

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 892**

51 Int. Cl.:

C07C 65/38 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C09J 179/08 (2006.01)

C07D 307/89 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2011 E 11714980 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 2558434**

54 Título: **Reticulante novedoso**

30 Prioridad:

06.12.2010 EP 10193811

16.04.2010 EP 10160198

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

07.01.2014

73 Titular/es:

**NEXAM CHEMICAL AB (100.0%)
Medicon Village, Scheelevägen 2
223 81 Lund, SE**

72 Inventor/es:

**ROSENBERG, JAN-ERIK;
RÖME, DANIEL;
PERSSON, DAVID;
LAGER, ERIK;
KNUTSSON, MALIN y
MOMCILOVIC, DANE**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 436 892 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

Reticulante novedoso

5 Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a novedosos rematadores de los extremos reticulables para oligo- y poliimidadas, rematadores de los extremos que comprenden triples enlaces carbono-carbono. Además, la presente invención se refiere a compuestos que comprenden un residuo de tales rematadores de los extremos reticulables
10 novedosos, tales como una oligo- o poliimida rematada en los extremos. También se refiere a un artículo que comprende la oligo- o poliimida, en el que la oligo- o poliimida se ha reticulado opcionalmente calentándola.

Antecedentes

15 **[0002]** Se han usado desde hace tiempo polímeros como material de sustitución de otros materiales, tales como metales. Tienen la ventaja de ser material de peso ligero, que son relativamente fáciles de moldear. Sin embargo, los polímeros tienen normalmente menor resistencia mecánica en comparación con los metales. Además, son menos resistentes al calor.

20 **[0003]** La necesidad de polímeros resistentes condujo al desarrollo de poliimidadas aromáticas. Las poliimidadas son polímeros que comprenden enlaces imida. Las poliimidadas aromáticas se sintetizan normalmente por condensación de monómeros de dianhídrido de ácido carboxílico aromático tales como dianhídrido piromelítico, anhídrido 4,4'-oxidiftálico, dianhídrido de 2,2-bis-[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]-propano, dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico o dianhídrido de 3,3',4,4'-tetracarboxibifenilo, con monómeros de diamina aromáticos,
25 tales como 4,4'-oxidianilina, 1,4-diaminobenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,3-bis-(4-aminofenoxi)benceno, 1,3-bis-(3-aminofenoxi)benceno, metilendianilina o 3,4'-oxidianilina.

[0004] Las poliimidadas obtenidas mediante condensación de dianhídrido piromelítico y 4,4'-oxidianilina se comercializan, entre otros, bajo las marcas registradas Vespel® y Meldin®. Son materiales que son de peso ligero y
30 flexibles y que tienen buena resistencia al calor y a los productos químicos.

[0005] Además, las poliimidadas termoestables tienen buenas propiedades inherentes, tales como propiedades de desgaste y de fricción, buenas propiedades eléctricas, resistencia a la radiación, buena estabilidad a temperaturas criogénicas y buenas propiedades retardantes de la llama. Por tanto, se usan en la industria
35 electrónica para cables flexibles, como película aislante sobre alambre de imán y para tubos médicos. Los materiales de poliimida también se usan en aplicaciones expuestas a alta o baja temperatura como partes estructurales en las que la buena temperatura es un requisito previo para la función.

[0006] La necesidad de mejorar la procesabilidad, a la vez que se mantienen las propiedades mecánicas, de poliimidadas para su uso en aviones y aplicaciones aeroespaciales condujo a la introducción de tecnologías de la reticulación. A medida que se reticulan las cadenas de polímero, pueden ser más cortas, mientras que las propiedades mecánicas se mantienen o incluso mejoran. Cadenas de polímero más cortas tienen la ventaja de ser más fáciles de procesar, ya que la viscosidad de fundido del polímero es menor.

45 **[0007]** Ejemplos de tales tecnologías de reticulación incluyen las bismaleimidadas y las resinas PMR basadas en nadimida, que se someten a curado a temperaturas próximas a 250 °C. Sin embargo, tales poliimidadas termoestables no resistirán la degradación oxidativa a exposición a largo plazo a temperaturas por encima de 200 °C, ya que los restos de reticulación tienen menos estabilidad térmica en comparación con las unidades de oligoimida.

50 **[0008]** En intentos por mejorar la estabilidad térmica se han desarrollado poliimidadas termoestables que contienen especies aromáticas sustituidas con feniletinilo como restos reactivos.

[0009] El documento US 5.567.800 desvela oligómeros de imida terminados con feniletinilo (PETI). Tales oligómeros pueden prepararse preparando primero oligómeros de ácido ámico terminados en amino a partir de
55 dianhídrido(s) y un exceso de diamina(s) y posteriormente rematando en los extremos los oligómeros de ácido ámico terminados en amino resultantes con anhídrido feniletinilftálico (PEPA). Los oligómeros de ácido ámico se deshidratan posteriormente a los oligómeros de imida correspondientes.

[0010] Tras el calentamiento, los triples enlaces reaccionarán y reticularán la poliimida rematada en los

extremos, mejorando así adicionalmente su resistencia al calor y resistencia mecánica. Como se ha desvelado por el documento US 5.567.800, es necesario calentar a al menos 350 °C para curar la PETI.

[0011] Sin embargo, para algunas aplicaciones la alta temperatura de curado puede considerarse un problema. Por ejemplo, las propiedades (tales como el coeficiente de expansión térmica) de películas de poliimida flexibles, que tienen una temperatura de fusión inferior a 350 °C, pueden mejorarse mediante reticulación. Sin embargo, la alta temperatura (por encima de 350 °C) necesaria para iniciar la reticulación hará imposible el procesamiento.

[0012] Si la temperatura de curado puede reducirse, puede formarse una película a partir de una disolución. Durante la etapa de secado, el curado puede entonces iniciarse calentando la película sin fundirla.

[0013] Como una alternativa a PEPA, también se ha usado anhídrido etinilftálico (EPA) como reticulante en poliimidas (Hergenrother, P. M., "Acetylene-terminated Imide Oligomers and Polymers Therefrom", Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., vol. 21 (1), pág. 81-83, 1980). Aunque las poliimidas que comprenden EPA pueden reticularse a una temperatura alto menor, es decir, a aproximadamente 250 °C, sufre otros inconvenientes. El intercambio del grupo feniletinilo con un grupo etinilo implica que se favorecen otras rutas de reacción distintas al mecanismo de curado deseado, tal como extensión de cadenas. Como consecuencia, el EPA no ha encontrado ningún amplio uso como sustitución para PEPA como rematador de los extremos de curado a baja temperatura. Además, la fabricación de EPA requiere química de grupos protectores que dificulta su potencial comercial.

[0014] El documento US 6.344.523 trata lo desventajoso de la alta temperatura de curado tratada anteriormente y desvela que usar derivados de azufre o de azufre orgánico como promotores del curado puede reducir la temperatura de curado de PETI. Sin embargo, la introducción de tales promotores sufre otras desventajas. En particular, el curado produce extensión de cadenas en vez de reticulación ya que dos grupos etinilo reaccionan juntos con un radical azufre formando por último lugar una estructura de tiofeno.

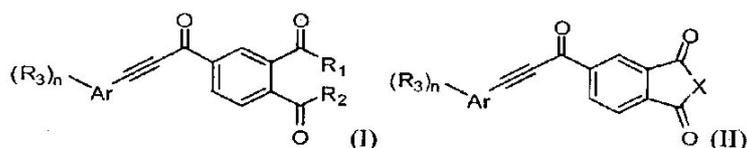
[0015] Así, existe una necesidad dentro de la materia de un monómero de reticulación alternativo que venza las deficiencias anteriormente mencionadas, para sustituir PEPA y EPA en poli- y oligoimidas.

30

Resumen

[0016] Por consiguiente, la presente invención busca mitigar, aliviar, eliminar o evadir una o más de las deficiencias anteriormente identificadas en la materia y desventajas individualmente o en cualquier combinación, proporcionándose un compuesto según la fórmula (I) o (II)

35



en las que

40 "Ar" es un arilo o un heteroarilo;

R1 y R2 están seleccionados independientemente del grupo que consiste en OH, halógeno, O-alquilo C1-C8, NH2, NH-alquilo C1-8, N(alquilo C1-8)2, en los que dicho alquilo puede ser igual o diferente, OC(O)alquilo C1-8, O-alquilen C0-1-fenilo y NH-alquilen C0-1-fenilo;

45 R3 se selecciona, independientemente de si "n" es 2 o más, del grupo que consiste en alquilo C1-4, O-alquilo C1-4, halógeno, ciano, nitro, fluoro C1-4-alquilo;

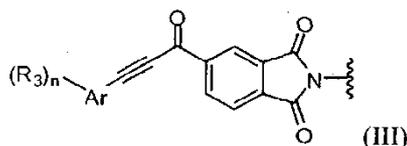
el (los) sustituyente(s) R3 puede(n) conectarse a cualquier átomo sustituible de "Ar";

"n" es un número entero de 0 (cero) a 5; y

"X" está seleccionado del grupo que consiste en O (oxígeno), NH, N-fenilo, N-bencilo y N-alquilo C1-8. Un ejemplo preferido de un compuesto tal es 5-(3-fenilprop-2-inoil)isobenzofurano-1,3-diona.

50

[0017] Otro aspecto de la invención se refiere a una oligo- o poliimida que comprende un residuo según la fórmula (III)



en la que

la línea ondulada indica el punto de unión a la oligo- o poliimida;

5 "Ar" es un arilo o un heteroarilo;

R3 se selecciona, independientemente de si "n" es 2 o más, del grupo que consiste en alquilo C1-4, O-alquilo C1-4, halógeno, ciano, nitro, fluoro C1-4-alquilo;

el (los) sustituyente(s) R3 puede(n) conectarse a cualquier átomo sustituible de "Ar"; y

"n" es un número entero de 0 (cero) a 5. Normalmente, una oligo- o poliimida tal comprende al menos un residuo de

10 un dianhídrido aromático seleccionado del grupo que consiste en dianhídrido piromelítico, anhídrido 4,4'-oxidiftálico, dianhídrido de 2,2-bis-[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]-propano, dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico, dianhídrido de 3,3',4,4'-tetracarboxibifenilo, anhídrido 4,4',5,5'-sulfonildiftálico y 5,5'-(perfluoropropano-2,2-diil)bis(isobenzofurano-1,3-diona) y al menos un residuo de una diamina aromática seleccionada del grupo que consiste en 4,4'-oxidianilina, 1,4-diaminobenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,3-bis-(4-aminofenoxi)benceno, 1,3-bis-(3-aminofenoxi)benceno, metilendianilina y 3,4'-oxidianilina. La oligo- o poliimida

15 puede tener opcionalmente un peso molecular promedio en número de aproximadamente 1.000 a 20.000, tal como de aproximadamente 2.500 a 10.000. Además, la oligo- o poliimida puede comprender uno o dos residuos según la fórmula (III), 1 a 19, 20 a 200 o más de 200 residuos de dicha diamina aromática y el dianhídrido aromático, respectivamente.

20

[0018] Otro aspecto de la invención se refiere a composición que comprende una oligo- o poliimida tal. Una composición tal puede comprender un polímero adicional, y/o al menos una carga, refuerzo, pigmento y/o plastificante. Normalmente, la composición comprende al menos el 10% en peso de la oligo- o poliimida.

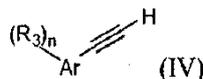
25 **[0019]** Otro aspecto de la invención se refiere al uso de un compuesto según la fórmula (I) o (II) para endurecer una resina epoxi. Además, un aspecto de la invención se refiere a una resina epoxi endurecida obtenible endureciendo una resina epoxi con un compuesto según la fórmula (I) o (II). Además, un aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de endurecimiento de resina epoxi. Un procedimiento tal comprende la etapa de mezclar un compuesto según la fórmula (I) o (II) con la resina epoxi. Posteriormente, la mezcla resultante puede calentarse.

30

[0020] Otro aspecto de la invención se refiere al artículo que comprende una oligo- o poliimida, o una resina epoxi, que comprende un residuo de un compuesto según la fórmula (I) o (II). La oligo- o poliimida, o la resina epoxi, se ha curado preferentemente calentándola.

35 **[0021]** Otro aspecto de la invención se refiere al procedimiento de producir un compuesto según la fórmula (II) como se ha desvelado anteriormente, en la que "X" es O (oxígeno). Un procedimiento tal comprende la etapa de

- hacer reaccionar cloruro de anhídrido trimelítico con un compuesto según la fórmula (IV)



40

en la que

"Ar" es un arilo o un heteroarilo,

R3 se selecciona, independientemente de si "n" es 2 o más, del grupo que consiste en alquilo C1-4, O-alquilo C1-4, halógeno, ciano, nitro, fluoro C1-4-alquilo;

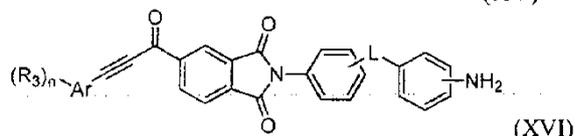
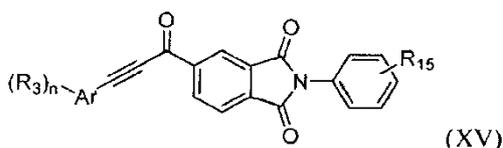
45

el (los) sustituyente(s) R3 puede(n) conectarse a cualquier átomo sustituible de "Ar", y

"n" es un número entero de 0 (cero) a 5. La reacción entre anhídrido trimelítico y el compuesto según la fórmula (IV) puede realizarse en presencia de un compuesto que comprende paladio y un compuesto que comprende cobre.

