



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 474 715

(51) Int. CI.:

C07C 57/34 (2006.01) C07C 57/72 (2006.01) C07C 233/65 (2006.01) C07D 209/48 (2006.01) C07D 307/89 C08G 69/48 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 21.10.2011 E 11771197 (8) (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 14.05.2014 EP 2630115
- (54) Título: Monómeros reticulantes para poliamidas alifáticas
- (30) Prioridad:

22.10.2010 EP 10188582

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 09.07.2014

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

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

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

DESCRIPCIÓN

Monómeros reticulantes para poliamidas alifáticas

Campo de la invención

La presente invención se refiere a nuevos agentes de protección de grupos terminales reticulables para oligómeros y polímeros que comprenden grupos amino primarios, tales como oligo- y polimidas y oligo- y polimidas, y para oligómeros y polímeros que comprenden grupos hidroxilo, tales como oligo- y poliésteres, cuyos agentes de protección de grupos terminales comprenden enlaces triples carbono-carbono. Además, la presente invención se refiere a un oligómero o polímero con grupos terminales protegidos. También se refiere a un artículo que comprende al oligómero o al polímero, en donde el oligómero o el polímero opcionalmente se ha reticulado por calentamiento.

10 Antecedentes

15

20

45

50

Las poliamidas alifáticas termoplásticas a menudo se refieren como Nailon. Los materiales de nailon son típicamente copolímeros de condensación formados por la reacción de una diamina y un ácido dicarboxílico o polímeros de apertura de anillo formados por la polimerización de lactamas, tales como el ácido aminocaproico. Una de las variantes más comunes es el nailon 66, también conocido como PA 66, cuyo nombre se refiere al hecho de que la diamina (hexametilen diamina) y el diácido (ácido adípico) cada uno donan 6 átomos de carbono a la cadena del polímero.

El nailon se desarrolló como un sustituto sintético para la seda y la ha sustituido en muchos productos diferentes, tales como paracaídas, después de que la seda llegase a ser escasa durante la Segunda Guerra Mundial. Las fibras de Nailon se usan hoy en día en muchas aplicaciones, incluyendo tejidos, alfombras, cuerdas musicales y sogas. El nailon sólido o reforzado (polímero de ingeniería) se usa para piezas mecánicas tales como piezas de máquinas, engranajes, contenedores, tubos, elementos de diseño primarios y secundarios y otros componentes de baja a media tensión previamente fundidos en metal. El nailon de calidad ingeniería se procesa por extrusión, fundición, y/o moldeo por inyección.

- Con el fin de mejorar la resistencia mecánica, se han desarrollado poliamidas aromáticas, tales como la aramida.

 Además, las poliamidas aromáticas son menos propensas a absorber el agua que las poliamidas alifáticas. La absorción de agua afectará negativamente a la resistencia mecánica. Sin embargo, la capacidad para ser procesadas de las poliamidas aromáticas es inferior a la de las poliamidas alifáticas. Además, las poliamidas aromáticas son más frágiles y menos resistentes a los disolventes químicos en comparación con las poliamidas alifáticas.
- 30 De este modo, sería deseable poder usar poliamidas alifáticas en aplicaciones en donde típicamente se usan las poliamidas aromáticas.

En la técnica ha habido intentos para mejorar la resistencia mecánica de las poliimidas, que están relacionados con las poliamidas aromáticas.

El Documento de Patente de los EE.UU. de número US 5.493.002 describe oligoimidas con grupos terminales protegidos por PEPA (del inglés Phenylethynyl Phtalic Anhydride) (anhídrido fenil etinil ftálico). Las oligoimidas con grupos terminales protegidos por PEPA se curan, es decir, se reticulan, a aproximadamente 400 °C. De manera similar, el Documento de Patente de los EE.UU. de número US 5.066.771 describe el uso de EPA (del inglés ethynyl phtalic anhydride) (anhídrido etinil ftálico) como un de agente de protección de grupos terminales para oligoimidas. La descrita oligoimida con grupos terminales protegidos por EPA se curó, es decir, se reticuló, en una etapa de una manera adecuada que incluía calentamiento a 200 °C durante 4 horas, a 250 °C durante 2 horas, a 290 °C durante 1 hora, y por último a 320 °C durante 6 horas.

Además, ha habido intentos en la técnica para mejorar la resistencia mecánica de las poliamidas aromáticas. El Documento de Patente Europea de Número EP 1.988.114 describe poliéteramidas completamente aromáticas con grupos terminales protegidos por PEPA. Las poliamidas completamente aromáticas son termoestables y resisten el calor necesario para curar el agente de protección de grupos terminales reticulable PEPA.

Sin embargo, como es bien conocido en la técnica, las poliamidas alifáticas, tales como diversos tipos de nailon, son menos termoestables y se degradarán a las temperaturas típicamente usadas para reticular el PEPA. De este modo, la reticulación del PEPA en las poliamidas requeriría de catálisis o de una reticulación de largo plazo a temperaturas más bajas. En consecuencia, el PEPA no ha encontrado uso como agente de protección de grupos terminales reticulable para las poliamidas alifáticas.

Como alternativa al PEPA, también se ha usado anhídrido etinil ftálico (EPA, del inglés ethynyl phtalic anhydride) como agente de reticulación en las poliimidas (cf. Hergenrother, P. M., "Acetylene-terminated Imide Oligomers and Polymers Threrefrom", Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., Vol. 21(1), p. 81-83, 1980).

Aunque las poliimidas que comprenden EPA se pueden reticular a una temperatura inferior, es decir, a aproximadamente 250 °C, éstas adolecen de otros inconvenientes. El cambio del grupo fenil etinilo a un grupo etinilo implica que se favorezcan otros caminos de reacción diferentes al deseado mecanismo de curado, tal como la extensión de la cadena. Como consecuencia de ello, el EPA no ha encontrado amplio uso alguno como sustituto al PEPA como agente de protección de grupos terminales en el curado a baja temperatura. Además, la fabricación del EPA requiere de una química de grupo protector lo que dificulta su potencial comercial.

Tampoco el EPA es adecuado como agente de protección de grupos terminales para las poliamidas. Además de la desventaja mencionada anteriormente, la reticulación del EPA se iniciará a una temperatura por debajo de la temperatura normal de procesamiento, típicamente 290 a 310 °C, del nailon 66, limitando de este modo su posible uso como agente de reticulación para el nailon 66 con grupos terminales protegidos con EPA, al menos en cierta medida, en la reticulación durante el procesamiento.

Se han sugerido ácidos poliámicos, y sus correspondientes poliimidas, con grupos terminales protegidos por PEPA o por EPA para su uso en diversas aplicaciones en la técnica. Como ejemplo, el Documento de Patente de Japón de Número JP 2010186134 describe una resina fotosensible que contiene un generador de base óptica (A) y ácido poliámico (B), en donde el ácido poliámico (B) puede tener grupo(s) polimerizable(s) terminal(es). Los grupos polimerizables terminales se seleccionan de los grupos polimerizables conocidos en la técnica, tales como anilinas o dianhídridos que comprenden enlaces dobles o triples carbono-carbono. Ejemplos descritos específicamente de agentes de protección de grupos terminales polimerizables incluyen anhídrido maleico, ácido 4-aminocinámico, 4-etinilanilina, 3a,4,7,7a-tetrahidroisobezofuran-1,3-diona, 3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-epoxiisobezofuran-1,3-diona, EPA y PEPA.

Según Wollf et al. (cf. Synthesis, 2007 (5), 761-765) las *N*-fenilftalimidas con sustituyentes de carbono en la 3-posición, tales como (4-(1-octin-il)-2-fenil-1*H*-Isoindol-1,3(2*H*)-diona, 4-(1-hexin-1-il)-2-fenil-1*H*-Isoindol-1,3(2*H*)-diona, y 4-(3,3-dimetil-1-butin-1-il)-2-fenil-1*H*-Isoindol-1,3(2*H*)-diona, son accesibles por la reacción de acoplamiento de Sonogashira de los correspondientes derivados de bromo. Las *N*-fenilftalimidas 3-alquilo sustituidas se pueden usar como productos intermedios de síntesis para la producción de donantes de enlaces de hidrógeno preorganizados para la síntesis de moléculas de afinidad supramolecular.

El Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 6.344.523 aborda la desventaja de la demasiada elevada temperatura de curado del PEPA discutida anteriormente y describe que el uso de azufre o de derivados orgánicos de azufre como promotores del curado puede disminuir la temperatura de curado de oligómeros de imida feniletinil-terminados. Sin embargo, la introducción de tales promotores sufre de otras desventajas. En particular, el curado tiene como resultado la extensión de cadena en lugar de la reticulación debido a que dos grupos etinilo reaccionan junto con un radical de azufre formando en última instancia una estructura de tiofeno.

De este modo, existe la necesidad dentro de la técnica de un monómero de reticulación alternativo, que supere las deficiencias mencionadas anteriormente, para su uso como monómero de reticulación para poliamidas alifáticas, tales como el PA66.

Compendio

5

10

15

20

25

30

35

40

En consecuencia, la presente invención busca mitigar, aliviar, eliminar o eludir una o más de las deficiencias identificadas anteriormente en la técnica y las desventajas de forma individual o en cualquier combinación al proporcionar un compuesto según la fórmula (I) o (II)

$$R_1$$
 R_2
 R_2
 R_2
 R_2
 R_2
 R_3
 R_4
 R_5
 R_6
 R_7
 R_7
 R_8
 R_9
 R_9

en donde

R1 y R2 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en OH, halo, OC1-C8 alquilo, NH2, NHC1-8 alquilo, N(C1-8 alquilo)₂, en donde dicho alquilo puede ser el mismo o diferente, OC(O)C1-8 alquilo, OC0-1 alquilen fenilo, y NHC0-1 alquilen fenilo;

45 "Ak" es un C1-10 alquilo o C0-1 alquilen ciclohexilo; y

"X" se selecciona entre el grupo que consiste en "O" (oxígeno), NH, NC1 alquilen fenilo, y NC1-8 alquilo; o un compuesto según la fórmula (II), en donde

"Ak" es un C1-10 alquilo o C0-1 alquilen ciclohexilo; y

"X" es Nfenilo; con la condición de que dicho compuesto no sea (4-(1-octin-1-il)-2-fenil-1*H*-lsoindol-1,3(2*H*)-diona, 4-(1-hexin-1-il)-2-fenil-1*H*-lsoindol-1,3(2*H*)-diona, o 4-(3,3-dimetil-1-butin-1-il)-2-fenil-1*H*-lsoindol-1,3(2*H*)-diona.

Especialmente, en compuestos según la fórmula (I) y R1 y R2 se pueden seleccionar independientemente del grupo que consiste en OH, halo, OC1-C8 alquilo. Además, en los compuestos según la fórmula (II) "X" puede ser "O" (oxígeno). Además, "Ak" puede ser metilo en compuestos según la fórmula (I) o (II). El resto alquino, es decir Ak-\(\exists\), puede unirse a la 4- o 5-posición del resto de benceno de dicho compuesto según la fórmula (I) o (II).

