una sal de amonio de fórmula (XII):

$$X^-NH_3^+-A^1-Z-NH_3^+X^-$$

(XII)

en la que X representa un halogenuro;

- hacer reaccionar dicha sal de amonio con agua deuterada a una presión adecuada, seguido de una reacción con una base de manera que se obtenga el monómero de fórmula (VI).

15. Película basada en una poliimida deuterada tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

16. Uso de una poliimida deuterada tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como material transparente en la zona de 2500 a 3500 cm^{-1}.