50 **[0022]** Otro aspecto de la invención se refiere a una oligo- o poliimida obtenible por copolimerización de un compuesto según la fórmula (I) o (II), un dianhídrido aromático y una diamina aromática.

[0023] Otro aspecto de la invención se refiere a un compuesto según la fórmula (XV) o (XVI)



en las que

5 "Ar" es un arilo o un heteroarilo;

"n" es un número entero de 0 (cero) a 5;

R3 se selecciona, independientemente de si "n" es 2 o más, del grupo que consiste en alquilo C1-4, O-alquilo C1-4, halógeno, ciano, nitro, fluoro C1-4-alquilo;

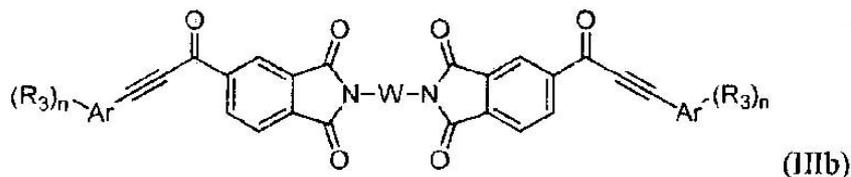
10 R15 es OH, NH2, COOH, C(O)O-alquilo C1-8 o C(O)Cl, y está conectado a cualquier átomo de carbono sustituible del residuo de benceno indicado de fórmula (XV);

"L" es un enlace directo o un resto seleccionado del grupo que consiste en -O-, -S-, -C(O)-, -C(CH₂)₂-, -C(CF₃)₂-, -CH₂-, grupo 3-oxifenoxi, grupo 4-oxifenoxi, grupo 4'-oxi-4-bifenoxi y grupo 4-[1-(4-oxifenil)-1-metiletil]fenoxi; y

"L" y el grupo NH₂ de fórmula (XVI), respectivamente, están conectados a cualquier átomo de carbono sustituible del residuo de benceno indicado respectivo de fórmula (XVI).

15

[0024] Otro aspecto de la invención se refiere a un derivado según la fórmula (IIIb)



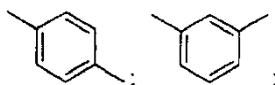
20 en la que

"Ar" es un arilo o un heteroarilo;

"n" es un número entero de 0 (cero) a 5;

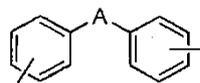
R3 se selecciona, independientemente de si "n" es 2 o más, del grupo que consiste en alquilo C1-4, O-alquilo C1-4, halógeno, ciano, nitro, fluoro C1-4-alquilo; y

25 "W" es un radical seleccionado del grupo que consiste en:



y

30



en la que "A" es un enlace directo o un resto seleccionado del grupo que consiste en -O-, -S-, -C(O)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CH₂-, grupo 3-oxifenoxi, grupo 4-oxifenoxi, grupo 4'-oxi-4-bifenoxi y grupo 4-[1-(4-oxifenil)-1-metiletil]fenoxi.

35

[0025] Otro aspecto de la invención se refiere a una composición que comprende un derivado según la fórmula (IIIb), y una oligo- o poliimida que comprende un residuo de un compuesto según la fórmula (I) o (II), y/o una oligo- o poliimida no acetilénica.

40

[0026] Características adicionalmente ventajosas de la invención se definen en las reivindicaciones dependientes. Además, características ventajosas de la invención se elaboran en realizaciones desveladas en el presente documento.

5 Resumen detallado de las realizaciones preferidas

Definiciones:

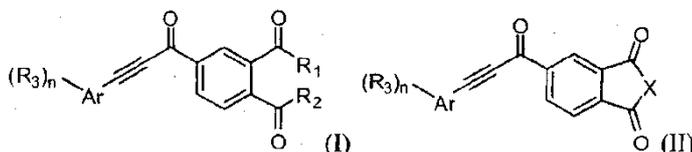
- [0027]** En el contexto de la presente solicitud e invención se aplican las siguientes definiciones:
- 10 **[0028]** Como se usa en el presente documento, "halo" o "halógeno" se refiere a flúor, cloro, bromo y yodo.
- [0029]** Como se usa en el presente documento, "alquilo", usado solo o como un sufijo o prefijo, está previsto que incluya tanto grupos hidrocarburo alifáticos saturados de cadena ramificada como lineal que tienen de 1 a 12
15 átomos de carbono o si se proporciona un número especificado de átomos de carbono, entonces se prevé ese número específico. Por ejemplo "alquilo C1-6" indica alquilo que tiene 1, 2, 3, 4, 5 ó 6 átomos de carbono. Si el número específico que denota el grupo alquilo es el número entero 0 (cero), está previsto un átomo de hidrógeno como sustituyente en la posición del grupo alquilo. Por ejemplo, "N(alquilo C0)₂" es equivalente a "NH₂" (amino).
- 20 **[0030]** Como se usa en el presente documento, "alquilenilo" o "alquileno", usado solo o como un sufijo o prefijo, está previsto que incluya grupos hidrocarburo alifáticos saturados de cadena lineal que tienen de 1 a 12 átomos de carbono o si se proporciona un número especificado de átomos de carbono, entonces se prevé ese número específico. Por ejemplo, "alquilenilo C1-6" "alquileno C1-6" indica alquilenilo o alquileno que tiene 1, 2, 3, 4,
25 5 ó 6 átomos de carbono. Si el número específico que denota el grupo alquilenilo o alquileno es el número entero 0 (cero), un enlace pretende enlazar los grupos sobre los que está sustituido el grupo alquilenilo o alquileno. Por ejemplo, "NH(alquilenilo C0)NH₂" es equivalente a "NHNH₂" (hidrazino) como se usa en el presente documento, los grupos enlazados por un grupo alquileno o alquilenilo pretenden unirse al primer o al último carbono del grupo alquileno o alquilenilo. En el caso de metileno, el primer y el último carbono es el mismo. Por ejemplo, "H₂N(alquilenilo C2)NH₂", "H₂N(alquilenilo C3)NH₂", "N(alquilenilo C4)", "N(alquilenilo C5)" y "N(alquilenilo C2)₂NH" es equivalente a 1,2-
30 diaminoetano, 1,3-diaminopropano, pirrolidinilo, piperidinilo y piperazinilo, respectivamente
- [0031]** Ejemplos de alquilo incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, t-butilo, pentilo y hexilo.
- 35 **[0032]** Ejemplos de alquileno o alquilenilo incluyen, pero no se limitan a, metileno, etileno, propileno y butileno.
- [0033]** Como se usa en el presente documento, "fluoroalquilo" y "fluoroalquileno", usados solos o como un sufijo o prefijo, se refieren a grupos en los que uno, dos, o tres del (de los) hidrógeno(s) unido(s) a cualquiera de los carbonos de los grupos alquilo y alquileno correspondientes están sustituidos con flúor
- 40 **[0034]** Ejemplos de fluoroalquilo incluyen, pero no se limitan a, trifluorometilo, difluorometilo, fluorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-fluoroetilo y 3-fluoropropilo.
- [0035]** Ejemplos de fluoroalquileno incluyen, pero no se limitan a, difluorometileno, fluorometileno, 2,2-
45 difluorobutileno y 2,2,3-trifluorobutileno.
- [0036]** Como se usa en el presente documento, el término "arilo" se refiere a una estructura de anillo que comprende al menos un anillo aromático, constituido por 5 a 14 átomos de carbono. Estructuras de anillo que contienen 5, 6, 7 y 8 átomos de carbono serían grupos aromáticos de un único anillo, por ejemplo, fenilo. Estructuras de anillo que contienen 8, 9, 10, 11, 12, 13 ó 14 átomos de carbono serían policíclicas, por ejemplo, naftilo. El anillo aromático puede estar sustituido en una o más posiciones. El término "arilo" también incluye sistemas de anillo policíclicos que tienen dos o más anillos cíclicos en los que dos o más carbonos son comunes a dos anillos adyacentes (los anillos son "anillos condensados") en los que al menos uno de los anillos es aromático, por ejemplo, los otros anillos cíclicos pueden ser cicloalquilos, cicloalquilenilos, cicloalquilenilos y/o arilos
- 55 **[0037]** Los términos orto, meta y para se aplican a bencenos disustituidos en 1,2, 1,3 y 1,4, respectivamente. Por ejemplo, los nombres 1,2-dimetilbenceno y orto-dimetilbenceno son sinónimos
- [0038]** Como se usa en el presente documento, "heteroarilo" se refiere a un heterociclo aromático que tiene al

menos un anillo con carácter aromático (por ejemplo, 6 electrones deslocalizados) o al menos dos anillos conjugados con carácter aromático (por ejemplo, $4n + 2$ electrones deslocalizados en la que "n" es un número entero), y que comprende hasta aproximadamente 14 átomos de carbono, y que tiene al menos un miembro de anillo de heteroátomo tal como azufre, oxígeno, o nitrógeno. Grupos heteroarilo incluyen sistemas monocíclicos y 5 bicíclicos (por ejemplo, que tienen 2 anillos condensados).

[0039] Como se usa en el presente documento, el término "sustituible" se refiere a un átomo al que puede unirse covalentemente un hidrógeno, y al que otro sustituyente puede estar presente en lugar del hidrógeno. Un ejemplo no limitante de átomos sustituibles incluye los átomos de carbono de piridina. El átomo de nitrógeno de 10 piridina no es sustituible según esta definición.

Realizaciones

[0040] Se ha revelado inesperadamente que los compuestos según la fórmula (I) o (II), 15



en las que

"Ar" es un arilo, tal como fenilo o naftilo, o un heteroarilo, tal como tiofenilo o furanilo;

20 R1 y R2 están seleccionados independientemente del grupo que consiste en OH, halógeno, tal como cloro, O-alquilo C1-C8, tal como O-alquilo C1-C4, NH2, NH-alquilo C1-8, N(alquilo C1-8)₂, en los que dicho alquilo puede ser igual o diferente, OC(O)alquilo C1-8, O-alquilen C0-1-fenilo y NH-alquilen C0-1-fenilo;

R3 se selecciona, independientemente de si "n" es 2 o más, del grupo que consiste en alquilo C1-4, tal como metilo, O-alquilo C1-4, tal como metoxi, halógeno, ciano, nitro, fluoro C1-4-alquilo, tal como trifluorometilo;

25 el (los) sustituyente(s) R3 puede(n) conectarse a cualquier átomo sustituible de "Ar";

"n" es un número entero de 0 (cero) a 5;

"Ar" está sin sustituir si "n" es 0 (cero); y

"X" está seleccionado del grupo que consiste en O (oxígeno), NH, N-fenilo, N-bencilo y N-alquilo C1-8;

30 pueden usarse como rematadores de los extremos para oligo- y poliimididas para obtener oligo- y poliimididas rematadas en los extremos que pueden reticularse a temperaturas significativamente menores en comparación con PETI.

[0041] Así, una realización se refiere a un compuesto según la fórmula (I) o (II) como se ha desvelado en el presente documento.

35

[0042] Normalmente, oligo- y poliimididas que comprenden residuos de compuestos según la fórmula (I) o (II) pueden reticularse (curarse) bien por debajo de 300 °C, tal como a aproximadamente 250 °C. Así, tales oligo- y poliimididas pueden reticularse a temperaturas en la que oligo- y poliimididas que comprenden EPA también están reticuladas.

40

[0043] Sin embargo, a diferencia de EPA, los compuestos según la fórmula (I) o (II) no tienen átomo de hidrógeno directamente unido al triple enlace carbono-carbono (hidrógeno acetilénico). Como consecuencia, en comparación con EPA, la reticulación está más favorecida para compuestos según la fórmula (I) o (II) ya que para tales compuestos no es posible el acoplamiento cabeza a cabeza no oxidativo (acoplamiento de Straus). Además, la 45 síntesis de compuestos según la fórmula (I) o (II) no depende de la química del grupo protector que disminuye la complejidad de su fabricación en comparación con EPA.

[0044] Se ha encontrado adicionalmente que los compuestos según la fórmula (I) o (II) son solubles en una variedad más diversa de disolventes en comparación con PEPA. Como ejemplo, se ha encontrado que la 5-(3-fenilprop-2-inoil)isobenzofurano-1,3-diona es soluble al menos en cresol, dimetilacetamida (DMAc), dimetilformamida (DMF), sulfóxido de dimetilo (DMSO), metiletilcetona (MEK), a temperaturas elevadas (por ejemplo, 75 °C), N-metil-2-pirrolidona (NMP) y tetrahidrofurano (THF).

50

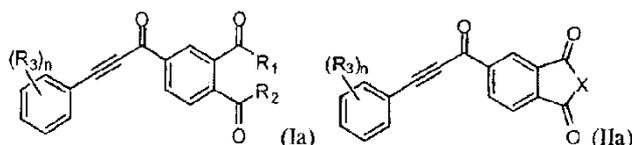
[0045] La preparación de compuestos según la fórmula (I) o (II) se basa generalmente en materiales de 55 partida fácilmente disponibles tales como anhídrido trimelítico y etinilariilos, tales como etinilbenceno.

[0046] Normalmente, el anhídrido trimelítico se activa mediante reacción con cloruro de tionilo para formar un cloruro de ácido, que se acopla a un etinilarilo en una reacción catalizada por paladio.

5 **[0047]** Según una realización, "Ar" en la fórmula (I) y (II) es un arilo, tal como fenilo o naftilo. Preferentemente, "Ar" es fenilo. "Ar" también puede ser un equivalente funcional a fenilo, tal como tiofenilo.