De este modo, un compuesto típico según la fórmula (II) es la 5-(prop-1-in-1-iI)-isobezofuran-1,3-diona.

Otro aspecto de la invención se refiere a compuestos que se pueden obtener por el uso de un compuesto según la fórmula (I) o (II). Tales compuestos pueden de este modo ser compuestos que comprenden al menos un resto de un compuesto según la fórmula (I) o (IV).

en donde la línea ondulada indica el punto de unión al resto del compuesto;

"Ak" es un resto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3;

15 "A" es "O" (oxígeno) o NH; y

20

25

30

R3 es OH, OC1-C8 alquilo, NH2, NHC1-8 alquilo, N(C1-8 alquilo)₂, en donde dicho alquilo puede ser el mismo o diferente, OC0-1 alquilen fenilo, NHC0-1 alquilen fenilo, ..., en donde la línea ondulada indica el punto de unión al

resto del compuesto, o , en donde la línea ondulada indica el punto de unión al resto del compuesto, con la condición de que dicho compuesto según la fórmula (III) no sea (4-(1-octin-1-il)-2-fenil-1*H*-Isoindol-1,3(2*H*)-diona, 4-(1-hexin-1-il)-2-fenil-1*H*-Isoindol-1,3(2*H*)-diona.

Los compuestos que comprenden un resto según la fórmula (III) o (IV) pueden ser una oligo- o poliamida, tal como una oligo- o poliamida alifática, que comprende al menos un resto, tal como al menos 10, 25, o 50 restos, de un monómero seleccionado del grupo que consiste en hexametilen diamina, pentametilen diamina, 2,4,4-trimetil-hexametilen diamina, 1,4-diaminobutano, 1,2-diaminobenceno, 1,3-diaminobenceno y 1,4-diaminobenceno y al menos un resto, tal como al menos 10, 25, o 50 restos, de un monómero seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido maloico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido 2,5-furanodicarboxílico; o una oligo- o poliamida que comprende al menos un resto de un monómero seleccionado del grupo que consiste en caprolactama, ácido 11-aminoundecanoico, ácido 12-aminodecanoico, y ácido aminocaproico. Si la oligo- o poliamida comprende un resto según la fórmula (IV), entonces "A" puede ser NH.

Además, los compuestos que comprenden un resto según la fórmula (III) pueden ser una oligo- o una poliimida que comprende al menos un resto, tal como 2 a 40 restos, de dianhídrido piromelítico o de un dianhídrido según la fórmula general (XV),

en donde "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-oxofenoxi, un grupo 4'-oxi-4-bifenoxi, y un grupo 4-[1-(4-oxifenil)-1-metiletil]fenoxi; y en donde "G" puede estar unido a la 4- o 5-posición y a la 4- o 5-posición, respectivamente, en los restos de isobezofuran-1,3-diona; y

al menos un resto, tal como 2 a 40 restos, de 1,4-diaminobenceno, 1,3-diaminobenceno, o una diamina según la fórmula general (XVI)

$$H_2N$$
 NH_2
 (XVI)

en donde los grupos amino pueden estar unidos a cualquier átomo de carbono sustituible en los restos de benceno, es decir, a la 2-, 3- o 4-posición, y a la 2, 3, o 4-posición, respectivamente; y "L" es un enlace directo o un resto seleccionado del grupo que consiste en –O-, -S-, -SO₂-, -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.

Además, los compuestos que comprenden un resto según la fórmula (IV), en donde "A" es oxígeno "O", pueden ser un oligo- o poliéster.

Además, la reactividad de los compuestos según la fórmula (I) o (II) se puede alterar por reacción con compuestos que comprenden un primer grupo amino primario. Tales compuestos con reactividad alterada pueden, además de un resto según la fórmula (III), comprender al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en NH₂, OH, COR4, en donde R4 es OH, halo, OC1-C8 alquilo, OC(O)C1-8 alquilo, OC0-1 alquilen fenilo, vinilo, y COH.

Otro aspecto de la invención se refiere a un compuesto según la fórmula XX

en donde "Ak" es C1-10 alguilo, tal como metilo, o CO-1 alguilen ciclohexilo; y

Q se selecciona del grupo que consiste en C2-12 alquileno, fenileno, C1-4 alquileno-fenilen-C1-4 alquileno, o C0-4 alquileno-ciclohexandiil-C0-4 alquileno.

Otro aspecto de la invención se refiere a una composición que comprende un oligómero o un polímero que comprende un resto según la fórmula (III) o (IV). Tal oligómero o polímero puede comprender además un polímero adicional, y/o al menos un material de relleno, refuerzo, pigmento, retardante de llama externo, estabilizador, y/o plastificante. La cantidad de oligómero o de polímero que comprende el resto según la fórmula (III) o (IV) en tal composición puede ser al menos 10 % en peso.

Otro aspecto de la invención se refiere a un método de producción de un compuesto según la fórmula (I) o (II). Tal método comprende la(s) etapa(s) de:

- hacer reaccionar un anhídrido cloroftálico, un anhídrido bromoftálico, o un anhídrido iodoftálico, tal como el anhídrido 4-bromoftálico, o un compuesto según la fórmula (V) o (VI)

en donde

15

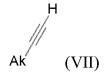
25

30 "Hal" es cloro, bromo, o yodo, tal como bromo;

R10 es H, C1-8 alguilo o C0-1 alguilen fenilo; y

R11 y R12 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en OC1-8 alquilo, OC0-1 alquilen fenilo, NH2, NHC1-8 alquilo, N(C1-8 alquilo)₂, en donde dicho alquilo puede ser el mismo o diferente, y HC0-1 alquilen fenilo;

con un compuesto según la fórmula (VII),



en donde

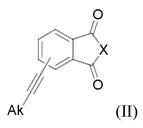
5

"Ak" es un resto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3.

para obtener un compuesto según la fórmula (I) o (II); y

 opcionalmente purificar el compuesto obtenido según la fórmula (I) o (II) mediante el uso de cromatografía o recristalización.

Otro aspecto de la invención se refiere a un método de introducir un compuesto según la fórmula (II),



en donde "Ak" es un C1-10 alquilo o C0-1 alquilen ciclohexilo; y

10 "X" es "O" (oxígeno);

en una oligo- o poliamida, que comprende las etapas de:

- fundir la oligo- o poliamida que se hace reaccionar con el compuesto según la fórmula (II);
- mezclar la oligo- o poliamida con el compuesto según la fórmula (II); y
- permitir que la oligo- o poliamida reaccione con el compuesto según la fórmula (II).
- Otras características ventajosas de la invención se definen en las reivindicaciones dependientes. Además, las características ventajosas de la invención se elaboran en las realizaciones descritas en el presente documento.

Sumario detallado de las realizaciones preferidas

Definiciones:

25

30

35

En el contexto de la presente solicitud e invención, se aplican las siguientes definiciones:

20 Como se usa en el presente documento, "halo" o "halógeno" se refiere a flúor, cloro, bromo, y yodo.

Como se usa en el presente documento, "alquilo" usado solo o como un sufijo o prefijo, tiene la intención de incluir tanto grupos de hidrocarburos alifáticos saturados de cadena lineal o ramificada que tienen de 1 a 12 átomos de carbono o si se proporciona un número específico de átomos de carbono entonces ese número específico es el que se pretende. Por ejemplo "C1-6 alquilo" se refiere a un alquilo con 1, 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono. Cuando el número específico que denota el grupo alquilo es el número entero 0 (cero), se tiene la intención de un átomo de hidrógeno como el sustituyente en la posición del grupo alquilo. Por ejemplo, "N(C0 alquilo)₂" es equivalente a "NH2" (amino).

Como se usa en el presente documento, "alquilenilo" o "alquileno" usado solo o como un sufijo o prefijo, tiene la intención de incluir grupos de hidrocarburos alifáticos saturados de cadena lineal que tienen de 1 a 12 átomos de carbono o si se proporciona un número específico de átomos de carbono entonces ese número específico es el que se pretende. Por ejemplo "C1-6 alquilenilo" "C1-6 alquileno" denota alquilenilo o alquileno con 1, 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono. Cuando el número específico que denota al grupo alquilenilo o alquileno es el número entero 0 (cero), se tiene la intención de un enlace para unir los grupos a los cuales está sustituido el grupo alquilenilo o alquileno. Por ejemplo, "HN(C0 alquileno)NH₂" es equivalente a "HNH₂" (hidracina). Como se usa en el presente documento, en los grupos unidos por un grupo alquileno o alquilenilo se tiene la intención de que estén unidos al primer y al último átomo de carbono del grupo alquileno o alquilenilo. En el caso de metileno, el primer y el último átomo de carbono es el mismo. Por ejemplo, "H₂N(C2 alquileno)H₂", "H₂N(C3 alquileno)NH₂", "N(C4 alquileno)",

"N(C5 alquileno)" y "N(C2 alquileno)₂NH" son equivalentes a 1,2-diamino etano, 1,3-diamino propano, pirrolidinilo, piperidinilo y piperazinilo, respectivamente.

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.

5 Ejemplos de alquileno o alquilenilo incluyen, pero no se limitan a, metileno, etileno, propileno, y butileno.

Tal como se usa en el presente documento, el término "arilo" se refiere a una estructura de anillo, que comprende al menos un anillo aromático, compuesto de desde 5 a 14 átomos de carbono. Estructuras de anillo que contienen 5, 6, 7 y 8 átomos de carbono serían grupos aromáticos de un solo anillo, por ejemplo fenilo. Estructuras de anillo que contienen 8, 9, 10, 11, 12, 13, o 14 átomos de carbono serían policíclicas, por ejemplo naftilo. El anillo aromático puede estar sustituido en una o más posiciones del anillo. El término "arilo" también incluye sistemas de anillos policíclicos con dos o más anillos cíclicos en los que dos o más átomos de carbono son comunes a dos anillos adyacentes (los anillos son "anillos fusionados") en donde al menos uno de los anillos es aromático, por ejemplo, los otros anillos cíclicos pueden ser cicloalquilos, cicloalquenilos, cicloalquinilos, y/o arilos.

Los términos orto, meta y para se aplican a bencenos 1,2- , 1,3- y 1,4-disustituidos, respectivamente. Por ejemplo, los nombres 1,2-dimetilbenceno y orto-dimetilbenceno son sinónimos.

Como se usa en el presente documento, el término "sustituible" se refiere a un átomo al que puede estar unido covalentemente un átomo de hidrógeno, y sobre el que puede estar presente otro sustituyente en lugar del átomo de hidrógeno. Un ejemplo no limitante de átomos sustituibles incluyen los átomos de carbono de la piridina. Según esta definición el átomo de nitrógeno de la piridina no es sustituible.

20 Realizaciones

10

15

25

40

45

Se ha puesto de manifiesto de manera inesperada que las poliamidas que comprenden un resto de un compuesto según la fórmula (I) o (II), por ejemplo los compuestos con grupos terminales protegidos por un compuesto tal como,

en donde R1 y R2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en OH, halo, OC1-C8 alquilo, tales como metoxi y etoxi, NH2, NHC1-8 alquilo, N(C1-8 alquilo)₂, en donde dicho alquilo puede ser el mismo o diferente, OC(O)C1-8 alquilo, OC0-1 alquilen fenilo, y NHC0-1 alquilen fenilo; Ak es C1-10 alquilo, tal como metilo, o C0-1 alquilen ciclohexilo; y "X" se selecciona del grupo que consiste en "O" (oxígeno), NH, NC1 alquilen fenilo, y N-C1-8 alquilo; o

poliamidas que comprenden un resto de un compuesto según la fórmula (II), en donde "Ak" es un C1-10 alquilo o C0-1 alquilen ciclohexilo; y "X" es Nfenilo; con la condición de que el compuesto no sea (4 -(1-octin-1-il)-2-fenil-1*H*-Isoindol-1,3(2*H*)-diona, d-(1-hexin-1-il)-2-fenil-1*H*-Isoindol-1,3(2*H*)-diona; o 4-(3,3-dimetil-1-butin-1-il)-2-fenil-1*H*-Isoindol-1,3(2*H*)-diona; se puede reticular a una temperatura ligeramente más baja que las poliamidas que comprenden un resto de PEPA, es decir a aproximadamente 310 °C.

Esta temperatura es lo suficientemente alta como para permitir el procesamiento normal de una oligo- o poliamida alifática, tal como la PA66, que comprende un resto de un compuesto según la fórmula (I) o (II), sin curado de inicio, es decir, reticulación, en un grado sustancial. Sin embargo, una oligo- o poliamida alifática que comprende un resto de un compuesto según la fórmula (I) o (II) se puede, en contraste con una oligo- o poliamida que comprende un resto de PEPA, curar, es decir, reticular, sin termo degradación significativa alguna de la oligo- o poliamida.

De este modo, una realización de la presente invención se refiere a un compuesto según la fórmula (I) o (II) como se describe en el presente documento.

En los compuestos según la fórmula (I), R1 y R2 se pueden seleccionar además, independientemente uno del otro, del grupo que consiste en OH, halo, tal como cloro, y OC1-C8 alquilo, tales como metoxi y etoxi. En los compuestos según la fórmula (II) "X" puede ser además "O" (oxígeno).

Según una realización, "Ak" en los compuestos según la fórmula (I) o (II) puede ser metilo, etilo, propilo, *iso*-propilo, n-butilo, *terc*-butilo, n-pentilo, neopentilo. Preferiblemente, "Ak" es metilo en los compuestos según la fórmula (I) o (II).

En los compuestos según la fórmula (I) o (II), el resto alquino, es decir, Ak-≡-, puede estar unido a cualquiera de los átomos de carbono sustituibles del resto de benceno. Se prefiere que el resto alquino esté unido a la 4- o 5-posición del resto de benceno, en donde la posición 1 y 2 son las únicas que están fusionadas con el resto furan-1,3-diona.

Por consiguiente, una realización de la presente invención se refiere a un compuesto según la fórmula (II), en donde el compuesto es

5

25

(5-(prop-1-in-1-il)isobenzofuran-1,3-diona; también denominado MEPA (del inglés methylethynyl phthalic anhydride) (anhídrido metiletinil ftálico) en el presente documento).

Los compuestos según la fórmula (I) o (II) se pueden usar para obtener compuestos que comprenden restos de compuestos según la fórmula (I) o (II). De este modo, una realización se refiere a un compuesto que comprende al menos un resto de un compuesto según la fórmula (I) o (II), en donde dicho resto es un resto según la fórmula (III) o (IV),

en donde la línea ondulada indica el punto de unión al resto del compuesto;

Ak" es C1-10 alquilo, tal como metilo, o C0-1 alquilen ciclohexilo, es decir "Ak" en la fórmula (III) o (IV) es un resto correspondiente a "Ak" en la fórmula (I) o (II);

"A" es "O" (oxígeno) o NH; y

R3 es OH, OC1-C8 alquilo, NH2, NHC1-8 alquilo, $N(C1-8 \text{ alquilo})_2$, en donde dicho alquilo puede ser el mismo o

diferente, OC0-1 alquilen fenilo, NHC0-1 alquilen fenilo, , en donde la línea ondulada indica el punto de unión al

resto del compuesto, o condición de que dicho compuesto comprenda un resto según la fórmula (III) no sea (4-(1-octin-1-il)-2-fenil-1*H*-lsoindol-1,3(2*H*)-diona, 4-(1-hexin-1-il)-2-fenil-1*H*-lsoindol-1,3(2*H*)-diona.

Los compuestos según la fórmula (I) o (II) son adecuados como agentes de protección de grupos terminales para oligómeros y polímeros que comprenden grupo(s) funcional(es) que puede(n) reaccionar con anhídridos carboxílicos, tales como los compuestos según la fórmula (II), o ácidos carboxílicos o derivados de los mismos, tales como los compuestos según la fórmula (I). Tal(es) grupo(s) funcional(es) se puede(n) seleccionar del grupo que consiste en grupos amino primarios, grupos hidroxi y grupos epoxi.

De este modo, otra realización se refiere a una oligo- o poliamida, a una oligo- o poliimida, a un oligo- o poliéster, o a una resina epoxi que comprende al menos un resto de un compuesto según la fórmula (I) o (II) como se describe en el presente documento. Del mismo modo, una realización se refiere a una oligo- o poliamida, a una oligo- o poliimida, a un oligo- o poliéster, o a una resina epoxi que se puede obtener haciendo reaccionar el compuesto según la fórmula (I) o (II), como se describe en el presente documento, con una oligo- o poliamida, una oligo- o poliimida, un oligo- o poliéster, o una resina epoxi. Tal oligo- o poliamida, oligo- o poliimida, oligo- o poliéster o resina epoxi con grupos terminales protegidos puede comprender en consecuencia un resto según la fórmula (III) o (IV),

5

10

15

30

45

en donde la línea ondulada indica el punto de unión al resto del oligómero o al oligómero o al polímero; "Ak" es, como se ha descrito anteriormente en este documento, un C1-10 alquilo, tal como metilo, o C0-1 alquilen ciclohexilo; "A" es "O" (oxígeno) o NH; y R3 es OH, OC1-C8 alquilo, NHC1-8 alquilo, N(C1-8 alquilo)₂, en donde dicho

alquilo puede ser igual o diferente, OC0-1 alquilen fenilo, NHC0-1 alquilen fenilo, ..., en donde la línea ondulada

indica el punto de unión al resto del compuesto, o , en donde la línea ondulada indica el punto de unión al resto del oligómero o polímero.

Los compuestos que comprenden un resto según la fórmula (IV), en donde, R3 es vi o vi , pueden verse como el resultado de la extensión de la cadena, es decir los compuestos según la fórmula (I) o (II) se pueden usar para conectar al menos dos cadenas de oligo- o polímeros, colocando de ese modo el enlace triple pendiente y no al final de la cadena del oligómero o polímero.

Los grupos amino primarios que reaccionan con un compuesto según la fórmula (I) o (II) inicialmente darán lugar a compuesto que comprende un resto según la fórmula (IV), en donde "A" es NH. Para mejorar la estabilidad, el compuesto que comprende un resto según la fórmula (IV) a continuación, se puede ser imidizar, tal como por deshidratación para eliminar el agua, para formar un compuesto que comprende un resto según la fórmula (III).

Los grupos hidroxi que reaccionan con un compuesto según la fórmula (I) o (II) o los grupos epoxi que reaccionan con un compuesto según la fórmula (I), dado que al menos uno de R1 y R2 es hidroxilo, o (II), dado que "X" es "O" (oxígeno), darán lugar a un compuesto que comprende un resto según la fórmula (IV), en donde "A" es "O" (oxígeno).

Ejemplos comunes de oligo- y poliamidas, que pueden ser con grupos terminales protegidos o de cadena extendida con compuestos según la fórmula (I) o (II), comprenden Nailon 6, 66, 46, 69, 610, 612, 11, 12, 6T, 6I, 6DT, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, la oligo- o poliamida es una amino oligo- o poliamida superior. Según una realización, las amino oligo- o poliamidas superiores son oligo- o poliamidas en donde el porcentaje estadístico de grupos terminales que son un grupo amino supera el 50 %, tales como las oligo- o poliamidas en donde el porcentaje estadísticamente de grupos terminales que son un grupo amino supera el 75 %.

Según una realización, la oligo- y poliamida, para ser con grupos terminales protegidos o de cadena extendida con compuestos según la fórmula (I) o (II), puede ser una oligo- o poliamida alifática, tal como PA6, con un punto de fusión de 220 °C, PA66, con un punto de fusión de 260 °C, y PA46, con un punto de fusión de 295 °C. Preferiblemente, la oligo- o poliamida alifática puede ser PA66. Además, se puede usar mezcla de más de un tipo de oligo- y poliamida. Como es conocido por el experto en la técnica, los puntos de fusión de las mezclas de polímeros se pueden ajustar variando el contenido de los polímeros presentes en la mezcla así como con el tipo de polímeros.

Además, la oligo- y poliamida, que puede ser con grupos terminales protegidos o de cadena extendida con compuestos según la fórmula (I) o (II) puede ser una oligo- o poliamida semi-aromática, tal como PA6I.

Tal oligo- o poliamida reticulable como se describe anteriormente en este documento puede comprender al menos un resto, tal como al menos 10, 25, o 50 restos, de un monómero típicamente usado para obtener oligo- o poliamidas. Monómeros típicamente usados para obtener oligo- o poliamida como co-polímeros de condensación comprenden diaminas tales como hexametilen diamina, pentametilen diamina, 2,2,4-trimetil-hexametilen diamina, 2,4,4-trimetil-hexametilen diamina, 1,4-diaminobutano, 1,2-diaminobenceno, 1,3-diaminobenceno, y 1,4-diaminobenceno, y ácidos dicarboxílicos tales como, ácido oxálico, ácido maloico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido 2,5-furandicarboxílico. Monómeros usados típicamente para obtener oligo- o poliamida como polímeros de apertura de anillo comprenden lactamas tales como la caprolactama. Para obtener oligo- y poliamidas también se pueden usar aminoácidos lineales, tales como ácido 11-aminoundecanoico, ácido 12-aminodecanoico, y ácido aminocaproico.