[0048] Si "Ar" es fenilo, entonces los compuestos según la fórmula (I) o (II) pueden representarse por la fórmula (Ia) o (IIa), respectivamente,

10



en las que R1, R2, R3 y "X" tienen el significado indicado anteriormente para la fórmula (I) y (II) en la fórmula (Ia) y (IIa), R3 puede conectarse a cualquiera de los átomos de carbono sustituibles en el grupo fenilo

15

[0049] El número entero "n" es preferentemente 0 (cero) o 1, siendo tal como 0 (cero). Si "n" es 1 o más, R3 se selecciona preferentemente, independientemente de si "n" es 2 o más, del grupo que consiste en metilo, metoxi, nitro y trifluorometilo. Como "n" puede ser 0 (cero), "Ar" puede estar sin sustituir.

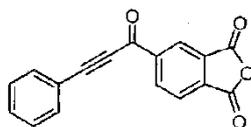
20 **[0050]** Según una realización, "n" es 0 (cero) y "Ar" es fenilo.

[0051] Aunque el compuesto usado en la fabricación de oligo- y poliimidaz rematadas en los extremos puede ser un compuesto según la fórmula (I), el compuesto inicialmente sintetizado es normalmente un compuesto según la fórmula (II). En un compuesto según la fórmula (II), "X" es preferentemente O (oxígeno), NH o NMe, siendo tal como O (oxígeno). Como se ha entendido fácilmente por el experto habitual, los compuestos según la fórmula (II) pueden convertirse fácilmente en compuestos según la fórmula (I), tal como mediante reacción con alcoholes monohidroxilados.

30 **[0052]** Según una realización, los compuestos que van a usarse como rematadores de los extremos se sintetizan como compuestos según la fórmula (II). Estos compuestos pueden entonces convertirse en compuestos según la fórmula (I) antes de ser usados como rematadores de los extremos. En tales compuestos, R1 y R2 están seleccionados preferentemente de OH, cloro y O-alkilo C1-C8, tal como metilo o etilo. Preferentemente, R1 y R2 representan el mismo tipo de sustituyente.

35 **[0053]** Además de lo que se ha descrito anteriormente, R1 y R2 pueden también representar un grupo activado para acoplamiento con aminas, por ejemplo, un grupo éster activado. El acoplamiento de grupos carboxi y grupos amino para crear amidas es una reacción común y se han descrito diversas formas de activación del grupo carboxi para tal acoplamiento dentro de la materia. Como un ejemplo, en Tetrahedron 2404, 60, 2447-2467, se han revisado diversos agentes de acoplamiento para el acoplamiento de péptidos, es decir, acoplamiento de grupos carboxi y grupos amino, en síntesis orgánica. En una realización en la que "Ar" es fenilo y "n" es uno, el sustituyente puede estar en posición para (representando así "Ar" benceno sustituido en 1,4) que tiene un sustituyente en la posición 2 (orto), puede aumentar la temperatura de curado y de esta forma, dependiendo de las circunstancias, ser ventajoso o desventajoso.

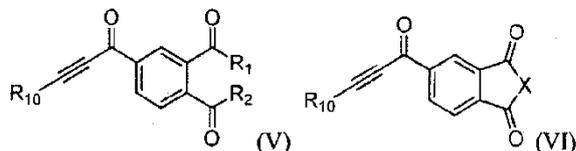
45 **[0054]** En una realización preferida, el compuesto según la fórmula (I) o (II) es 5-(3-fenilprop-2-inoil)isobenzofurano-1,3-diona, también indicada PETA (anhídrido feniletiniltrimelítico). PETA tiene la estructura indicada a continuación.



50

[0055] Además de los compuestos según la fórmula (I) y (II), otra realización se refiere a compuestos según la

fórmula (V) y (VI)



5 en las que

R1 y R2 están seleccionados independientemente del grupo que consiste en OH, halógeno, tal como cloro, O-alquilo C1-C8, tal como O-alquilo C1-C4, NH₂, NH-alquilo C1-8, N(alquilo C1-8)₂, en los que dicho alquilo puede ser igual o diferente, OC(O)alquilo C1-8, O-alquilen C0-1-fenilo y NH-alquilen C0-1-fenilo;

R3 se selecciona, independientemente de si "n" es 2 o más, del grupo que consiste en alquilo C1-4, tal como metilo, O-alquilo C1-4, tal como metoxi, halógeno, ciano, nitro, fluoro C1-4-alquilo, tal como trifluorometilo;

R10 es hidrógeno o alquilo C1-4, tal como metilo o terc-butilo, tal como metilo;

el (los) sustituyente(s) R3 puede(n) conectarse a cualquier átomo sustituible de "Ar";

"n" es un número entero de 0 (cero) a 5;

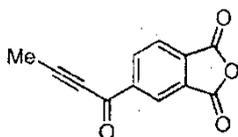
"Ar" está sin sustituir si "n" es 0 (cero); y

15 "X" está seleccionado del grupo que consiste en O (oxígeno), NH, N-fenilo, N-bencilo y N-alquilo C1-8.

[0056] Similar a los compuestos según la fórmula (I) y (II), los compuestos según la fórmula (V) y (VI) también pueden usarse como rematadores de los extremos para polímeros. Sin embargo, se prevé que la temperatura de curado de los compuestos según la fórmula (V) y (VI) pueda ser inferior a la temperatura de curado de compuestos según la fórmula (I) y (II).

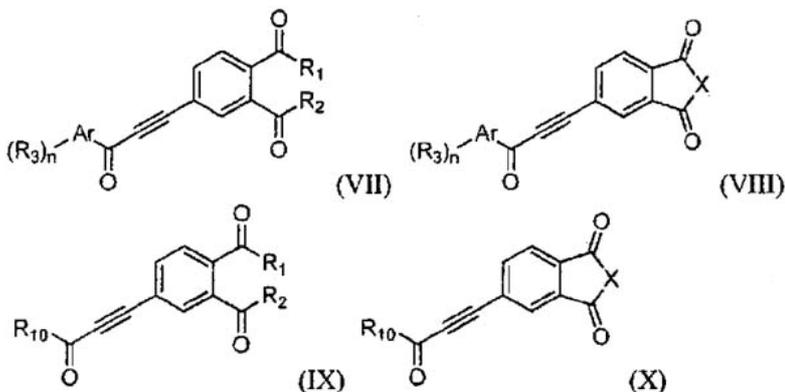
[0057] La preparación de compuestos según la fórmula (V) o (VI) se basa generalmente en materiales de partida fácilmente disponibles, tales como anhídrido trimelítico y propino. Normalmente, el anhídrido trimelítico se activa mediante reacción con cloruro de tionilo para formar un cloruro de ácido, que se acopla a o propino en una reacción catalizada con paladio.

[0058] Un ejemplo preferido de un compuesto según la fórmula (VI) es 5-(but-2-inoil)isoindolin-1,3-diona, también indicada META (anhídrido metilnitiltrimelítico). META tiene la estructura indicada a continuación



30

[0059] Además de los compuestos según la fórmula (I), (II), (V) y (VI), otra realización se refiere a compuestos según la fórmula (VII), (VIII), (IX) y (X)



35

en las que

"Ar" es un arilo, tal como fenilo o naftilo, o un heteroarilo, tal como tiofenilo o furanilo;

R1 y R2 están seleccionados independientemente del grupo que consiste en OH, halógeno, tal como cloro, O-alquilo C1-C8, tal como O-alquilo C1-C4, NH₂, NH-alquilo C1-8, N(alquilo C1-8), en los que dicho alquilo puede ser igual o

5 diferente, OC(O)alquilo C1-8, O-alquilen C0-1-fenilo y NH-alquilen C0-1-fenilo;

R3 se selecciona, independientemente de si "n" es 2 o más, del grupo que consiste en alquilo C1-4, tal como metilo, O-alquilo C1-4, tal como metoxi, halógeno, ciano, nitro, fluoro C1-4-alquilo, tal como trifluorometilo;

R10 es hidrógeno o alquilo C1-4, tal como metilo o terc-butilo, tal como metilo;

el (los) sustituyente(s) R3 puede(n) conectarse a cualquier átomo sustituible de "Ar";

10 "n" es un número entero de 0 (cero) a 5;

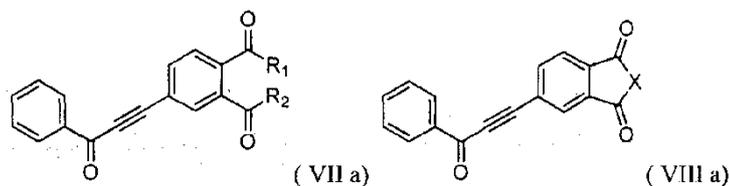
"Ar" está sin sustituir si "n" es 0 (cero); y

"X" está seleccionado del grupo que consiste en O (oxígeno), NH, N-fenilo, N-bencilo y N-alquilo C1-8.

[0060] Similar a los compuestos según la fórmula (I) y (II), los compuestos según la fórmula (VII), (VIII), (IX) y

15 (X) también pueden usarse como rematadores de los extremos para polímeros.

[0061] Ejemplos preferidos de compuestos según la fórmula (VII) o (VIII) son compuestos según la fórmula (VII a) o (VIa)

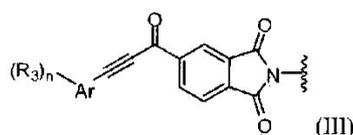


20

en las que R1, R2 y "X" tienen el significado indicado anteriormente para la fórmula (VII) y (VIII).

[0062] Como los compuestos según la fórmula (I) o (II) son adecuados como rematadores de los extremos

25 reticulables para oligo- o poliimidas, que pueden curarse, por ejemplo, reticularse, a bajas temperaturas, tales como por debajo de 300 °C, otra realización se refiere a una oligo- o poliimida que comprende un residuo de un compuesto según la fórmula (I) o (II), tal como un residuo según la fórmula (III)



30

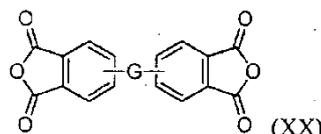
en la que la línea ondulada indica el punto de unión a la oligo- o poliimida, y "Ar", "n" y R3 tienen el mismo significado que en fórmula (I) y (II).

[0063] La oligo- o poliimida que va a rematarse en los extremos puede ser, por ejemplo, una oligo- o poliimida

35 terminada en amino, tal como una oligo- o poliimida terminada en amino obtenible por polimerización de un dianhídrido aromático y una diamina aromática. Puede usarse un ligero exceso de la diamina aromática. Además, la oligo- o poliimida rematada en los extremos con un compuesto según la fórmula (I) o (II), por ejemplo, una oligo- o poliimida que comprende oligo- o poliimida que comprende un residuo según la fórmula (III), puede comprender

40

[0064] Según una realización, el dianhídrido aromático puede ser dianhídrido piromelítico o un dianhídrido según la fórmula general (XX)



45

en la que "G" representa un enlace directo o un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo

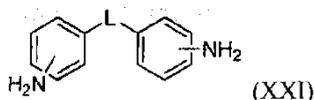
carbonilo, un grupo metileno, un grupo sulfona, un grupo sulfuro, un grupo éter, un grupo -C(O)-fenilen-C(O)-, un grupo isopropilideno, un grupo hexafluoroisopropilideno, un grupo 3-oxifenoxi, un grupo 4-oxifenoxi, un grupo 4'-oxi-4-bifenoxi y un grupo 4-[1-(4-oxifenil)-1-metiletil]fenoxi; y en la que "G" puede conectarse en la posición 4 ó 5 y la posición 4' ó 5', respectivamente, en los residuos de isobenzofurano-1,3-diona.

5

[0065] Son igualmente posibles dianhídridos aromáticos simétricos, además de dianhídridos aromáticos asimétricos.

[0066] Ejemplos preferidos de los dianhídridos aromáticos comprenden dianhídrido piromelítico, anhídrido 10 4,4'-oxidiftálico, dianhídrido de 2,2-bis-[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]-propano, dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, dianhídrido de 3,3',4,4'-tetracarboxibifenilo, anhídrido 4,4',5,5'-sulfonildiftálico y 5,5'-(perfluoropropano-2,2-diil)bis(isobenzofurano-1,3-diona).

[0067] Según una realización, la diamina aromática puede ser 1,4-diaminobenceno, 1,3-diaminobenceno, o 15 una diamina según la fórmula general (XXI)



en la que los grupos amino pueden conectarse a cualquier átomo de carbono sustituible en los residuos de benceno, es decir, a la posición 2, 3 ó 4, y la posición 2', 3' o 4', respectivamente; y "L" es un enlace directo o un resto seleccionado del grupo que consiste en -O-, -S-, -C(O)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CH₂-, grupo 3-oxifenoxi, grupo 4-oxifenoxi, grupo 4'-oxi-4-bifenoxi y grupo 4-[1-(4-oxifenil)-1-metiletil]fenoxi.

[0068] Preferentemente, los grupos amino están conectados a la posición 3 ó 4 de los residuos de benceno 25 respectivos. Son igualmente posibles diaminas simétricas, por ejemplo, diaminas sustituidas en 3,3' y 4,4' según la fórmula general (XXI), además de diaminas asimétricas, por ejemplo, diaminas sustituidas en 3,4' o 4,3' según fórmula general (XXI).

[0069] Como es muy conocido en la técnica, pueden usarse diaminas y dianhídridos aromáticos asimétricos 30 para preparar poliimidas con una estructura flexionada y rotacionalmente impedida que produce Tg alta, pero también en procesabilidad mejorada y alta fluidez del fundido junto con y solubilidad de la resina en disolvente orgánico.

[0070] Ejemplos de diaminas aromáticas preferidas comprenden 4,4'-oxidianilina, 1,4-diaminobenceno, 1,3- 35 diaminobenceno, 1,3-bis-(4-aminofenoxi)benceno, 1,3-bis-(3-aminofenoxi)benceno, metilendianilina o 3,4'-oxidianilina.