Las oligo- o poliamidas que comprenden un agente de protección de grupos terminales reticulable según la fórmula (III) o (IV), pueden ser oligo- o poliamidas alifáticas. Monómeros típicamente usados para obtener tal oligo- o poliamida alifática como co-polímeros de condensación comprenden diaminas alifáticas tales como, hexametilen

diamina, pentametilen diamina, 2,2,4-trimetil-hexametilen diamina, 2,4,4-trimetil-hexametilen diamina, 1,4-diaminobutano, y ácidos di-carboxílicos alifáticos, tales como, ácido oxálico, ácido maloico, ácido adípico, ácido sebácico. Monómeros usados típicamente para obtener oligo- o poliamida alifática como polímeros de apertura de anillo comprenden lactamas tales como, la caprolactama. Para obtener oligo- o poliamida alifática también se pueden usar aminoácidos lineales, tales como el ácido 11-aminoundecanoico, ácido 12-aminodecanoico, y ácido aminocaproico.

5

10

15

20

25

30

35

45

50

Como es conocido por el experto en la técnica, las poliamidas son difíciles de disolver. De este modo, aunque posible, puede ser desventajoso introducir un compuesto según la fórmula (I) o (II) a través de una reacción química en disolución. Además, la modificación de polímeros en disolución en general se evita en la medida de lo posible, ya que en un proceso de producción introduce etapas adicionales de disolución y de evaporación.

Una opción para introducir un compuesto según la fórmula (I) o (II) en una oligo- y poliamida es tenerlos presentes como un constituyente adicional durante la polimerización. Sin embargo, aunque los compuestos según la fórmula (I) o (II) pueden actuar como extendedores de cadena, el grado de polimerización podría de ese modo verse afectado más que probablemente de forma negativa. Además, los muy largos tiempos de reacción de polimerización tienden a disminuir el rendimiento del agente reticulante incorporado debido a la degradación.

Sin embargo, se ha encontrado inesperadamente que los compuestos según la fórmula (I) o (II), y especialmente los compuestos según la fórmula (II), en donde "X" es "O" (oxígeno), se pueden introducir en poliamidas mediante la modificación en masa fundida, es decir, mezclando los compuestos según la fórmula (I) o (II) en las poliamidas fundidas. Aunque, la modificación en masa fundida de poliamida para mezclar materiales de relleno, pigmentos, retardantes de llama externos, estabilizantes, plastificante en la poliamida se conoce en la técnica, no se espera que los compuestos según la fórmula (I) o (II) se puedan introducir efectivamente en las poliamidas sin degradar al polímero o al compuesto en sí mismo.

Como ejemplo, la 5-(prop-1-in-1-il)-isobenzofuran-1,3-diona se puede incorporar en una poliamida, tal como PA66, mediante el uso de mezclador de tornillo sencillo o doble, por ejemplo, un mezclador, o una extrusora. El mezclador se hace funcionar típicamente a la temperatura normal de procesamiento para la poliamida específica, por ejemplo 290 °C a 300 °C para una poliamida 66 estándar. Preferiblemente, la relación longitud/diámetro del tornillo debe ser lo suficientemente grande como para alcanzar un rendimiento suficiente de reacción, por ejemplo, 3 minutos a 290 °C. A temperaturas de procesamiento más bajas el tiempo de residencia puede tener que incrementarse para alcanzar un rendimiento suficiente. Como ejemplo, la relación longitud/diámetro del tornillo puede ser de este modo al menos 15, tal como entre 15 y 40. Alternativamente, se puede usar un mezclador de masa fundida, sólo aumentando el tiempo de mezclado hasta que se completa la incorporación.

Una realización de este modo se refiere a un método de introducir un anhídrido de ácido carboxílico aromático reticulable que comprende un enlace triple carbono-carbono, tal como un compuesto según la fórmula (II), en donde "X" es "O" (oxígeno), tal como MEPA, en oligo- o poliamidas, tal como PA66. Tal método comprende típicamente las etapas de:

- fundir la oligo- o poliamida que se hace reaccionar con el anhídrido de ácido carboxílico aromático;
- mezclar la oligo- o poliamida con el anhídrido de ácido carboxílico aromático; y
- permitir que la poliamida reaccione con el anhídrido de ácido carboxílico aromático.

La poliamida se puede fundir antes, durante, o posteriormente de ser mezclada con el anhídrido de ácido carboxílico aromático. Como se indicó anteriormente, la fusión y mezcla se pueden realizar en un mezclador de tornillo sencillo o doble, por ejemplo en una extrusora mezcladora. La poliamida reticulable obtenida puede comprender un resto según la fórmula (III) o (IV) como se describe anteriormente en este documento.

Ejemplos de un anhídrido de ácido carboxílico aromático reticulable que comprende un enlace triple carbonocarbono, que se puede introducir por mezclado de masa fundida, no se limitan a compuestos según la fórmula (II), en donde "X" es "O" (oxígeno). Otros ejemplos de anhídrido de ácido carboxílico aromático reticulable que comprenden un enlace triple carbono-carbono incluyen EPA, PEPA, 5-(3-fenilprop-2-inoil)isobezofuran-1,3-diona y derivados relacionados.

Según una realización, ejemplos de anhídrido de ácido carboxílico aromático reticulable que comprenden un enlace triple carbono-carbono, que se pueden introducir por mezcla en estado fundido son compuestos según la fórmula

en donde

5

20

25

30

35

40

R5 es -≡-C1-5 alquilo, tal como -≡-Me, -≡-H, -≡-Ph, en donde el grupo fenilo puede estar sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en fluoro, nitro, fenilo, fenoxi, trifluorometilo, alquilo, SO3H, o SO3⁻. En los compuestos según la fórmula (XXV), R1 puede estar unido a cualquiera de los átomos de carbono sustituibles del resto de benceno. Se prefiere que el respectivo resto alquino esté unido a la 4- o 5-posición del respectivo resto de benceno, en donde la posición 1 y 2 son las únicas que se están fusionadas con el respectivo resto furan-1,3-diona.

Además, no sólo las oligo- o poliamidas pueden ser con grupos terminales protegidos a través de la mezcla en masa fundida con un anhídrido de ácido carboxílico aromático reticulable que comprende un enlace triple carbonocarbono. También otros polímeros, que comprenden grupo(s) funcional(es) que puede(n) reaccionar con anhídridos de ácidos carboxílicos, cuyos polímeros se pueden fundir a una temperatura inferior a la temperatura a la cual se inicia la reticulación, pueden ser con grupos terminales protegidos a través de la mezcla en estado fundido. Tal(es) grupo(s) funcional(es) se puede(n) seleccionar del grupo que consiste en grupos amino primarios, grupos hidroxi y grupos epoxi. Como ejemplo, también los epóxidos y poliésteres pueden ser con grupos terminales protegidos a través de la mezcla en estado fundido.

Ejemplos comunes de oligo- y poliésteres, que pueden ser con grupos terminales protegidos o de cadena extendida con compuestos según la fórmula (I) o (II), comprenden poli(tereftalato de etileno) (PET, del inglés poly(ethylene terephthalate)), poli(naftalato de etileno) (PEN, del inglés poly(ethylene naphthalate)), poli(tereftalato de propileno) (PPT, del inglés poly(propylene terephthalate)) y poli(tereftalato de butileno) (PBT, del inglés poly(butylene terephthalate)).

Tal oligo- o poliéster reticulable como se describe anteriormente en este documento puede comprender al menos un resto, tal como al menos 5, 10, o 20 restos de un monómero típicamente usado para obtener oligo- o poliésteres. Monómeros típicamente usados para obtener oligo- o poliésteres comprenden anhídrido de ácido tereftálico y dioles alifáticos, tales como etilenglicol, 2,3-butandediol y 1,3-propanodiol.

Tal oligo- o poliimida reticulable como se describe anteriormente en este documento puede comprender al menos un resto, tal como de 2 a 40 o de 4 a 20 restos de un monómero típicamente usado para obtener oligo- o poliimidas. Monómeros típicamente usados para obtener oligo- o poliimida como co-polímeros de condensación comprenden dianhídridos carboxílicos aromáticos, tales como dianhídrido piromelítico, anhídrido 4,4'-oxidiftálico, dianhídrido 2,2-bis-[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]-propano, dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, dianhídrido 3,3',4,4'-tetracarboxibifenilo, anhídrido 4,4',5,5'-sulfonildiftalico, y 5,5'-(perfluoropropano-2,2-diil)bis(isobenzofuran-1,3-diona), y diaminas aromáticas, tales como 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.

Según una realización, el dianhídrido aromático usa para obtener la oligo- o poliimida pueden ser dianhídrido piromelítico o un dianhídrido según la fórmula general (XV),

en donde "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-oxyfenoxi, un grupo 4-oxyfenoxi, un grupo 4-oxi-4-bifenoxi, y un grupo 4-[1-(4-oxifenil)-1-metiletil]fenoxi; y en donde "G" puede estar unido a la 4- o 5-posición y a la 4- o 5-posición, respectivamente, en los restos isobenzofuran-1,3-diona.

Según una realización, la diamina aromática usada para obtener la oligo- o poliimida puede ser 1,4-diaminobenceno, 1,3-diaminobenceno, o una diamina según la fórmula general (XVI)

$$H_2N$$
 NH_2 (XVI)

5

35

45

50

en donde los grupos amino pueden estar unidos a cualquier átomo de carbono sustituible en los restos de benceno, es decir, a la 2-, 3- o 4-posición, y a la 2, 3, o 4-posición, respectivamente; y "L" es un enlace directo o un resto seleccionado del grupo que consiste en -O-, -S-, -SO₂-, -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. Preferiblemente, los grupos amino están unidos a la 3- o 4-posición del respectivo resto de benceno. Son igualmente posibles di-aminas simétricas, por ejemplo diaminas 3,3- y 4,4-sustituidas según la fórmula general (XVI), así como diaminas asimétricas, por ejemplo diaminas 3,4-, o 4,3-sustituidas según la fórmula general (XVI).

Como es bien conocido en la técnica, las diaminas aromáticas asimétricas y los dianhídridos se pueden usar para preparar poliimidas con una estructura impedida estéricamente rotacionalmente y plegada lo que resulta en una alta Tg, pero también en una mejorada capacidad para ser procesada y en una alta fluidez en estado fundido junto con la solubilidad de la resina en el disolvente orgánico. Son igualmente posibles los dianhídridos aromáticos simétricos, así como los dianhídridos aromáticos asimétricos.

Un oligómero o un polímero que comprende un resto según la fórmula (III) o (IV), puede, según una realización, tener un peso molecular promedio en número de aproximadamente 1.000 a 40.000, tal como de aproximadamente 10.000 a 30.000. El peso molecular promedio en número se puede determinar por cromatografía de exclusión de tamaño (SEC, del inglés size exclusión chromatography), tal como cromatografía de permeación en gel (GPC, del inglés Gas Permeation Chromatography).

Otra realización se refiere a la composición que comprende un oligómero o polímero que comprende un resto según la fórmula (III) o (IV). Además, la composición puede comprender más de un tipo de oligómero o polímero que comprende un resto según la fórmula (III) o (IV), tal como al menos dos tipos diferentes de poliamidas. La composición puede comprender además al menos un polímero adicional, tal como al menos una oligo- o poliamida adicional, al menos una oligo- o polimida adicional, o al menos un oligo- o poliéster adicional, y/o al menos un material de relleno, refuerzo, pigmento, retardante de llama externo, estabilizante, plastificante y/o cualquier otro aditivo conocido en la técnica. El oligómero o polímero que comprende un resto según la fórmula (III) o (IV) está presente preferiblemente en una cantidad correspondiente a por lo menos al 10 % en peso, tal como al menos 25, 40, 60, o 80 % en peso de la composición. Además, tal composición también puede comprender un compuesto según la fórmula (I) o (II).

Otra realización se refiere a un artículo que comprende un oligómero o polímero que comprende un resto según la fórmula (III) o (IV). Opcionalmente, el oligómero o el polímero en el artículo se ha reticulado calentándolo. Ejemplos típicos de artículos que comprenden tales oligómeros o polímeros incluyen especialmente fibras orgánicas, tales como, meta- y para-Aramidas, Polibenzimidazoles (PBI, del inglés Polybenzimidazole), Polietileno, Poliimida, Poliamideimida (PAI, del inglés Polyamideimide), Fibras de Polímero de Cristal Líquido.

Otra realización se refiere a un artículo que comprende un oligómero o polímero que comprende un resto según la fórmula (III) o (IV). Opcionalmente, el oligómero o polímero en el artículo se ha reticulado calentándolo.

Ejemplos típicos de artículos que comprenden una oligo- o poliimida que comprende un resto según la fórmula (III) o (IV), incluyen películas flexibles para electrónica, aislamiento de hilos, revestimientos de hilos, esmaltes de hilos, tinta, y componentes estructurales de soporte de carga.

Ejemplos típicos de artículos que comprenden una oligo- o poliamida que comprende un resto según la fórmula (III) o (IV), incluyen fibras sintéticas, piezas de automóviles, maquinaria industrial, electrónica, películas, hilos, cables, conducciones, tubos y formas predeterminadas.

Ejemplos típicos de artículos que comprenden un oligo- o poliéster que comprende un resto según la fórmula (III) o (IV), incluyen fibras y contenedores sintéticos, tales como botellas para bebidas.

Similar al PEPA y al EPA, también los compuestos según la fórmula (I) o (II), así como los compuestos que comprenden un resto de tal compuesto, se pueden reticular por calentamiento de los mismos. Sin estar ligado a ninguna teoría, se cree que, por el calentamiento de las mezclas de compuestos que comprenden restos etinilo, estos restos eventualmente empezarán a reaccionar. La reacción de dos restos etinilo de moléculas separadas proporcionará un producto de cadena extendida, mientras que la reacción de tres restos etinilo de moléculas separadas se piensa que proporciona un resto benceno con tres "brazos". Posteriormente, dos o tres restos etinilo presentes en tales "brazos" pueden reaccionar para formar un producto reticulado. La extensión de la cadena, pero en especial la reticulación, mejorará las propiedades de un oligo- o polímero que comprende restos etinilo, como se ha demostrado en la técnica. La extensión de cadena iniciada por calor, pero especialmente la reticulación, de oligo- o polímeros que comprenden restos etinilo a menudo se refiere como curado.

El curado de compuestos, tales como oligo- o poliamida, que comprenden un resto según la fórmula (III) o (IV), y las composiciones o artículos que comprenden una oligo- o poliamida que comprende un resto según la fórmula (III) o (IV), se puede lograr por calentamiento.

Dicho calentamiento se puede realizar en un proceso en etapas isotérmicas. Como ejemplo, tal proceso en etapas isotérmicas puede comenzar con el calentando el material a curar de 250 °C a 350 °C, tal como a aproximadamente 280 °C, durante algún tiempo, típicamente de 1 a 2 horas. Sin embargo, también se puede usar menos tiempo, tal como menos de 1 hora, o menos de 30 minutos. Además, también se pueden usar tiempos más largos, tales como hasta 10 horas. Posteriormente, la temperatura se puede aumentar en etapas. Cada etapa puede corresponder a un aumento de la temperatura de 5 °C a 25 °C. Además, cada etapa puede tener una duración de 30 minutos a 10 horas, tal como de 1 a 2 horas. La última etapa puede ser el curado a una temperatura de 300 a 350 °C, tal como a aproximadamente 350 °C.

Mientras que se deben evitar las temperaturas superiores a 350 °C durante largos períodos de tiempo, el curado a estas temperaturas se puede tolerar por cortos períodos de tiempo, como por ejemplo menos de 1 minuto. Especialmente, las películas de polímero se pueden curar a temperaturas superiores a 350 °C durante cortos períodos de tiempo.

15

20

25

30

35

45

50

En un proceso de etapas isotérmicas la duración de cada etapa isotérmica puede disminuir a medida que aumenta la temperatura. Mediante el empleo de un proceso de etapas isotérmicas se puede promover el curado por encima de la degradación, especialmente si el tiempo de cada etapa se reduce a medida que aumenta la temperatura. Un ejemplo adicional de un proceso de etapas isotérmicas, es un proceso que comienza a 200 °C en el que la temperatura se incrementa en 25 °C cada hora hasta que se alcanzan 350 °C.

El curado también se puede llevar a cabo por calentamiento isotérmico a una temperatura de 250 °C a 350 °C, tal como 280 °C a 330 °C. El tiempo de calentamiento isotérmico puede ser de 1 a 24 horas, tal como 5 a 15 horas.

El curado también puede ser un proceso de calentamiento con un aumento de forma continua de la temperatura. Preferiblemente, la velocidad de calentamiento es lenta inicialmente, pero se aumenta gradualmente a medida que aumenta la temperatura.

Un ciclo de curado para una oligo- o poliamida que comprende un resto según la fórmula (III) o (IV) puede, además de una etapa de curado, abarcar también una etapa de pre-curado y/o una etapa de post-curado.

Como es bien conocido en la técnica, la preparación de las oligo- y poliimidas se lleva a cabo preferiblemente en, pero no limitado a, disolventes apróticos, tales como dimetilacetamida, dimetilformamida o N-metilpirrolidona. Típicamente, las oligo- y poliimidas se preparan a un peso en seco de los monómeros correspondientes a aproximadamente 10 a 40 % en peso.

En la preparación de las oligo- y poliimidas, los monómeros se mezclan a temperatura ambiente o ligeramente elevada, típicamente de aproximadamente 25 °C a 50 °C, para obtener un ácido oligo- o poliámico como producto intermedio. A continuación, el producto intermedio ácido oligo- o poliámico se imidiza a una temperatura mucho más alta, tal como aproximadamente 180 °C, mediante deshidratación para la eliminación del agua.

Análogamente al PEPA y EPA, los compuestos según la fórmula (I) o (II), tales como MEPA, se pueden, como se entiende fácilmente por el experto en la técnica, incorporar en diferentes formas a las oligo- y poliimidas.

Como ejemplo, los compuestos según la fórmula (I) o (II) se pueden co-polimerizar en la poliimida mediante la adición inicialmente o en una etapa temprana a una mezcla de reacción que comprende los monómeros de di-amina y de di-anhídrido a polimerizar. Ejemplos de di-aminas y di-anhídridos aromáticos se han dado anteriormente en este documento.

Como la formación de las oligo- y poliimidas implica la formación de los productos intermedios tipo ácidos oligo- o poliámicos, se pueden aislar los productos intermedios tipo ácidos oligo- o poliámicos con grupos terminales protegidos por un compuesto según la fórmula (I) o (II), así como las oligo- o poliimidas con grupos terminales protegidos por un compuesto según la fórmula (I) o (II).

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

La tesis de disertación "Synthesis and characterization of thermosetting polyimide oligomers for microelectronics packaging" por Debra Lynn Dunson, Virginia Polytechnic Institute and State University, del 2000, proporciona información relativa a la preparación de oligo- y poliimidas con grupos terminales protegidos por PEPA. Se pueden emplear procedimientos similares para preparar oligo- y poliimidas que comprenden restos de compuestos según la fórmula (I) o (II) como se describe en el presente documento. De este modo, la tesis de disertación "Synthesis and characterization of thermosetting polyimide oligomers for microelectronics packaging" por Debra Lynn Dunson, Virginia Polytechnic Institute and State University, del 2000, se incorpora en el presente documento como referencia.

Como es bien conocido por el experto en la técnica, se pueden obtener diversas poliamidas y poliésteres como se describe a continuación en el presente documento.

En la preparación de Nailon 66, se hacen reaccionar previamente ácido adípico (derivado del ciclohexano) y hexametilen diamina (más comúnmente derivado del butadieno o acrilonitrilo) para formar la sal de nailon que es especialmente adecuada para su purificación. Posteriormente, la sal de nailon purificada se calienta y, a medida que se elimina el agua, procede la policondensación, operando las unidades de producción actuales tanto en forma continua y por procedimientos discontinuos.

5

10

15

20

30

35

En la preparación de Nailon 6, la caprolactama (derivada del ciclohexano o fenol) se hace reaccionar en estado fundido con cantidades controladas de agua para obtener el producto intermedio ácido épsilon-aminocaproico, que condensa fácilmente a la correspondiente poliamida 6 a medida que se elimina el agua bajo condiciones controladas de temperatura y presión.

La resina del Nailon 46 se produce por reacción de 1,4-diaminobutano con ácido adípico. El 1,4-diaminobutano se deriva de la reacción del acrilonitrilo con cianuro de hidrógeno y la posterior reducción del producto intermedio.

Las resinas del Nailon 69 se producen (a través de un producto intermedio) a partir de la hexametilen diamina y del ácido azelaico. El ácido azelaico se deriva típicamente del sebo (a través del ácido oleico).

Las resinas del Nailon 610 se producen (a través de un producto intermedio) a partir de la hexametilen diamina y del ácido sebácico. El ácido sebácico se deriva generalmente del aceite de ricino.

Las resinas del Nailon 612 se producen (a través de un producto intermedio) a partir de la hexametilen diamina y del ácido dodecanodioico (DDDA, del inglés dodecanedioic acid), que deriva lo más frecuente (a través del ciclododecano) del butadieno.

Las resinas del Copolímero 6/12 se preparan a partir de DDDA, caprolactama, hexametilen diamina, ácido adípico y/o otros materiales.

Las resinas del Nailon 11 se obtienen a partir de la auto-condensación del ácido 11-amino-undecanoico, que típicamente se deriva del aceite de ricino.

Las resinas del Nailon 12 se obtienen a partir de la laurolactama de la misma manera en la que se obtiene el Nailon 6 a partir de la caprolactama. La laurolactama se deriva generalmente (a través del ciclododecano) del butadieno.