[0071] Según una realización, el dianhídrido aromático puede ser dianhídrido piromelítico o 5,5'- 40 (perfluoropropano-2,2-diil)bis(isobenzofurano-1,3-diona) y la diamina aromática puede ser 4,4'-oxidianilina, 1,4-diaminobenceno o 1,3-diaminobenceno.

[0072] Una oligo- o poliimida que comprende un residuo según la fórmula (III) puede tener, según una 45 realización, un peso molecular promedio en número de aproximadamente 1.000 a 20.000, tal como de aproximadamente 2.500 a 10.000. El peso molecular promedio en número, además del peso molecular promedio en peso, puede determinarse con cromatografía de exclusión molecular (GPC) o cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), usando una combinación de detección de la dispersión de la luz de ángulo múltiple (MALS) y detección del índice de refracción (RI).

[0073] Una oligoimida que comprende un residuo según la fórmula (III) puede tener, según una realización, un 50 peso molecular promedio en peso de aproximadamente 1.000 a 10.000, tal como de aproximadamente 2.500 a 7.5000. Además, una poliimida que comprende un residuo según la fórmula (III) puede tener, según una realización, un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 1.000 a 200.000, tal como de aproximadamente 25.000 a 100.000.

[0074] Como un ejemplo, una oligo- o poliimida que comprende un residuo según la fórmula (III) y que tiene 55 bajo peso molecular, por ejemplo, que comprende menos de 20 residuos de diamina, puede comprender, tal como

consistir en:

- uno o dos residuos según la fórmula (III);
- al menos uno, pero menos de veinte residuos, de una diamina aromática; y
- 5 - al menos uno, pero menos de veinte residuos, de un dianhídrido aromático.

[0075] Como otro ejemplo, una oligo- o poliimida que comprende un residuo según la fórmula (III) y que tiene peso molecular intermedio, por ejemplo, que comprende 20 o más residuos de diamina, pero menos de 200 residuos de diamina, puede comprender, tal como consistir en:

10

- uno o dos residuos según la fórmula (III);
- al menos 20, pero menos de 200 residuos, de una diamina aromática; y
- al menos 20, pero menos de 200 residuos, de un dianhídrido aromático.

15 **[0076]** Como un ejemplo adicional, una oligo- o poliimida que comprende un residuo según la fórmula (III) y que tiene alto peso molecular, por ejemplo, que comprende al menos 200 residuos de diamina, puede comprender, tal como consistir en:

- uno o dos residuos según la fórmula (III);
- 20 - al menos 200 residuos de una diamina aromática; y
- al menos 200 residuos de un dianhídrido aromático.

[0077] Como es muy conocido dentro de la materia, la preparación de oligo- y poliimidias se realiza preferentemente en, pero no se limitan a, disolventes apróticos, tales como dimetilacetamida, dimetilformamida o N-metilpirrolidona. Otros ejemplos de disolventes y mezclas de disolventes usados en la preparación de oligo- y poliimidias son cresol, cresol/tolueno, N-metilpirrolidona/*orto*-diclorobenceno, ácido benzoico y nitrobenzoceno. Tales disolventes pueden usarse para obtener oligo- y poliimidias, que también comprenden residuos PEPA y EBPA.

[0078] Incluso otros ejemplos de disolventes incluyen:

30

- Disolventes de fenol, tales como fenol, o-clorofenol, m-clorofenol, p-clorofenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 2,3-xilenol, 2,4-xilenol, 2,5-xilenol, 2,6-xilenol, 3,4-xilenol y 3,5-xilenol;
- Disolventes apróticos de amina tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dietilacetamida, N,N-dietilacetamida, N-metil-2-pirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidina, N-metilcaprolactama y hexametilfosforotriamida;
- 35 - Disolventes de éter tales como 1,2-dimetoxietano, éter bis(2-metoxietílico), 1,2-bis(2-metoxietoxi)etano, tetrahydrofurano, éter bis[2-(2-metoxietoxi)etilico], 1,4-dioxano y éter difenilico;
- Disolventes de amina tales como piridina, quinolina, isoquinolina, alfa-picolina, beta-picolina, gamma-picolina, isoforona, piperidina, 2,4-lutidina, 2,6-lutidina, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina y tributilamina; además de
- 40 - Otros disolventes, tales como sulfóxido de dimetilo, dimetilsulfona, sulfolano, difenilsulfona, tetrametilurea, anisol y agua.

[0079] Normalmente, los oligo- y poliimidias se preparan a un peso seco de los monómeros correspondientes a aproximadamente del 10 al 40% en peso.

45

[0080] En la preparación de oligo- y poliimidias, los monómeros se mezclan a temperatura ambiente o a temperatura ligeramente elevada, normalmente de aproximadamente 25 °C a 50 °C, para obtener un ácido oligo- o poliámico como producto intermedio. Entonces, el producto intermedio de ácido oligo- o poliámico se imidiza a una temperatura mucho mayor, tal como aproximadamente 180 °C, por deshidratación eliminando agua.

50

[0081] La deshidratación también puede accionarse químicamente, tal como mediante la adición de anhídrido acético, por lo que la imidización puede realizarse a menor temperatura, tal como temperatura ambiente, es decir, aproximadamente 20 a 25 °C, a aproximadamente 100 a 150 °C. Análogamente a PEPA y EPA, los compuestos según la fórmula (I) o (II), tal como PETA, pueden incorporarse, como se ha entendido fácilmente por el experto

55

habitual, en diferentes formas en oligo- y poliimidias.

[0082] Como un ejemplo, los compuestos según la fórmula (I) o (II) pueden copolimerizarse en la poliimida mediante la adición inicial o en una etapa posterior a una mezcla de reacción que comprende una diamina aromática y monómeros de dianhídrido aromático a polimerizar. Ejemplos de diaminas y dianhídridos aromáticos se han

facilitado anteriormente. En tal copolimerización puede preferirse mantener la temperatura de reacción por debajo de 120 °C, tal como por debajo de 100 °C o incluso por debajo de 60 °C, en la preparación del ácido oligo- o poliámico rematado en los extremos con un residuo de un compuesto según la fórmula (I) o (II). Como también el triple enlace carbono-carbono, que se conjuga con un carbonilo, de compuestos según la fórmula (I) o (II) puede ser puede reaccionar con aminas, puede preferirse que tantos grupos amino como sean posible hayan reaccionado con el dianhídrido aromático antes de que se haya elevado la temperatura para iniciar la imidización.

5 **[0083]** Al igual que la formación de oligo- y poliimidias implica la formación de productos intermedios de ácido oligo- o poliámico, pueden aislarse productos intermedios de ácido oligo- o poliámico rematados en los extremos con un compuesto según la fórmula (I) o (II), además de oligo- o poliimida rematada en los extremos, con un compuesto
10 según la fórmula (I) o (II).

[0084] Los compuestos de fórmula (I) o (II) también pueden hacerse reaccionar con un ácido oligo- o poliámico terminado en amino o una oligo- o poliimida terminada en amino, respectivamente, después de su preparación.

15 **[0085]** Pueden usarse diversas relaciones molares de un compuesto según la fórmula (I) o (II), una diamina aromática y un dianhídrido aromático para obtener oligo- o poliimida rematada en los extremos con un compuesto según la fórmula (I) o (II). Además, la cantidad molar relativa de la diamina aromática y/o el compuesto según la fórmula (I) o (II), que actúan de terminador cadena, puede usarse para controlar el grado de polimerización.

20 **[0086]** Según una realización, la siguiente cantidad molar relativa de un compuesto según la fórmula (I) o (II), una diamina aromática y un dianhídrido aromático puede usarse para obtener oligo- o poliimida rematada en los extremos con un compuesto según la fórmula (I) o (II):

25 diamina(s) aromática(s): 1,01 a 1,2;
dianhídrido(s) aromático(s): 1,0 y
compuesto(s) según la fórmula (I) o (II): 0,01 a 0,3

[0087] Como oligo- o poliimida va a rematarse en los extremos con PETA se prefiere emplear un ligero exceso de la diamina en comparación con la cantidad del dianhídrido. Sin embargo, el uso de un ligero exceso del dianhídrido también es posible, aunque puede hacer que el mono-remate de los extremos se favorezca con respecto al di-remate en los extremos.

35 **[0088]** A continuación se proporcionan ejemplos de relaciones molares de monómeros que pueden usarse para obtener oligo- o poliimida que comprende al menos un residuo de compuesto según la fórmula (I) o (II) con diverso peso molecular promedio en pesos.

Mw del polímero	5.000 n	10.000 n	25.000 n
6FDA	1,000	1,000	1,000
ODA	1,153	1,068	1,025
PETA	0,329	0,140	0,051

40 6FDA= 5,5'-(perfluoropropano-2,2-diil)bis(isobenzofurano-1,3-diona);
ODA=4,4'-oxidianilina; y
PETA= 5-(3-fenilprop-2-inoil)isobenzofurano-1,3-diona;

[0089] Las páginas 137 a 139 en la tesis de la disertación "Síntesis y caracterización de oligómeros de poliimida termoestables para el envasado de microelectrónica" por Debra Lynn Dunson, Virginia Polytechnic Institute and State University, de 2000, proporcionan orientación para calcular las relaciones molares si se usan monómeros con otros pesos moleculares. Además, la tesis también proporciona orientación para obtener otras oligo- y poliimidias con otros pesos moleculares promedio en peso. Además, la tesis proporciona información referente a la preparación de oligo- y poliimidias rematadas en los extremos con PEPA. Pueden emplearse procedimientos similares para preparar oligo- y poliimidias que comprenden residuos de compuestos según la fórmula (I) o (II). Así, la tesis de
50 disertación "Síntesis y caracterización de oligómeros de poliimida termoestables para el envasado de microelectrónica" por Debra Lynn Dunson, Virginia Polytechnic Institute and State University, de 2000, se incorpora en el presente documento por referencia.

[0090] En vez de añadir el compuesto según la fórmula (I) o (II), el compuesto según la fórmula (I) o (II)
55 también puede añadirse posteriormente a la reacción de la diamina aromática, y el dianhídrido aromático, es decir,

los compuestos según la fórmula (I) o (II), pueden usarse para rematar en los extremos un ácido oligo- o poli(ámico) obtenido. Posteriormente, el ácido oligo- o poli(ámico) rematado en los extremos puede ciclodeshidratarse para obtener residuos que comprenden oligo- o poliimida de un compuesto según la fórmula (I) o (II).

5 **[0091]** Otra realización de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de una oligo- o poliimida rematada en los extremos usando un compuesto según la fórmula (I) o (II). En un procedimiento tal, un compuesto según la fórmula (I) o (II), una diamina aromática y un dianhídrido aromático, pueden mezclarse en un disolvente. Ejemplos de disolventes, diaminas aromáticas y dianhídridos aromáticos se proporcionan en el presente documento anteriormente. Puede dejarse posteriormente que los monómeros reaccionen durante aproximadamente
10 1 a 24 horas a una temperatura de aproximadamente 20 °C a 50 °C, tal como a aproximadamente 25 °C, para obtener un ácido oligo- o poli(ámico) que comprende al menos un residuo de un compuesto según la fórmula (I) o (II). El ácido oligo- o poli(ámico) obtenido que comprende al menos un residuo de un compuesto según la fórmula (I) o (II) puede deshidratarse posteriormente para obtener una oligo- o poliimida que comprende residuo según la fórmula (III).

15 **[0092]** Como es fácilmente conocido para el experto, los ácidos oligo- o poli(ámicos) pueden deshidratarse de diversas formas. Similarmente, el ácido oligo- o poli(ámico) que comprende al menos un residuo de un compuesto según la fórmula (I) o (II) puede deshidratarse de diversas formas, tales como elevando la temperatura a aproximadamente 160 °C a 190 °C, tal como aproximadamente a 180 °C, durante aproximadamente 3 a 24 horas,
20 posteriormente a la reacción inicial a 20 °C a 50 °C durante aproximadamente 1 a 24 horas. La oligo- o poliimida obtenida que comprende al menos un residuo de un compuesto según la fórmula (I) o (II) puede entonces aislarse eliminando el disolvente.

[0093] Además, la imidización puede realizarse a una temperatura algo menor, por ejemplo, aproximadamente
25 120-150 °C, si se añade un agente de deshidratación químico tal como anhídridos, por ejemplo, anhídrido acético. Además, pueden usarse otros agentes desecantes tales como ortoésteres, por ejemplo, ortoformiato de trietilo, reactivos de acoplamiento, por ejemplo, carbodiimidas, tales como dicitohexilcarbodiimida (DCC) y diisopropilcarbodiimida (DIC), como agentes de deshidratación química. También pueden usarse reactivos de acoplamiento sobre soporte sólido como agentes de deshidratación química.

30 **[0094]** Además, la imidización puede incluso tener lugar durante el moldeo, tal como moldeo por compresión, del ácido oligo- o poli(ámico) que comprende al menos un residuo de un compuesto según la fórmula (I) o (II). En el moldeo por compresión, el molde se calienta normalmente a temperaturas 20-50 °C por encima del punto de reblandecimiento antes de cerrar el molde. Posteriormente a una imidación activada por calor y el cierre del molde,
35 la reticulación de la oligo- o poliimida obtenida que comprende al menos un residuo de un compuesto según la fórmula (I) o (II) se realiza elevando la temperatura más, tal como a aproximadamente, por ejemplo, a aproximadamente o inferior a 300 °C. Como ya se ha descrito, puede usarse un procedimiento de escalonamiento del calor isotérmico para curar oligo- o poliimida que comprende al menos un residuo de un compuesto según la fórmula (I) o (II). Así, la temperatura del molde del molde puede elevarse escalonadamente. Como ejemplo pueden
40 usarse las siguientes etapas de temperatura:

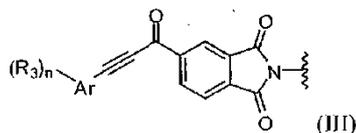
- 1) 220 a 240 °C;
- 2) 240 a 250 °C, y
- 3) 280 a 300 °.