La PPA (del inglés polyphthalamide) (poliftalamida) es un copolímero fabricado a partir de los ácidos tereftálico, isoftálico, y adípico y de la hexametilen diamina.

Como se describe anteriormente, los compuestos según la fórmula (I) o (II) se pueden hacer reaccionar con los grupos amino terminados o terminales amino de una oligo- o poliamida después de su preparación.

La resina de poli(tereftalato de butileno) (PBT, del inglés polytubylene terephthalate) se produce mediante la policondensación a proporciones aproximadamente equi-molares de 1,4-butanodiol y tereftalato de dimetilo (DMT, del inglés dimethyl terephthalate). La primera etapa en la reacción es la transesterificación, en la que el 1,4-butanodiol sustituye a los grupos metilo en la molécula de DMT para formar bis-(4-hidroxibutil)-tereftalato (BHBT) y alcohol metílico, como se muestra a continuación. El alcohol metílico liberado se elimina del sistema de reacción para conducir al intercambio hasta cerca de su finalización. El PBT es produce por la policondensación del BHBT por lo general en presencia de un catalizador (comúnmente basado en titanio) a presión reducida a 240-260 °C. A medida que se produce la policondensación, se produce el 1,4-butanodiol y se elimina de la reacción de policondensación en forma de vapor.

40 El polímero de poli(tereftalato de etileno) (PET) virgen se produce por la poli-condensación de etilenglicol con tereftalato de dimetilo (DMT) o con ácido tereftálico (TPA, del inglés terephthalic acid) a través de un compuesto intermedio bis-(2-hidroxietil)-tereftalato (BHET).

Los compuestos de fórmula (I) o (II) se pueden hacer reaccionar con grupos hidroxi terminados o con los grupos terminales hidroxi de un oligo- o poliéster después de su preparación.

La reactividad de los compuestos según la fórmula (I) o (II) se puede alterar por reacción con compuestos que comprenden un primer grupo amino primario. Mediante el uso de compuestos, los cuales, además de un primer grupo amino primario, también comprenden un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en -NH₂, -OH, -COR4, en donde R4 es OH, halo, OC1-C8 alquilo, OC(O)C1-8 alquilo, OC0-1 alquilen fenilo, vinilo, y COH, se pueden usar compuestos según la fórmula (I) o (II) para obtener agentes de reticulación para oligómeros y polímeros con grupos hidroxilo o carboxilo terminales, tales como policarbonatos y poliésteres, para oligómeros y polímeros hechos por la polimerización de monómeros que comprenden enlaces dobles carbono-carbono, por ejemplo estireno, ácido acrílico, ácido metacrílico, eteno, y propeno, oligómero, y para los polímeros hechos por la polimerización de fenoles y aldehídos, etc.

Como se puede entender fácilmente por el experto en la técnica, puede ser necesario proteger uno de los grupos funcionales de los compuestos que comprenden un primer grupo amino primario de reaccionar con los compuestos compuestos según la fórmula (I) o (II) con tales compuestos.

Además, con el fin de mejorar la reactividad, se puede convertir el R4, como se puede entender fácilmente por el experto en la técnica, en un grupo carboxi activado antes de ser incorporado a un oligómero o a un polímero con grupo(s) hidroxilo terminal(es).

Ejemplos de compuestos aromáticos que comprenden un primer grupo amino primario, y que son adecuados para alterar la reactividad de los compuestos según la fórmula (I) o (II), comprenden aminofenoles o aminoresorcinoles, aminofenoles O-acetilados, aminoresorcinoles O-acetilados, ácidos o ésteres aminobenzoico o aminoftálico.

- Ejemplos de compuestos alifáticos para alterar la reactividad de los compuestos según la fórmula (I) o (II), comprenden aminoalcoholes, tales como etanolamina, dietanolamina, y 2-amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, aminoácidos, tales como glicina, alanina, beta-alanina, ácido 4-amino butanoico, ácido 6-amino-hexanoico, ácido 11 -aminoundecanoico, ácido 12-aminodecanoico, y ácido aminocaproico, ácido 5-amino-4-oxo-pentanoico, y glicilgicina.
- 15 Una realización se refiere a un compuesto seleccionado del grupo que consiste en

Además, los compuestos según la fórmula (I) o (II) se pueden usar para obtener compuestos que comprenden dos enlaces triples carbono-carbono. Tales compuestos se pueden usar para mejorar el grado de reticulación. Ejemplos de tales compuestos son

Típicamente, tales compuestos que comprenden dos enlaces triples carbono-carbono se mezclan en la composición que comprende un oligómero o un polímero que comprende un resto según la fórmula (III) o (IV). Cuando se usan en tal composición éstos pueden actuar como un disolvente reactivo y/o plastificante para mejorar la capacidad para ser procesados sin comprometer la cantidad de agentes de reticulación. Tal mezcla se puede realizar por mezcla en estado fundido. Como se describe en el presente documento, los compuestos según la fórmula (II), en donde "X" es "O" (oxígeno), se pueden incorporar en las oligo- y poliamidas por mezcla en estado fundido. Antes, durante, o después de la incorporación de los compuestos según la fórmula (II), en donde "X" es "O" (oxígeno), en las oligo- y poliamidas, por mezcla en estado fundido, las oligo- y poliamidas se pueden mezclar en estado fundido con un compuesto que comprende dos enlaces triples carbono-carbono.

Además, los ejemplos adicionales de compuestos que comprenden dos enlaces triples carbono-carbono y que se pueden usar para mejorar el grado de reticulación, son compuestos que se pueden obtener al hacer reaccionar dos

10

5

equivalentes de un compuesto según la fórmula (I) o (II) con un equivalente de una diamina, tal como fenilen diamina o hexametilen diamina.

Una realización se refiere a un compuesto según la fórmula XX

5 en donde "Ak" es C1-10 alguilo, tal como metilo, o C0-1 alguilen ciclohexilo; y

Q se selecciona del grupo que consiste en C2-12 alquileno, fenileno, C1-4 alquileno-fenilen-C1-4 alquileno, o C0-4 alquileno-ciclohexandiil-C0-4 alquileno. Preferiblemente, "Ak" es C1-3 alquilo, tal como metilo. Además, Q es preferiblemente tetrametileno, hexametileno, o fenileno. En un compuesto según la fórmula (XX), el resto alquino, es decir Ak-≡-, puede estar unido a cualquiera de los átomos de carbono sustituibles del respectivo resto de benceno. Se prefiere que el respectivo resto alquino esté unido a la 4- o 5-posición del respectivo resto de benceno, en donde la posición 1 y 2 son las únicas que están fusionadas con el respectivo resto furan-1,3-diona.

Según una realización, el compuesto según la fórmula (II) es 2,2'-(hexano-1,6-diil)bis(5-(prop-1-in-1-il)isoindolina-1,3-diona).

Una realización adicional se refiere a un compuesto según la fórmula (XX) en donde

15 "Ak" es C1-10 alguilo, tal como metilo, o C0-1 alguilen ciclohexilo; y

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

10

20

en donde "A" es un enlace directo o un resto seleccionado del grupo que consiste en -O-, -S-, -S0₂-, -C(O)-, -C(CH3)2-, -C(CF3)2-, -CH2-, grupo 3-oxifenoxi, grupo 4-oxyfenoxi, grupo 4'-oxi-4-bifenoxi, y grupo 4-[1-(4-oxifenil)-1-metiletil]fenoxi.

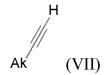
Además, tales compuestos, que comprenden dos enlaces triples carbono-carbono y que se pueden usar para mejorar el grado de reticulación, y que se han descrito anteriormente en este documento, pueden estar presentes en una composición, que comprende un oligómero o polímero que comprende un resto según la fórmula (III) o (IV) en el presente documento.

- Una realización adicional se refiere a un método de producción de un compuesto según la fórmula (I) o (II) como se describe en el presente documento. Tal método comprende la etapa de:
 - hacer reaccionar un anhídrido cloroftálico, un anhídrido bromoftálico, o un anhídrido iodoftálico, tal como anhídrido 4-bromoftálico, un derivado del mismo, o un compuesto según la fórmula (V) o (VI)

$$\begin{array}{c|ccccc} O & & O & & \\ \hline N-R_{10} & & & \\ Hal & O & (V) & O & (VI) \\ \end{array}$$

en donde "Hal" es cloro, bromo, o yodo, tal como bromo; R10 es H, C1-8 alquilo o C1 alquilen fenilo; y R11 y R12 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en OC1-8 alquilo, OC0-1 alquilen fenilo, NH2, NHC1-8 alquilo, N(C1-8 alquilo)_{2:} en donde dicho alquilo puede ser el mismo o diferente, y NHC0-1 alquilen fenilo;

con un compuesto según la fórmula (VII)



10

en donde "Ak" es un C1-10 alquilo, tal como metilo, o C0-1-alquilen ciclohexilo, para obtener un compuesto según la fórmula (I) o (II); y

5 opcionalmente purificar el compuesto obtenido según la fórmula (I) o (II). En una realización preferida, el anhídrido 4bromoftálico se hace reaccionar con propino para obtener MEPA.

La reacción entre el anhídrido cloroftálico, el anhídrido bromoftálico, o el anhídrido iodoftálico, y el compuesto según la fórmula (V) puede ser típicamente una reacción de acoplamiento catalizada por paladio, tal como un acoplamiento de Sonagashira. Según una realización, de este modo la reacción se puede llevar a cabo en presencia de un compuesto que comprende paladio, tal como cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio, y de un compuesto que comprende cobre, tal como Cul. También se puede añadir a la mezcla de reacción una fosfina, tal como trifenilfosfina.

Además, el producto en bruto se puede purificar mediante técnicas estándar, tales como cromatografía o recristalización. La cromatografía puede ser típicamente cromatografía de fase normal sobre sílice. La recristalización se puede llevar a cabo en disolventes tales como, hidrocarburos aromáticos, opcionalmente con la adición de ácidos carboxílicos, tales como ácido fórmico o acético.

Según una realización, los compuestos según la fórmula (II), tal como el compuesto obtenido mediante el método anterior, se pueden purificar por cromatografía de fase normal sobre sílice usando un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos, tal como heptano/acetato de etilo (80/20).

20 Según otra realización, los compuestos según la fórmula (II), tal como el compuesto obtenido mediante el método anterior, se pueden purificar por recristalización en disolventes, tales como hidrocarburos aromáticos, por ejemplo tolueno o xileno. En tal re-cristalización, el rendimiento se puede aumentar mediante la adición de ácidos carboxílicos, tales como ácido fórmico o acético.