45 **[0095]** Además, los compuestos según la fórmula (I) o (II) son adecuados como rematadores de los extremos no solo para oligo- y poliimidadas, sino también para otros tipos de oligómeros y polímeros que comprenden grupo(s) funcional(es) que puede(n) reaccionan con anhídridos carboxílicos, tales como compuestos según la fórmula (II), o ácidos carboxílicos o derivados de los mismos, tales como compuestos según la fórmula (I). Tales grupo(s)
50 funcional(es) puede(n) seleccionarse del grupo que consiste en grupos amino primarios, grupos hidroxilo y grupos epoxi.

[0096] Así, otra realización se refiere a una oligo- o poliamida, o una resina epoxi, que comprende al menos un residuo de un compuesto según la fórmula (I) o (II) como se desvela en el presente documento. Similarmente,
55 una realización se refiere a una oligo- o poliamida, o una resina epoxi, obtenible haciendo reaccionar el compuesto según la fórmula (I) o (II), como se desvela en el presente documento, con una oligo- o poliamida, o una resina epoxi.

[0097] Una oligo- o poliamida rematada en los extremos puede comprender, por consiguiente, un residuo

según la fórmula (III)



5 en la que la línea ondulada indica el punto de unión a la oligo- o poliamida, y "Ar", "n" y R3 tienen el mismo significado que en fórmula (I) y (II).

[0098] Como es fácilmente conocido para el experto, pueden usarse anhídridos para endurecer resinas epoxi. Se ha encontrado que compuestos según la fórmula (I) o (II), especialmente compuestos según la fórmula (II),
 10 pueden usarse para endurecer resinas epoxi. Además del endurecimiento tradicional de las resinas epoxi mediante reacción entre los grupos epoxi y el anhídrido, la resina epoxi rematada en los extremos con compuestos según la fórmula (I) o (II) puede curarse dejando reaccionar grupos etinilo, normalmente calentando adicionalmente la resina epoxi rematada en los extremos. Así puede obtenerse una resina epoxi endurecida con estabilidad térmica y resistencia mecánica mejoradas. Por consiguiente, una realización se refiere al uso de compuestos según la fórmula
 15 (I) o (II) para endurecer resinas epoxi. Además del endurecimiento, la resina epoxi endurecida puede curarse por calor, es decir, reticularse. Además, otra realización se refiere a resina epoxi endurecida obtenible por endurecimiento con compuestos según la fórmula (I) o (II). Una realización incluso adicional se refiere a un procedimiento de endurecimiento de resina epoxi. En un procedimiento tal, similar al endurecimiento de resinas epoxi basadas en anhídrido convencional, la resina epoxi se mezcla con un compuesto según la fórmula (I) o (II).
 20 Posteriormente, la mezcla puede calentarse para promover el endurecimiento.

[0099] Otra realización se refiere a composición que comprende una oligo- o poliimida que comprende un residuo según la fórmula (III). La composición puede comprender además al menos un polímero adicional, tal como al menos una oligo- o poliimida no acetilénica, y/o al menos una carga, refuerzo, pigmento, plastificante y/o cualquier
 25 otro aditivo conocido en la técnica. La oligo- o poliimida que comprende un residuo según la fórmula (III) está preferentemente presente en una cantidad correspondiente a al menos el 10% en peso, tal como a al menos el 25, 40, 60 o el 80% en peso de la composición. Además, la oligo- o poliimida que comprende un residuo según la fórmula (III) puede estar presente en una cantidad correspondiente a no superior al 90% en peso, tal como no superior al 80, 70 o el 50% en peso.

[0100] Otra realización se refiere a un artículo que comprende una oligo- o poliimida que comprende un residuo según la fórmula (III), o una resina epoxi endurecida usando un compuesto según la fórmula (I) o (II). Opcionalmente, la oligo- o poliimida, o la resina epoxi, en el artículo se ha reticulado calentándola. Normalmente,
 35 ejemplos de artículos, que comprenden una oligo- o poliimida que comprende un residuo según la fórmula (III), incluyen películas flexibles para electrónica, aislamiento de alambres, recubrimientos de alambres, esmaltes de alambres, tinta y componentes estructurales que llevan carga.

[0101] Similar a PEPA y EPA, compuestos según la fórmula (I) o (II), además de compuestos que comprenden un residuo de un compuesto tal, también pueden reticularse calentándolos. Sin desear quedar ligado a
 40 teoría alguna, se cree que, tras el calentamiento de las mezclas de compuestos que comprenden restos etinilo, estos restos empezarán eventualmente a reaccionar. La reacción de dos restos etinilo de moléculas separadas proporcionará un producto de cadena extendida, aunque se cree que la reacción de tres restos etinilo de moléculas separadas proporciona un resto de benceno con tres "brazos". Posteriormente, dos o tres restos etinilo presentes sobre tales "brazos" pueden reaccionar para formar un producto reticulado. La extensión de cadenas, pero
 45 especialmente la reticulación, mejorará las propiedades de un oligo- o polímero que comprende restos etinilo, como se ha mostrado que en la materia. La extensión de cadenas iniciada por calor, pero especialmente reticulación, de oligo- o polímeros que comprenden restos etinilo se denomina frecuentemente curado.

[0102] El curado de compuestos, tales como oligo- o poliimida que comprende un residuo según la fórmula (III), y composiciones o artículos que comprenden una oligo- o poliimida que comprende un residuo según la fórmula (III), puede llevarse a cabo mediante calentamiento.

[0103] Tal calentamiento puede realizarse en un procedimiento escalonado isotérmico. Como ejemplo, un procedimiento escalonado isotérmico tal puede empezar calentando el material que va curarse a 180 °C a 220 °C, tal
 55 como a aproximadamente 200 °C, durante algún tiempo, normalmente 1 a 2 horas. Sin embargo, también puede

usarse menos tiempo, tal como menos de 1 hora, o inferior a 30 minutos. Además, también pueden usarse tiempos más largos, tales como hasta 10 horas. Posteriormente, la temperatura puede aumentarse en las etapas. Cada etapa puede corresponderse con un aumento de la temperatura de 10 °C a 50 °C. Además, cada etapa puede tener una duración de 30 minutos a 10 horas, tal como 1 a 2 horas. La última etapa puede ser curar a una temperatura de 270 a 300 °C, tal como a aproximadamente 300 °C. En un procedimiento escalonado isotérmico, la duración de cada etapa isotérmica puede disminuir a medida que aumenta la temperatura. Empleando un procedimiento escalonado isotérmico puede promoverse el curado con respecto a la degradación, especialmente si el tiempo de cada etapa disminuye a medida que aumenta la temperatura. Otro ejemplo de un procedimiento escalonado isotérmico es un procedimiento que empieza a 175 °C, en que la temperatura se aumenta 25 °C cada hora hasta que se alcanzan 300 °C.

[0104] El curado también puede llevarse a cabo por calentamiento isotérmico a una temperatura de 220 °C a 270 °C, tal como 230 °C a 250 °C. El tiempo del calentamiento isotérmico puede ser 1 a 24 horas, tal como 5 a 15 horas.

[0105] El curado también puede ser un procedimiento de calentamiento con temperatura continuamente creciente. Preferentemente, la tasa de calentamiento es inicialmente lenta, pero se eleva gradualmente a medida que aumenta la temperatura.

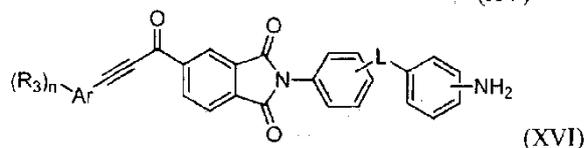
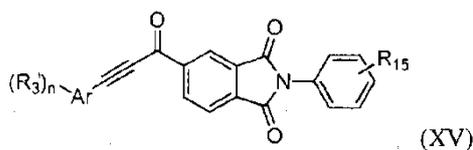
[0106] Un ciclo de curado para oligo- o poliimida que comprende un residuo según la fórmula (III) puede englobar, además de una etapa de curado, una etapa de pre-curado y/o una etapa de post-curado.

[0107] Una vez se ha preparado la resina, por ejemplo, una oligo- o poliimida que comprende un residuo según la fórmula (III), puede transferirse sobre fibra, cortarse o imprimirse en una película. Puede usarse una etapa de pre-cura. En una etapa tal puede aumentar el contenido seco. Además, también puede comenzar a crecer molecularmente. La temperatura durante esta etapa puede ser de 50 a 250 °C, tal como de 180 a 230 °C. La duración puede ser de minutos a horas, dependiendo del sistema y las propiedades deseadas. Posteriormente, la cura puede realizarse a una temperatura de 230 °C a 250 °C. La duración de la etapa de curado puede ser de 1 a 4 horas. El post-curado puede entonces realizarse opcionalmente para promover adicionalmente las propiedades del material.

[0108] Además, también puede usarse el curado alternativo de compuestos, tales como una oligo- o poliimida, que comprenden un residuo según la fórmula (III), o composiciones, o artículos, que comprenden un compuesto que comprende un residuo según la fórmula (III). Tal curado alternativo puede llevarse a cabo mediante la adición de compuestos que tienen al menos dos grupos amino, tal como diaminas o triaminas, a compuestos que comprenden un residuo según la fórmula (III) y calentar los compuestos. Los grupos amino de tales compuestos pueden reaccionar con el triple enlace carbono-carbono presente en el residuo según la fórmula (III) y así conectar entre sí compuestos que comprenden residuos según la fórmula (III) realizando alargamiento de cadenas.

[0109] La reactividad de los compuestos según la fórmula (I) o (II), que son adecuados para el remate de los extremos de oligo- y poliimidas terminadas en amina, puede alterarse mediante la reacción con compuestos, tales como aminofenoles o aminoresorcinoles, aminofenoles O-acetilados o aminoresorcinoles O-acetilados, ácidos o ésteres aminobenzoicos o aminoftálicos. Así, los compuestos según la fórmula (I) o (II) también pueden usarse para obtener reticulantes para poliétercetonas, policarbonatos, etc.

[0110] Según una realización, ejemplos de tales compuestos con reactividad alterada son compuestos según la fórmula (XV) y (XVI)



50

en las que

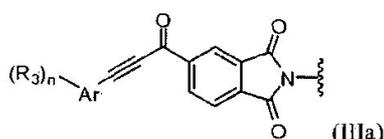
"Ar", "n" y R3 tienen el mismo significado que en la fórmula (I) y (II);

"L" tiene el mismo significado que en fórmula (XXI);

5 R15 es OH, NH₂, COOH, C(O)O-alquilo C1-8 o C(O)Cl, y está conectado a cualquier átomo de carbono sustituible del residuo de benceno indicado de fórmula (XV);

"L" y el grupo NH₂ de fórmula (XVI), respectivamente, pueden conectarse a cualquier átomo de carbono sustituible del residuo de benceno indicado respectivo de fórmula (XVI).

10 **[0111]** Debe observarse que R1 y R2 de fórmula (I) y "X" de fórmula (II) también pueden representar grupos más complejos. Así, una realización se refiere a derivados de compuestos según la fórmula (I) o (II). Especialmente, tales derivados pueden ser compuestos que comprenden un residuo según la fórmula (IIIa)



15

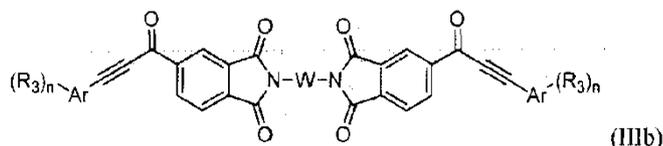
en la que la línea ondulada indica el punto de unión a la parte restante del derivado, y "Ar", "n" y R3 tienen el mismo significado que en la fórmula (I) y (II). Tales derivados pueden obtenerse haciendo reaccionar un compuesto que comprende al menos un grupo amino primario con un compuesto según la fórmula (I) o (II). Además, tales derivados pueden comprender al menos dos residuos según la fórmula (IIIa).

20

[0112] Ejemplos preferidos de tales derivados que comprenden al menos dos residuos según la fórmula (IIIa) son derivados que comprenden además al menos un residuo de una diamina aromática, tal como 1,3- o 1,4-diaminobenceno. Otros ejemplos de diaminas aromáticas 4,4'-oxidianilina, 1,4-diaminobenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,3-bis-(4-aminofenoxi)benceno, 1,3-bis-(3-aminofenoxi)benceno, metilendianilina, 4,4'-diaminodifenilsulfona y 3,4'-oxidianilina.

25

[0113] Según una realización, los derivados que comprenden al menos dos residuos según la fórmula (IIIa) pueden ser derivados según la fórmula (IIIb)



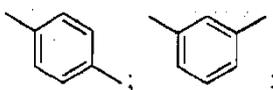
30

en la que

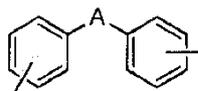
"Ar", "n" y R3 tienen el mismo significado que en la fórmula (I) y (II); y

"W" es un radical seleccionado del grupo que consiste en:

35



y



40

en las que "A" es un enlace directo o un resto seleccionado del grupo que consiste en -O-, -S-, -C(O)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CH₂-, grupo 3-oxifenoxi, grupo 4-oxifenoxi, grupo 4'-oxi-4-bifenoxi y grupo 4-[1-(4-oxifenil)-1-metiletil]fenoxi. En los derivados según la fórmula (IIIb), los radicales según la fórmula (IIIa) pueden conectarse a

45 cualquier átomo de carbono en los residuos de benceno de "W", es decir, a la posición 2, 3 ó 4, y la posición 2', 3' o

4', respectivamente. Son igualmente posibles derivados simétricos, por ejemplo, 4,4'-derivados, y derivados asimétricos, por ejemplo, 3,4'-derivados.

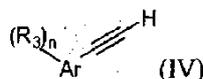
[0114] Los derivados según la fórmula (IIIb) pueden usarse como aditivos para oligo- o poliimidias rematadas en los extremos con un compuesto según la fórmula (I) o (II), por lo que la densidad de reticulación puede aumentarse. Además, los derivados según la fórmula (IIIb) pueden usarse como aditivos para oligo- o poliimida, por lo que pueden obtenerse redes interpenetrantes tras el curado de los derivados.

[0115] Así, otra realización se refiere a una composición que comprende un derivado según la fórmula (IIIb), y una oligo- o poliimida que comprende un residuo según la fórmula (III) y/o una oligo- o poliimida no acetilénica. Una composición tal puede comprender 1 al 20% en peso de un derivado según la fórmula (IIIb). Como un derivado según la fórmula (IIIb) puede actuar de resina curable, pueden usarse incluso mayores cantidades. Así, la cantidad del derivado según la fórmula (IIIb) en la composición puede ser, según una realización, del 20 al 100% en peso, tal como del 25 al 75% en peso.

[0116] Como se ha elaborado más adelante, PETA puede sintetizarse a partir de anhídrido trimelítico y etinilbenceno, estando ambos fácilmente disponibles. El anhídrido trimelítico puede obtenerse a partir de pseudocumeno (1,2,4-trimetilbenceno), mientras que el etinilbenceno puede obtenerse a partir de estireno o bromobenceno. Así, PETA puede producirse en grandes cantidades, que es un requisito previo para usar un reticulante dentro de la industria de los polímeros. Además, la disponibilidad de materiales de partida adecuados también significa que el precio puede mantenerse a un nivel moderado.

[0117] Otra realización se refiere a un procedimiento de producción de un monómero según la fórmula (II) como se ha desvelado en el presente documento. Un procedimiento tal comprende la etapa de:

25 - hacer reaccionar anhídrido trimelítico o un derivado del mismo, tal como cloruro de anhídrido trimelítico, con un compuesto según la fórmula (IV) para obtener un monómero según la fórmula (II).



30 en la que "Ar", R3 y "n" tienen el significado anteriormente indicado para la fórmula (I) y (II). Además, el procedimiento puede también incluir opcionalmente la etapa de purificar el compuesto obtenido según la fórmula (II).

[0118] La reacción entre el anhídrido trimelítico o el derivado del mismo y el compuesto según la fórmula (IV) puede normalmente ser una reacción de acoplamiento catalizada por paladio, tal como un acoplamiento de Sonagashira.

[0119] Según una realización, la reacción puede así realizarse en presencia de un compuesto que comprende paladio, tal como cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio, y un compuesto que comprende cobre, tal como CuI. A la mezcla de reacción también puede añadirse una fosfina, tal como tri-fenilfosfina.

[0120] Además, el producto en bruto puede purificarse mediante técnicas convencionales, tales como cromatografía o recristalización. La cromatografía puede normalmente ser cromatografía de fase normal sobre sílice. La recristalización puede realizarse en disolventes tales como hidrocarburos aromáticos, opcionalmente con la adición de ácidos carboxílicos, tales como ácido fórmico o acético.

[0121] Según una realización, los compuestos según la fórmula (II), tal como un compuesto obtenido mediante el procedimiento anterior, puede purificarse por cromatografía de fase normal sobre sílice usando un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos, tales como heptano/acetato de etilo. Como los compuestos según la fórmula (II) pueden reaccionar a cierto grado con la sílice, la purificación por cromatografía de fase normal es un procedimiento de purificación menos preferido. Si se usa cromatografía de fase normal se prefiere emplear una columna corta, es decir, filtrar en vez de someter a cromatografía el producto a través de sílice.

[0122] Según otra realización, los compuestos según la fórmula (II), tales como el compuesto obtenido mediante el procedimiento anterior, pueden purificarse por recristalización en disolventes, tales como hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, tolueno o xileno. En tal recristalización, el rendimiento puede aumentarse mediante la adición de ácidos carboxílicos, tales como ácido fórmico o acético. La recristalización es un procedimiento preferido de purificación.

[0123] Sin más elaboración, se cree que un experto en la materia puede utilizar, usando la precedente descripción, la presente invención hasta su máximo grado. Por tanto, las realizaciones específicas preferidas descritas en el presente documento deben interpretarse como meramente ilustrativas.

5

[0124] En las reivindicaciones, el término "comprende/que comprende" no excluye la presencia de otros elementos o etapas. Adicionalmente, aunque pueden incluirse características individuales en diferentes reivindicaciones, éstas pueden combinarse posiblemente ventajosamente, y la inclusión en diferentes reivindicaciones no implica que una combinación de características no sea factible y/o ventajosa.

10

[0125] Además, referencias en singular no excluyen una pluralidad. Los términos "un", "una", "primero", "segundo", etc., no descartan una pluralidad.

Parte experimental

15

Breve descripción de los dibujos

[0126]

- 20 La Fig. 1 representa un termograma de DSC para EPA (ejemplo comparativo).
 La Fig. 2 representa un termograma de DSC para PEPA (ejemplo comparativo).
 La Fig. 3 representa un termograma de DSC para PETA.
 La Fig. 4 representa un termograma de DSC para una polimida rematada en los extremos con PETA.

25 **[0127]** Se proporcionan los siguientes ejemplos:

Abreviaturas

[0128]

30

PETA	anhídrido feniletiniltrimelítico (5-(3-fenilprop-2-inoil)isobenzofurano-1,3-diona)
PEPA	anhídrido feniletinilftálico
EPA	anhídrido etinilftálico
PD-PETA	2,2'-(1,4-fenilen)bis(5-(3-fenilpropioil)isoindolin-1,3-diona)
35 PETI	oligómero de imida terminado en feniletinilo
BPDA	dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico
4,4-ODA	4,4'-oxidianilina
NMP	N-metil-2-pirrolidona

40 **5-(3-Fenilprop-2-inoil)isobenzofurano-1,3-diona**

(Anhídrido feniletiniltrimelítico; PETA)

[0129] Se añadieron 0,16 g de acetato de paladio (0,78 mmoles) a una mezcla de 300 ml de tolueno, 54,6 ml de trietilamina (0,39 moles), 43 ml de fenilacetileno (0,39 moles) y 75 g de cloruro de anhídrido trimelítico (0,36 moles). La mezcla se agitó a ta durante 15 horas, tras lo cual se añadieron 16,5 ml de trietilamina (0 12 moles). La mezcla se agitó adicionalmente durante 1 hora, tras lo cual el sólido resultante se filtró. El sólido se lavó con 150 ml de tolueno, y luego se suspendió en 750 ml de acetato de etilo. La mezcla se sometió a reflujo durante 30 min, tras lo cual se filtró sobre un lecho de gel de sílice. El filtrado se concentró a vacío, y el precipitado formado se filtró de, y se lavó con tolueno. El sólido se secó a vacío dando 39 g de PETA (0,14 moles), RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 8,84 (q, 1H, J = 1,4 Hz), 8,74 (dd, 1H, J = 7,8 Hz), 8,22 (dd, 1H, J = 8,0 Hz), 7,77 (m, 1H) 7,59 (m, 2H), 7,51 (m, 2H).

[0130] Antes del análisis, el producto se sometió a hidrólisis en metanol que contenía 2% de ácido sulfúrico para proporcionar dos regioisómeros. Los regioisómeros se analizaron por CL/UV/EM realizada en un sistema Agilent 1100 compuesto de un desgasificador, bomba binaria, autoinyector, detector de UV de una única longitud de onda, operación a 254 nm, y un detector de masas de cuadrúpolo único, equipado con una fuente de ionización por electropulverización, que opera en monitorización de ión simple. La fase móvil fue H₂O:metanol (50/50) con 0,1% de ácido acético y la columna de separación (150 mm * 2 mm) se empaquetó con partículas de sílice recubiertas con octadecilo con un diámetro promedio de 3 µm. Los dos regioisómeros, obtenidos por la hidrólisis de PETA, tuvieron

factores de retención de 2,64 y 2,93, respectivamente. Se encontró que ambos isómeros formaban iones con m/z: 277, 309 y 331.

[0131] PETA, además de PEPA y EPA, se analizaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando un instrumento DSC Q2000 de TA con una rampa de 50 °C - 400 °C (10%/min). Como se observa en la Fig. 1 a 3, se encontró que el comienzo del curado eran aproximadamente 175 °C para EPA, aproximadamente 240 °C para PETA y aproximadamente 355 °C para PEPA. Esto confirma que PETA puede reticularse a temperaturas mucho menores en comparación con PEPA. Además, se observa que mientras que las temperaturas de curado para PEPA y PETI son comparables, este no es el caso para EPA.

10 Poliimida rematada en los extremos con PETA

[0132] Se mezclaron BPDA (25,0 g, 0,085 mmoles), 4,4-ODA (15,3 g, 0,077 mmoles), PETA (2,35, 0,0085 mmoles) y ácido acético a temperatura ambiente mediante atmósfera de nitrógeno y se calentaron a 100 °C durante dos horas. Se añadió NMP (350 ml) a la mezcla de reacción y la temperatura se elevó a 120 °C durante una hora durante la cual el color de la mezcla de reacción viró a naranja. La temperatura se elevó adicionalmente a 145 °C, y el ácido acético empezó a separarse por destilación del reactor durante 1,5 horas mientras que la temperatura aumentaba a 175 °C. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se añadió agua (300 ml). La mezcla se filtró, se lavó con agua (600 ml), se lavó con metanol (300 ml) y se secó a 100 °C a vacío durante la noche dando 33,5 g de una poliimida rematada en los extremos con PETA como un sólido amarillo (recuperación del 79% en peso).

[0133] La poliimida rematada en los extremos obtenida se analizó por calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando un instrumento DSC Q2000 de TA. El perfil de calentamiento empleado fue: calor: 35 °C => 390 °C (10 °/min); enfriamiento: 390 °C => 70 °C (5 °C/min); y calor: 70 °C => 400 °C (10%/min).

[0134] El termograma de DSC (Fig. 4) de la poliimida rematada en los extremos con PETA muestra claramente una exotermia de curado a 270-300 °C en el 1º calentamiento que no se observa en el segundo calentamiento, que indica cura completa del producto.

30 2,2'-(1,3-Fenilen)bis(5-(3-fenilpropiloil)isoindolin-1,3-diona)

[0135] Se mezclaron 5-(3-fenilprop-2-inoil)isobenzofurano-1,3-diona (1 mol), m-fenilendiamina (0,53 moles) y ácido acético (2 l) en un reactor de vidrio y se calentaron a 60 °C durante la noche. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y la precipitación se separó por filtración. El producto sólido se lavó con heptano (2,5 l). Posterior a la filtración del producto sólido lavado, se secó para proporcionar m-fenilendiamina rematada en los extremos con PETA como un producto amarillento/marrón (0,3 kg, rendimiento del 96%), RMN ¹H: (400 MHz d-DMSO): δ 8,72 (dd, 2H, J = 8,0, 1,5 Hz), 8,50 (s, 2H) 8,22 (d, 2H, J = 7,7 Hz), 7,89 (m, 4H), 7,69-7,57 (m, 10H).

[0136] Se usó 2,2'-(1,3-fenilen)bis(5-(3-fenilpropiloil)isoindolin-1,3-diona) (PD-PETA) como sistema modelo para estudiar el comportamiento de curado de PETA. El comportamiento de curado y la estabilidad térmica resultante se estudiaron por análisis termogravimétrico (TGA). Las muestras de PD-PETA (3 a 40 mg) se sometieron a diversos ciclos de calentamiento (datos proporcionados más adelante) usando un TGA modelo Q50 de TA Instruments. Se determinaron la aparición de degradación térmica en el PD-PETA curado, definido como la intersección entre la línea base y la tangente dibujada a través del punto a la mayor pendiente sobre la curva, además de la pérdida de peso a 550 °C y se proporcionan a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1

Procedimiento de curado	Aparición	Pérdida de peso
1) 10 horas a 180 °C ¹	274 °C	35% en peso
2) 1 hora a 230 °C ²	360 °C	14,4% en peso
3) 1 horas a 250 °C ³	370 °C	13,5% en peso
4) 10 horas a 230 °C ⁴	375 °C	12,7% en peso
5) Escalonamiento de 175 a 300 °C a una tasa de 25 °C por hora ⁵	>384 °C	11,3% en peso

¹ Ciclo isotérmico 180 °C 10 horas
 Registro del procedimiento:
 1: Rampa 20,00 °C/min a 180,00 °C
 2: Isotérmico durante 600,00 min
 3: Rampa 20,00 °C/min a 550,00 °C
 4: Fin de procedimiento

² Ciclo isotérmico 230 °C 1 horas

Registro del procedimiento:

- 1: Rampa 20,00 °C/min a 200,00 °C
- 2: Isotérmico durante 20,00 min
- 3: Rampa 20,00 °C/min a 230,00 °C
- 4: Isotérmico durante 60,00 min
- 5: Marcar final del ciclo 0
- 6: Rampa 20,00 °C/min a 550,00 °C
- 7: Marcar final del ciclo 0
- 8: Fin de procedimiento

³ Ciclo isotérmico 250 °C 1 horas

Registro del procedimiento:

- 1: Rampa 20,00 °C/min a 200,00 °C
- 2: Isotérmico durante 20,00 min
- 3: Rampa 20,00 °C/min a 250,00 °C
- 4: Isotérmico durante 60,00 min
- 5: Marcar final del ciclo 0
- 6: Rampa 20,00 °C/min a 550,00 °C
- 7: Marcar final del ciclo 0
- 8: Fin de procedimiento