Aunque la presente invención se ha descrito anteriormente con referencia a realizaciones específicas, no tiene la intención de estar limitada a la forma específica expuesta en el presente documento. Más bien, la invención está limitada sólo por las reivindicaciones que se acompañan, y son igualmente posibles otras realizaciones diferentes a las anteriormente especificadas dentro del alcance de estas reivindicaciones adjuntas, por ejemplo, diferentes a las descritas anteriormente.

En las reivindicaciones, el término "comprende/que comprende" no excluye la presencia de otros elementos o etapas. Además, aunque se pueden incluir características individuales en diferentes reivindicaciones, estas posiblemente se pueden combinar de forma ventajosa, y la inclusión en diferentes reivindicaciones no implica que una combinación de características no sea factible y/o ventajosa.

Además, las referencias singulares no excluyen una pluralidad. Los términos "un", "uno", "primero", "segundo", etc., no se oponen a la pluralidad.

35 Experimental

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 representa un análisis de DSC (del inglés Differential Scanning Calorimetry – Calorimetría Diferencial de Barrido-) de EPA, MEPA y PEPA, respectivamente, imidizados con fenilendiamina.

La Figura 2 muestra un análisis de viscosidad/temperatura del PA66 puro y con grupos terminales protegidos por 40 MEPA.

La Figura 3 muestra un análisis de viscosidad/temperatura del PA66 puro y con grupos terminales protegidos por PEPA.

La Figura 4 muestra un termograma del compuesto PA66-MEPA-HDMEPA medido por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

45 La Figura 5 muestra la viscosidad compleja en estado fundido y tan δ como funciones de la temperatura del compuesto PA66-MEPA-HDMEPA medidas por reometría de placas paralelas.

Los siguientes ejemplos son meros ejemplos y no se deben interpretar que limitan el alcance de la invención. Más bien, la invención está limitada sólo por las reivindicaciones que se acompañan.

Abreviaturas

PEPA Anhídrido feniletinil ftálico

5 EPA Anhídrido etinil ftálico

MEPA 5-(prop-1-in-1-il)isobenzofuran-1,3-diona

PD-MEPA 2,2'-(1,3-fenilen)bis(5-(prop-1-in-1-il)isoindolina-1,3-diona)

HD-MEPA 2,2'-(hexano-1,6-diil)bis(5-(prop-1-in-1-il)isoindolina-1,3-diona)

5-(prop-1-in-1-il)-isobenzofuran-1,3-diona (MEPA)

Se mezclaron anhídrido bromoftálico (50,0 g, 0,22 moles), trietilamina (33,8 ml, 0,24 mol) y tolueno (220 ml) en un reactor de vidrio en presencia de atmósfera de nitrógeno (g) a temperatura ambiente. Se añadieron cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (0,77 g, 0,001 moles), CuI (0,42 g, 0,002 moles) y trifenilfosfina (0,87 g, 0,003 mol) y se elevó la temperatura a 50 °C. Se añadió lentamente propino (18,0 g, 0,45 moles) a través de una entrada de gas durante 3 horas. La mezcla de reacción se filtró a través de un embudo con filtro de vidrio y la disolución se concentró a sequedad para dar el producto sólido en bruto (40,1 g, 98 %). El producto se recristalizó en tolueno para dar un sólido amarillo claro (24,7 g, 60 %).

Punto de fusión de la MEPA

109-110 °C (determinado con DSC)

H-RMN de la MEPA

25

30

35

45

20 1H NMR (400 MHz, d-DMSO): δ = 2,15 (s, 3H), 7,94-8,05 (m, 3 H).

HPLC-MS de la MEPA metanolizada

Se disolvieron aproximadamente 3 mg de MEPA en MeOH anhidro a una concentración de 1 mg/mL. La disolución se sometió a ultrasonidos durante 30 minutos. Se mezclaron 200 μ L de disolución de MEPA con 300 μ L de MeOH:HOAc (100:0,1), (A), y 300 μ L de H20:MeOH:HOAc (95:5:0,1), (B). La mezcla resultante se inyectó en el LC/UV/MS (volumen de inyección 2 μ L). La separación se realizó en una columna Dr. Maisch Reprosphere C18 AQ (100 x 2,1 mm; dp 3 μ m). La fase móvil estaba compuesta de 40 % de A y 60 % B y el caudal fue de 0,100 mL/min. La detección UV se realizó a 254 nm y el MS se hizo funcionar en el modo de barrido de iones positivos m/z 190-260. Se observaron un pico con R_t 15,6 min, correspondiente al ácido metil etinil ftálico (MH $^+$ 205 y MNa $^+$ 227), y dos picos con R_t 26,7 y 29,4, respectivamente, correspondientes a los dos isómeros región del mono-metil éster del ácido metil etinil ftálico (MH $^+$ -H₂O 201 y MNa $^+$ 241).

Fenilendiamina con grupos terminales protegidos por MEPA (PD-MEPA; 2,2'-(1,3- fenilen)bis(5-(prop-1-in-1-il)isoindolina-1,3-diona))

Se mezclaron MEPA (1,8 g, 9,7 mmol), fenilendiamina (0,48 g, 4,4 mmol) y ácido acético (12 mL) y se calentaron a 40 °C durante 10 minutos. A continuación, la reacción se calentó a reflujo durante 24 horas y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtró a través de un embudo Buchner y el precipitado se lavó dos veces con metanol (5 mL). El producto se secó en un horno de vacío a 50 °C a 50 mbar durante la noche para dar un producto de color gris (1,6 g, 82 %).

Punto de fusión de la Fenilendiamina con grupos terminales protegidos por MEPA

El punto de fusión se encontró que era 280 °C determinado por DSC Q2000

40 H-RMN de la Fenilendiamina con grupos terminales protegidos por MEPA

1H-NMR (d-DMSO) δ: 2,15 ppm (6 H, s); 7,53-7,58 (3H, m); 7,67-7,73 (1H, m); 7,87-7,97 (6H, m).

La fenilendiamina con grupos terminales protegidos por MEPA obtenida, así como las correspondientes fenilendiamina con grupos terminales protegidos por EPA y PEPA, respectivamente, se analizaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando un DSC Q2000 de TA instrument. El perfil de calentamiento empleado fue: Calor: 35 °C => 400 °C (10 °/min).

Como se ve en la Figura 1, el inicio del curado para la fenilendiamina con grupos terminales protegidos por MEPA estaba por encima de 300 °C, pero por debajo del inicio del curado para la fenilendiamina con grupos terminales protegidos por PEPA. De este modo, los resultados en la Figura 1 confirman que las poliamidas con grupos

terminales protegidos por MEPA se pueden reticular a temperaturas más altas en comparación con el sistema correspondiente con grupos terminales protegidos por EPA, permitiendo de ese modo el procesamiento normal del PA 66 con grupos terminales protegidos sin el inicio de la reticulación.

PA66 con grupos terminales protegidos por MEPA

- 5 Se protegieron los grupos terminales del PA66 con MEPA (1,5 % en peso) y PEPA (1,5 % en peso), respectivamente, mediante la mezcla en estado fundido usando un Plasticoder de Brabender. La temperatura del cilindro/mezcladora se fijó a 290 °C y se añadió MEPA en el polímero fundido. La mezcla se mezcló durante 2 minutos
- Se determinó la viscosidad en estado fundido como una función de la temperatura para el PA66 con grupos terminales protegidos por MEPA usando un Ares G2 de TA Instrument y se comparó con la viscosidad en estado fundido del PA66 puro. Además, se comparó la tan δ como una función de la temperatura para el PA66 con grupos terminales protegidos por MEPA con la del PA66 puro.
- Como se ve en la Figura 2, la reticulación se activa a aproximadamente 310 °C. Esto confirma que el PA66 con grupos terminales protegidos por MEPA se puede procesar sin iniciar la reticulación en gran medida. Además, los resultados confirman que las poliamidas con grupos terminales protegidos por MEPA se pueden reticular sin degradación térmica significativa.

De la Figura 3, que representa la viscosidad en estado fundido como una función de la temperatura para el PA66 con grupos terminales protegidos por PEPA y para el PA66 puro, respectivamente, se puede concluir que la reticulación del PA66 con grupos terminales protegidos por PEPA se activa a 350 °C, pero no se aprecia aumento de la viscosidad a medida que polímero se degrada a dicha elevada temperatura.

De las Figuras 2 y 3, se puede concluir de este modo que el PA66 con grupos terminales protegidos por MEPA, en contraste con el PA66 con grupos terminales protegidos por PEPA, se puede reticular sin degradación térmica significativa.

Los intentos para proteger los grupos terminales del PA66 por EPA por mezcla en estado fundido no tuvieron éxito ya que el PA66 fundido se vuelve muy viscoso después de la adición del EPA, lo que indica que se inicia la reticulación ya durante el procesamiento.

Hexametilen diamina con grupos terminales protegidos por MEPA (HD-MEPA; 2,2'-(hexano-1,6-diil)bis(5-(prop-1-in-1-il)isoindolina-1,3-diona))

Se añadieron 281 g de hexametilen diamina a 4.200 ml de ácido acético. La mezcla se calentó a 50 °C, después de lo cual se añadieron 900 g de MEPA. La mezcla resultante se calentó a 67 °C y se agitó durante 120 min. A continuación, la mezcla se calentó y se sometió a reflujo durante 17 horas, después de lo cual la mezcla se enfrió a 30 °C durante 120 min. La suspensión resultante se filtró y el sólido se lavó dos veces con 500 ml de ácido acético. El producto se secó a vacío a 75 °C durante la noche para dar 1.038 g (rendimiento 95 %) de una HD-MEPA como un producto sólido de color beige pálido.

35 Punto de fusión de la HD-MEPA

20

45

50

115-116 °C (determinado con DSC)

H-NMR de la HD-MEPA

 1 H NRM (400 MHz, DMSO-d6): δ 7,81-7,76 (4H, m), 7,73 (2H, bs), 3,52 (4H, t, J= 6,8), 2,12 (6H, s), 1,57-1,53 (4H, m), 1,29-1,25 (4H, m).

40 Preparación del compuesto PA66/MEPA/HD-MEPA

Se preparó el compuesto PA66/MEPA/HD-MEPA (1,0 % en peso MEPA, 10,0 % en peso de HD-MEPA) usando una extrusora de doble tornillo co-giratorio (Coperion, ZSK26) con el diámetro de tornillo D = 26 mm, longitud de tornillo L = 40D y una configuración de tornillo estándar que contenía elementos de transporte, amasado y mezcla. La temperatura del cilindro se ajustó a 270 °C. El polímero base, (PA66), y MEPA se alimentaron a 8.900 g/hora y 100 g/hora, respectivamente, a la admisión principal usando dos alimentadores gravimétricos (Brabender Technologie). El HD-MEPA se alimentó a 1.000 g/h a la extrusora usando un alimentador gravimétrico (Brabender Technologie) y un alimentador lateral unido en serie, que se encontraba a 26 D aguas abajo de la admisión principal. Después de salir por la boquilla de la extrusora, la hebra del compuesto se enfrió y se secó usando un baño de agua (L= 4 m) y una cuchilla de aire. Finalmente la hebra se alimentó a una peletizadora, para producir el compuesto en forma granular.