⁴ Ciclo isotérmico 230 °C 10 horas

Registro del procedimiento:

- 1: Rampa 20,00 °C/min a 230,00 °C
- 2: Isotérmico durante 600,00 min
- 3: Rampa 20,00 °C/min a 550,00 °C
- 4: Fin de procedimiento

⁵ Escalonamiento 1 hora a 175 °C-300 °C (25 °C incremento/etapa)

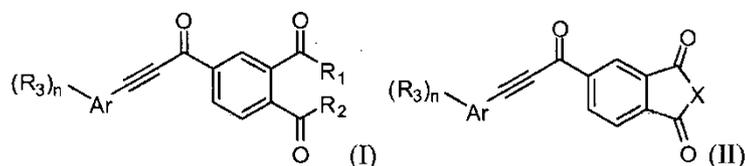
Registro del procedimiento:

- 1: Rampa 20,00 °C/min a 175,00 °C
 - 2: Isotérmico durante 60,00 min
 - 3: Marcar final del ciclo 0
 - 4: Rampa 20,00 °C/min a 200,00 °C
 - 5: Isotérmico durante 60,00 min
 - 6: Marcar final del ciclo 0
 - 7: Rampa 20,00 °C/min a 225,00 °C
 - 8: Isotérmico durante 60,00 min
 - 9: Marcar final del ciclo 0
 - 10: Rampa 20,00 °C/min a 250,00 °C
 - 11: Isotérmico durante 60,00 min
 - 12: Marcar final del ciclo 0
 - 13: Rampa 20,00 °C/min a 275,00 °C
 - 14: Isotérmico durante 60,00 min
 - 15: Marcar final del ciclo 0
 - 16: Rampa 20,00 °C/min a 300,00 °C
 - 17: Isotérmico durante 60,00 min
 - 18: Marcar final del ciclo 0
 - 19: Rampa 20,00 °C/min a 550,00 °C
 - 20: Marcar final del ciclo 0
 - 21: Fin de procedimiento
-

[0137] Como es evidente de la Tabla 1, parece que se requiere una temperatura superior a 180 °C para curar eficazmente PD-PETA. Además, parece que se obtiene buena estabilidad térmica mediante un procedimiento de curado escalonado isotérmico.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto según la fórmula (I) o (II)



5

en las que

“Ar” es un arilo o un heteroarilo;

R1 y R2 están seleccionados independientemente del grupo que consiste en OH, halógeno, O-alquilo C1-C8, NH2, NH-alquilo C1-8, N(alquilo C1-8)₂, en los que dicho alquilo puede ser igual o diferente, OC(O)alquilo C1-8, O-alquilen C0-1-fenilo y NH-alquilen C0-1-fenilo;

R3 se selecciona, independientemente de si “n” es 2 o más, del grupo que consiste en alquilo C1-4, O-alquilo C1-4, halógeno, ciano, nitro, fluoro C1-4-alquilo;

el (los) sustituyente(s) R3 puede(n) conectarse a cualquier átomo sustituible de “Ar”; “n” es un número entero de 0 (cero) a 5; y

“X” está seleccionado del grupo que consiste en O (oxígeno), NH, N-fenilo, N-bencilo y N-alquilo C1-8.

2. El compuesto según la reivindicación 1, en el que “Ar” es fenilo, naftilo, tiofenilo o furanilo.

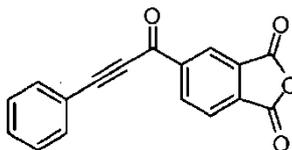
3. El compuesto según la reivindicación 1, en el que “Ar” es fenilo.

4. El compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el número entero “n” es 0; o en el que “n” es 1 o más, y R3 se selecciona, independientemente de si “n” es 2 o más, del grupo que consiste en metilo, metoxi, nitro y trifluorometilo.

25

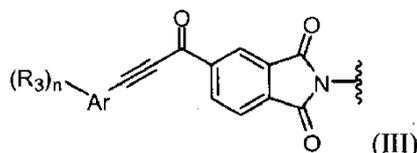
5. El compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho compuesto es un compuesto según la fórmula (II) y “X” es O (oxígeno); o en el que dicho compuesto es un compuesto según la fórmula (I) y R1 y R2 están seleccionados de OH, cloro y O-alquilo C1-C8.

6. El compuesto según la reivindicación 5, en el que dicho compuesto es



7. Una oligo- o poliimida que comprende un residuo según la fórmula (III)

35



en la que la línea ondulada indica el punto de unión a la oligo- o poliimida, y “Ar”, “n” y R3 tienen el mismo significado que en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

40

8. La oligo- o poliimida según la reivindicación 7, en la que dicho oligo- o poliimida comprende al menos un residuo de un dianhídrido aromático seleccionado del grupo que consiste en dianhídrido piromelítico, anhídrido 4,4'-oxidiftálico, dianhídrido de 2,2-bis-[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]-propano, dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico, dianhídrido de 3,3',4,4'-tetracarboxifenilo, anhídrido 4,4',5,5'-sulfonildiftálico y 5,5'-

(perfluoropropano-2,2-diil)bis(isobenzofurano-1,3-diona); y al menos un residuo de una diamina aromática seleccionada del grupo que consiste en 4,4'-oxidianilina, 1,4-diaminobenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,3-bis-(4-aminofenoxi)benceno, 1,3-bis-(3-aminofenoxi)benceno, metilendianilina y 3,4'-oxidianilina.

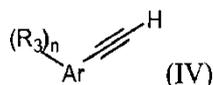
5

9. La oligo- o poliimida según una cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 20.000; o que tiene un peso molecular promedio en peso de 1.000 a 200.000.

10. Una composición que comprende una oligo- o poliimida según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, y un polímero adicional, al menos una carga, refuerzo, pigmento y/o plastificante, en la que la oligo- o poliimida está presente en una cantidad correspondiente a al menos el 10% en peso; y/o la oligo- o poliimida está presente en una cantidad correspondiente a no superior al 90% en peso.

11. Un procedimiento de producción de un compuesto según la fórmula (II) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que "X" es O (oxígeno), comprendiendo el procedimiento la etapa de:

- hacer reaccionar cloruro de anhídrido trimelítico con un compuesto según la fórmula (IV)



20

en la que "Ar", el número entero "n" y R3 tienen el mismo significado que en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

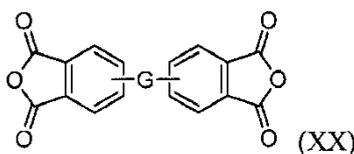
12. El procedimiento según la reivindicación 11, que comprende además la etapa de recristalización del compuesto obtenido según la fórmula (II) en presencia de ácido acético.

13. Un artículo que comprende una oligo- o poliimida según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en la que la oligo- o poliimida se ha curado calentándola.

14. Una oligo- o poliimida obtenible por copolimerización de:

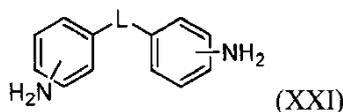
- un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6;
 - un dianhídrido aromático seleccionado del grupo que consiste en dianhídrido piromelítico y un dianhídrido aromático según la fórmula general (XX)

35



en la que "G" representa un enlace directo o un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo carbonilo, un grupo metileno, un grupo sulfona, un grupo sulfuro, un grupo éter, un grupo -C(O)-fenileno-C(O)-, un grupo isopropilideno, un grupo hexafluoroisopropilideno, un grupo 3-oxifenoxi, un grupo 4-oxifenoxi, un grupo 4'-oxi-4-bifenoxi y un grupo 4-[1-(4-oxifenil)-1-metiletil]fenoxi; y en la que "G" puede conectarse en la posición 4 ó 5 y la posición 4' o 5', respectivamente, en los residuos de isobenzofurano-1,3-diona; y
 - una diamina aromática seleccionada del grupo que consiste en 1,4-diaminobenceno, 1,3-diaminobenceno y una diamina aromática según la fórmula general (XXI)

45

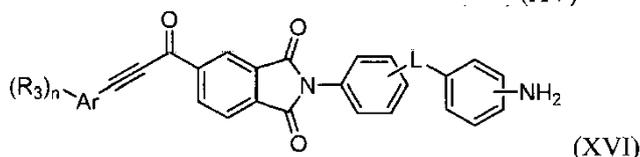
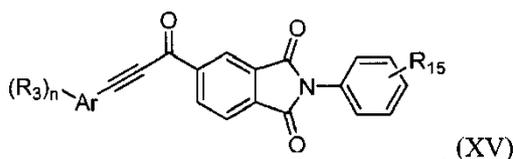


en la que

los grupos amino pueden conectarse a cualquier átomo de carbono sustituible en los residuos de benceno; y "L" es un enlace directo o un resto seleccionado del grupo que consiste en -O-, -S-, -C(O)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CH₂-, grupo 3-oxifenoxi, grupo 4-oxifenoxi, grupo 4'-oxi-4-bifenoxi y grupo 4-[1-(4-oxifenil)-1-metiletil]fenoxi.

5

15. Un compuesto según la fórmula (XV) o (XVI)



10 en las que

"Ar" es un arilo o un heteroarilo;

"n" es un número entero de 0 (cero) a 5;

R3 se selecciona, independientemente de si "n" es 2 o más, del grupo que consiste en alquilo C1-4, O-alquilo C1-4, halógeno, ciano, nitro, fluoro C1-4-alquilo;

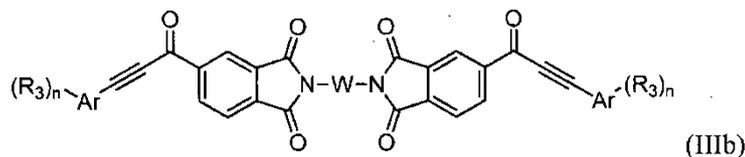
15 R15 es OH, NH₂, COOH, C(O)O-alquilo C1-8 o C(O)Cl, y está conectado a cualquier átomo de carbono sustituible del residuo de benceno indicado de fórmula (XV);

"L" es un enlace directo o un resto seleccionado del grupo que consiste en -O-, -S-, -C(O)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CH₂-, grupo 3-oxifenoxi, grupo 4-oxifenoxi, grupo 4'-oxi-4-bifenoxi y grupo 4-[1-(4-oxifenil)-1-metiletil]fenoxi; y

"L" y el grupo NH₂ de fórmula (XVI), respectivamente, están conectados a cualquier átomo de carbono sustituible del

20 residuo de benceno indicado respectivo de fórmula (XVI).

16. Un derivado según la fórmula (IIIb)



25

en la que

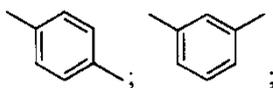
"Ar" es un arilo o un heteroarilo;

"n" es un número entero de 0 (cero) a 5;

R3 se selecciona, independientemente de si "n" es 2 o más, del grupo que consiste en alquilo C1-4, O-alquilo C1-4, halógeno, ciano, nitro, fluoro C1-4-alquilo; y

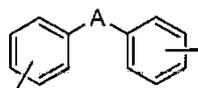
30

"W" es un radical seleccionado del grupo que consiste en:



y

35



en las que "A" es un enlace directo o un resto seleccionado del grupo que consiste en -O-, -S-, -C(O)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CH₂-, grupo 3-oxifenoxi, grupo 4-oxifenoxi, grupo 4'-oxi-4-bifenoxi y grupo 4-[1-(4-oxifenil)-1-

40 metiletil]fenoxi.

17. El derivado según la reivindicación 16, en el que "Ar" es fenilo y el número entero "n" es 0.

18. Una composición que comprende un derivado según una cualquiera de las reivindicaciones 16 ó 17, y una oligo- o poliimida según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, y 14, y/o una oligo- o poliimida no acetilénica.

5

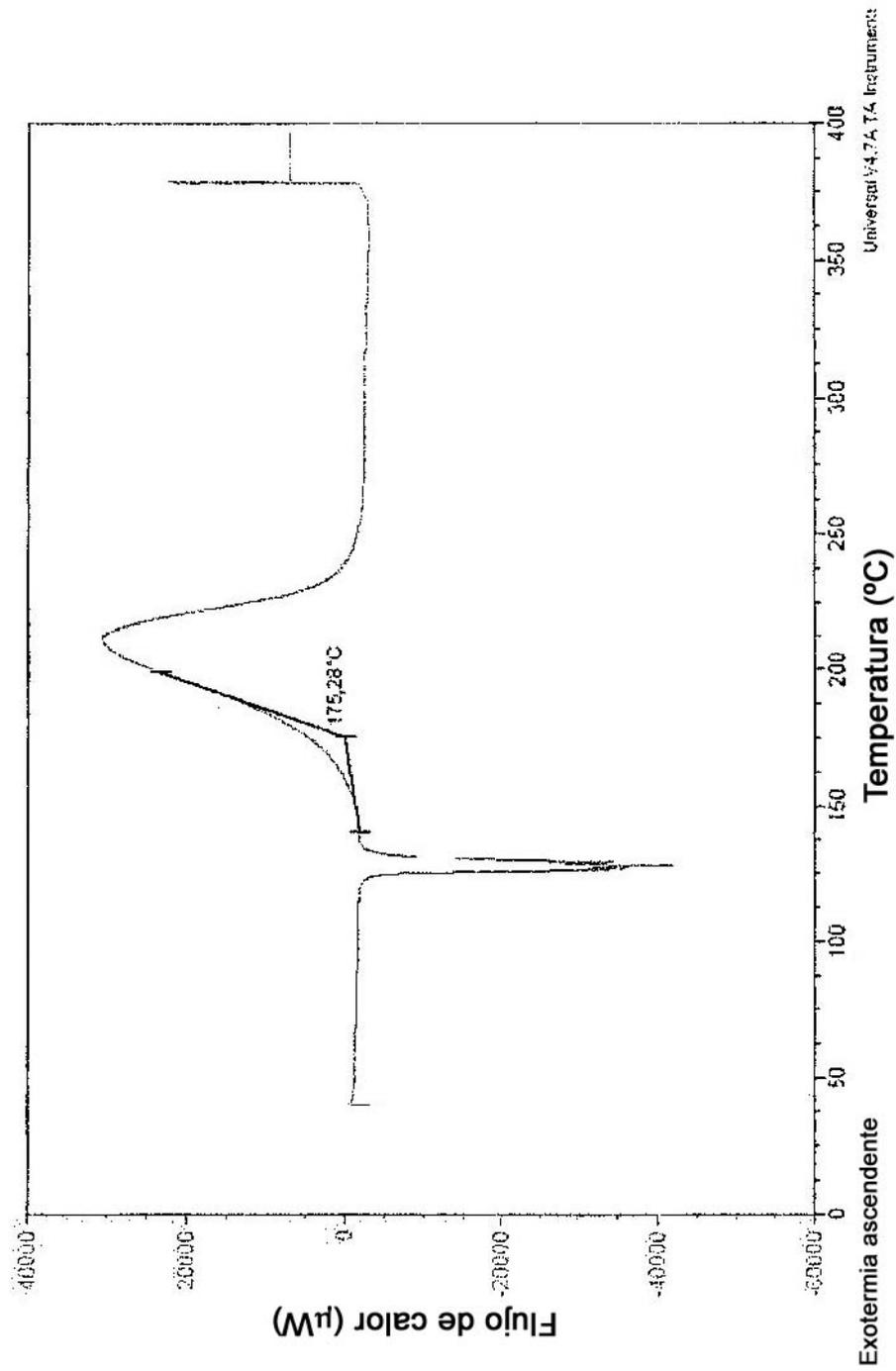


Fig. 1 (ejemplo comparativo)

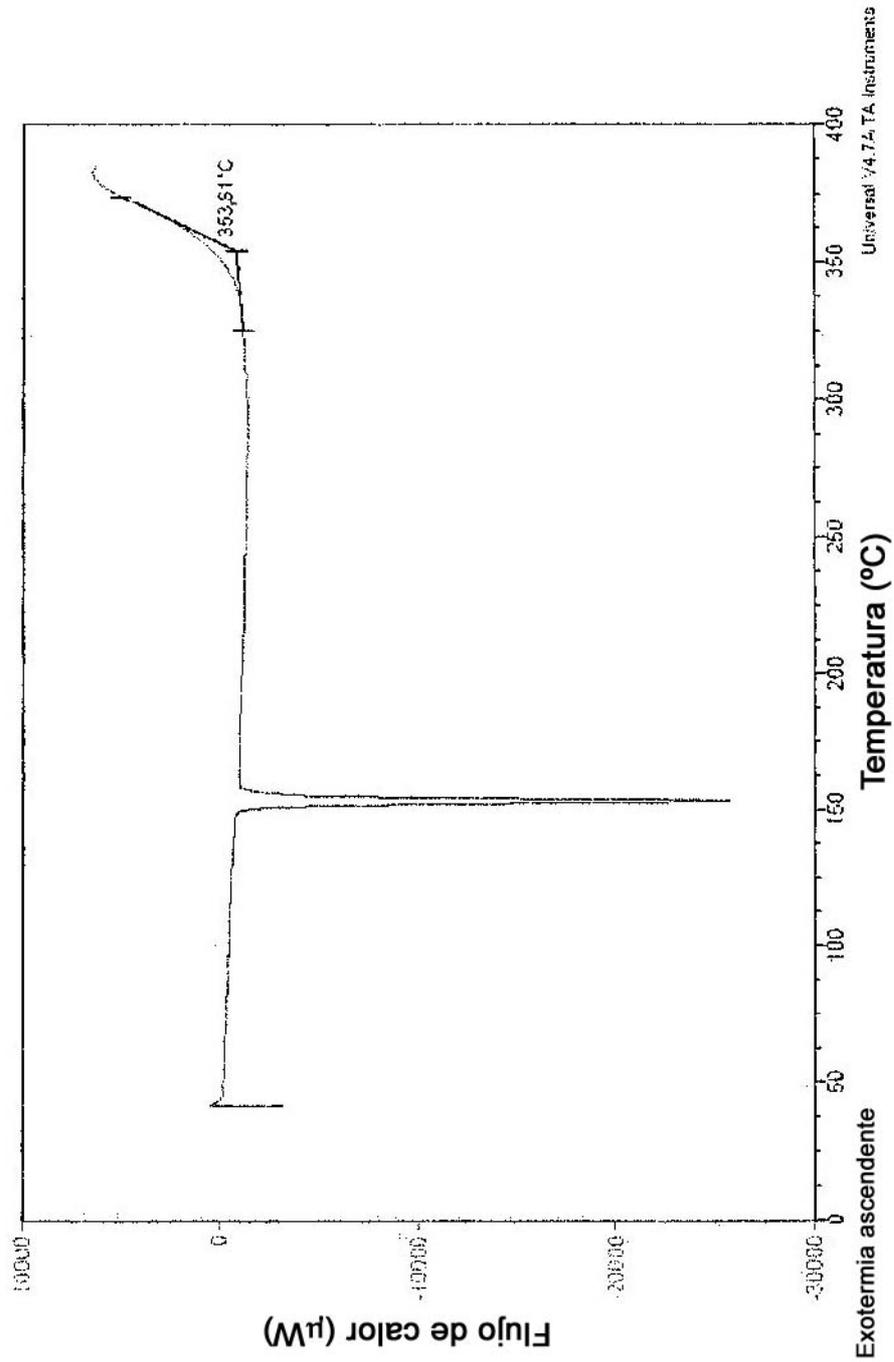


Fig. 2 (ejemplo comparativo)

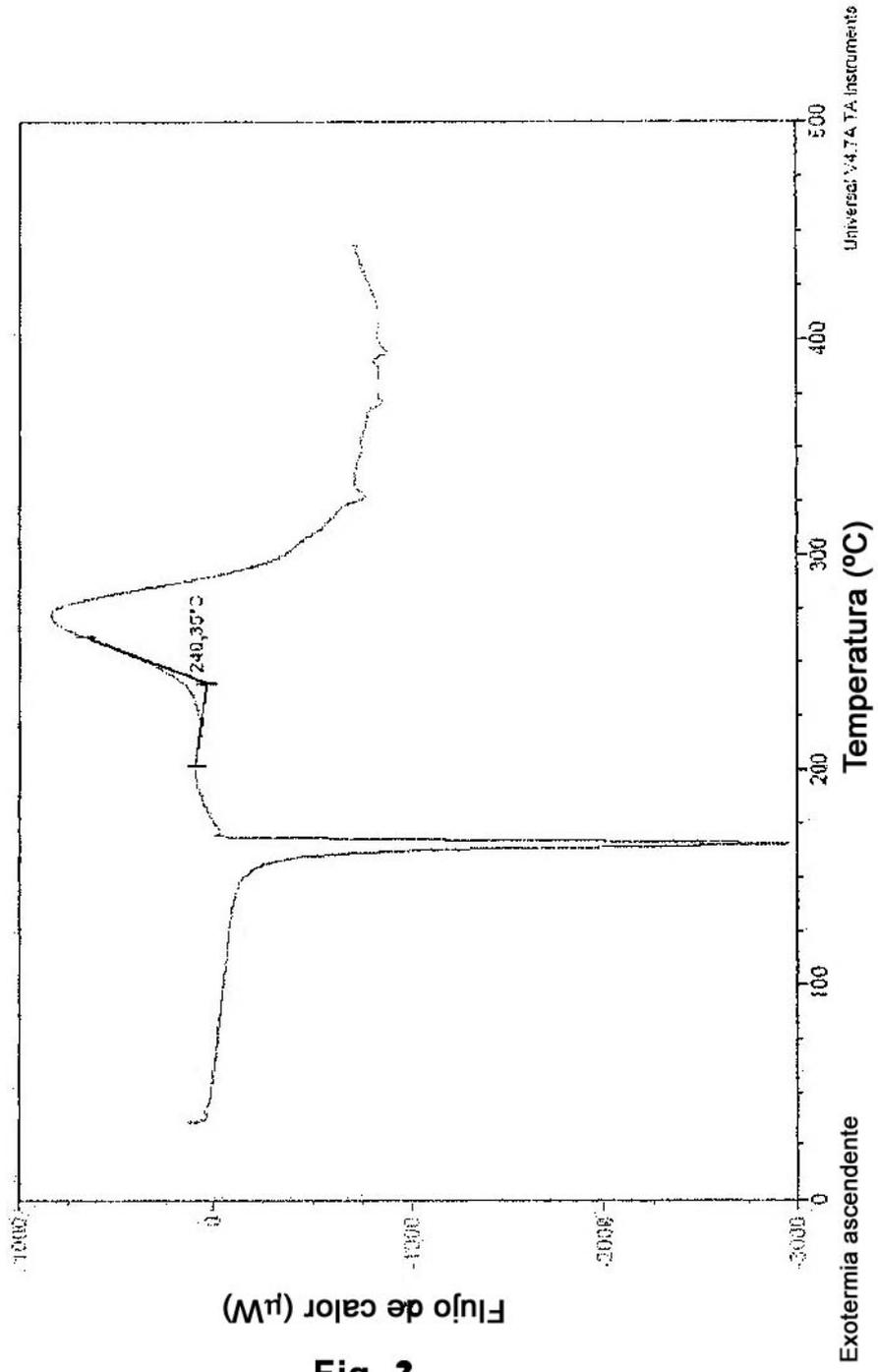


Fig. 3

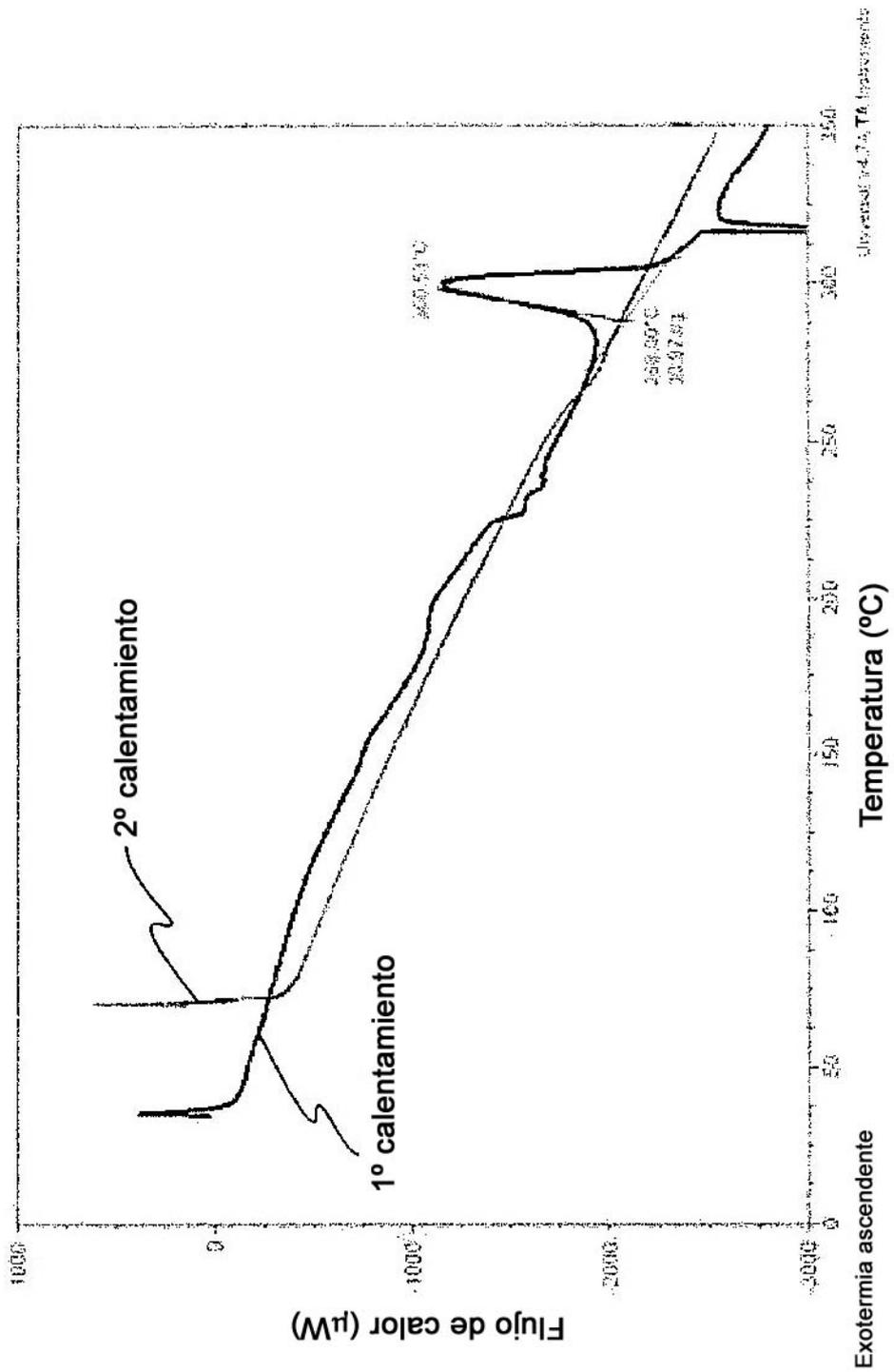


Fig. 4