Caracterización térmica y reológica del compuesto PA66/MEPA/HD-MEPA

El compuesto PA66/MEPA/HD-MEPA se analizó por calorimetría diferencial de barrido (DSC), donde el material primero se calentó desde temperatura ambiente hasta 350 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, seguido de enfriamiento a 50 °C a 5 °C/min y finalmente se calentó de nuevo a 350 °C en °C/min. La Figura 4 muestra un termograma típico del compuesto PA66/MEPA/HD-MEPA. La temperatura de inicio del curado exotérmico se determinó a 285 °C, y el máximo curado a 324 °C.

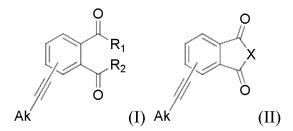
5

10

La viscosidad compleja en estado fundido del compuesto PA66/MEPA/HD-MEPA se midió por oscilación de tensión usando un rotámetro de placa-placa paralelas (ARES-G2 de TA Instruments). La distancia entre placas fue de 1 mm, la frecuencia de oscilación de 1 rad/s, la tensión del 10 % y la temperatura de fusión se elevó desde 270 °C a 350 °C a 5 °C/min. La viscosidad compleja y la tag δ como función de la temperatura se pueden ver en la Figura 5. La temperatura de inicio del curado se determinó a 287 °C.

REIVINDICACIONES

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



5 En donde

R1 y R2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en OH, halo, OC1-C8 alquilo, NH2, NHC1-8 alquilo, N(C1-8 alquilo)₂, en donde dicho alquilo puede ser el mismo o diferente, OC(O)C1-8 alquilo, OC0-1 alquilen fenilo, y NHC0-1 alquilen fenilo;

"Ak" es un C1-10 alquilo o C0-1 alquilen ciclohexilo; y

"X" se selecciona entre el grupo que consiste en "O" (oxígeno), NH, NC1 alquilen fenilo, y NC1-8 alquilo; o un compuesto según la fórmula (II), en donde

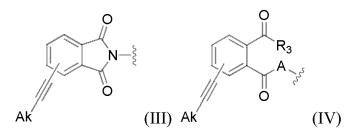
"Ak" es un C1-10 alquilo o C0-1 alquilen ciclohexilo; y

"X" es N-fenilo;

15

con la condición de que dicho compuesto no sea (4-(1-octin-1-il)-2-fenil-1*H*-lsoindol-1,3(2*H*)-diona, 4-(1-hexin-1-il)-2-fenil-1*H*-isoindol-1,3(2*H*)-diona, o 4-(3,3-dimetil-1-butin-1-il)-2-fenil-1*H*-lsoindol-1,3(2*H*)-diona.

- 2. El compuesto según la reivindicación 1, en donde dicho compuesto es un compuesto según la fórmula (I), y R1 y R2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en OH, halo, alquilo OC1-C8 alquilo, o en donde dicho compuesto es un compuesto según la fórmula (II) y "X" es "O" (oxígeno).
- 3. El compuesto según la reivindicación 1 o 2, en donde "Ak" es metilo.
- 4. El compuesto según la reivindicación 1, en donde dicho compuesto es 5-(prop-1-in-1-il)isobenzofuran-1,3-diona.
 - 5. Un compuesto que comprende al menos un resto de un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho resto es un resto según la fórmula (III) o (IV),



en donde la línea ondulada indica el punto de unión al resto del compuesto;

25 "Ak" es un resto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3;

"A" es "O" (oxígeno) o NH; v

R3 es OH, OC1-C8 alquilo, NH2, NHC1-8 alquilo, N(C1-8 alquilo)₂, en donde dicho alquilo puede ser el mismo o diferente, OC0-1 alquilen fenilo, NHC0-1 alquilen fenilo, — en donde la línea ondulada indica el punto de unión al resto del compuesto, o —, en donde la línea ondulada indica el punto de unión al resto del compuesto;

con la condición de que dicho compuesto según la fórmula (III) no sea $(4-(1-\cot in-1-il)-2-fenil-1H-Isoindol-1,3(2H)-diona, 4-(1-hexin-1-il)-2-fenil-1H-Isoindol-1,3(2H)-diona, 0 4-(3,3-dimetil-1-butin-1-il)-2-fenil-1H-Isoindol-1,3(2H)-diona.$

6. El compuesto según la reivindicación 5, en donde

dicho compuesto es una oligo- o poliamida que comprende al menos un resto, tal como al menos 10, 25, o 50 restos, de un monómero seleccionado del grupo que consiste en hexametilen diamina, pentametilen diamina, 2,2,4-trimetil-hexametilen diamina, 1,4-diaminobutano, 1,2-diaminobenceno, 1,3-diaminobenceno y 1,4-diaminobenceno y al menos un resto, tal como al menos 10, 25, o 50 restos, de un monómero seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido maloico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido 2,5-furandicarboxílico; y "A" es NH, si dicho compuesto comprende un resto según la fórmula (IV); o

en donde dicho oligómero o polímero es una oligo- o poliamida que comprende al menos un resto, tal como al menos 10, 25, o 50 restos, de un monómero seleccionado del grupo que consiste en caprolactama, 11-aminoundecanoico, ácido 12-aminodecanoico, y ácido aminocaproico; y "A" es NH, si dicho compuesto comprende un resto según la fórmula (IV).

7. La oligo- o poliamida según la reivindicación 6, en donde

15

20

25

30

35

40

45

dicha oligo- o poliamida es una oligo- o poliamida alifática que comprende al menos un resto, tal como al menos 10, 25, o 50 restos, de un monómero seleccionado del grupo que consiste en hexametilen diamina, pentametilen diamina, 2,2,4-trimetil-hexametilen diamina, 1,4-diaminobutano, y al menos un resto, tal como al menos 10, 25, o 50 restos, de un monómero seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido maloico, ácido adípico, ácido sebácico; y "A" es NH, si dicho compuesto comprende un resto según la fórmula (IV); o

en donde dicha oligo- o poliamida es una oligo- o poliamida alifática que comprende al menos un resto, tal como al menos 10, 25, o 50 restos, de un monómero seleccionado del grupo que consiste en caprolactama, ácido 11-aminoundecanoico, ácido 12-aminodecanoico, y el ácido aminocaproico; y "A" es NH, si dicho compuesto comprende un resto según la fórmula (IV).

8. El compuesto según la reivindicación 5, en donde dicho compuesto es una oligo- o una poliimida que comprende al menos un resto, tal como 2 a 40 restos, de dianhídrido piromelítico o de un dianhídrido según la fórmula general (XV),

en donde "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-oxyfenoxi, un grupo 4-oxyfenoxi, un grupo 4-oxyfenoxi, un grupo 4-oxifenoxi, y un grupo 4-[1-(4-oxifenil)-1-metiletil]fenoxi; y en donde "G" puede estar unido a la 4- o 5-posición y a la 4'- o 5'-posición, respectivamente, en los restos de isobenzofuran-1,3-diona; y

al menos un resto, tal como 2 a 40 restos, de 1,4-diaminobenceno, 1,3-diaminobenceno, o una diamina según la fórmula general (XVI)

$$H_2N$$
 NH_2
 (XVI)

en donde los grupos amino están unidos a cualquier átomo de carbono sustituible en los restos de benceno, es decir, a la 2-, 3- o 4-posición, y a la 2', 3', o 4' posición, respectivamente; y "L" es un enlace directo o un resto seleccionado del grupo que consiste en -O-, -S-, -SO₂-, -C(O)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CH₂-, grupo 3-oxyfenoxi, grupo 4-oxyfenoxi, grupo 4'-oxi-4-bifenoxi, y grupo 4-[1-(4-oxifenil)-1-metiletil]fenoxi; y

dicho resto según la fórmula (III) o (IV) es un resto según la fórmula (III).

9. El compuesto según la reivindicación 5, en donde dicho compuesto es un oligo- o poliéster; "A" es "O" oxígeno; y dicho resto según la fórmula (III) o (IV) es un resto según la fórmula (IV).

- 10. El compuesto según la reivindicación 5, en donde dicho compuesto comprende un resto según la fórmula III; y además comprende al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en NH2, OH, COR4, en donde R4 es OH, halo, OC1-C8 alquilo, OC(O)C1-8 alquilo, OC0-1 alquilen fenilo, vinilo, y COH.
- 11. El compuesto según la reivindicación 5, en donde dicho compuesto es un compuesto según la fórmula XX

en donde "Ak" es C1-10 alquilo, tal como metilo, o C0-1 alquilen ciclohexilo; y

Q se selecciona del grupo que consiste en C2-12 alquileno, fenileno, C1-4 alquileno-fenilen-C1-4 alquileno, o C0-4 alquileno-cyclohexandiil-C0-4 alquileno.

- 12. El compuesto según la reivindicación 11, en donde "Ak" es metilo, etilo, propilo, *iso*-propilo, n-butilo, *terc*-butilo, n-pentilo, o neopentilo, y "Q" es tetrametileno, hexametileno, o fenileno.
- 13. El compuesto según la reivindicación 16, en donde dicho compuesto es 2,2'-(hexano-1,6-diil)bis(5-(prop-1-in-1-il) isoindolina-1,3-diona).
- 14. Una composición que comprende un oligómero o un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, estando presente dicho oligómero o polímero en una cantidad correspondiente a por lo menos 10 % en peso; y
- un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, estando presente dicho compuesto en una cantidad correspondiente a por lo menos 1 % en peso;

un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4; y/o

un polímero adicional, y/o al menos un material de relleno, refuerzo, pigmento, retardante de llama externo, estabilizante, y/o plastificante.

- 20 15. Un método de producción de un compuesto según la fórmula (I) o (II) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el método comprende la(s) etapa(s) de:
 - hacer reaccionar un anhídrido cloroftálico, un anhídrido bromoftálico, o un anhídrido iodoftálico, tal como anhídrido 4-bromoftálico, o un compuesto según la fórmula (V) o (VI)

$$\begin{array}{c|ccccc} O & & & O \\ \hline N-R_{10} & & & R_{11} \\ \hline R_{12} & & & R_{12} \\ \hline O & (VI) & & O & (VI) \\ \end{array}$$

25 en donde

5

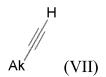
10

"Hal" es cloro, bromo, o yodo, tal como bromo;

R10 es H, C1-8 alquilo o C1 alquilen fenilo; y

R11 y R12 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en OC1-8 alquilo, OC0-1 alquilen fenilo, NH2, NHC1-8 alquilo, N(C1-8 alquilo)₂, en donde dicho alquilo puede ser el mismo o diferente, y NHC0-1 alquilen fenilo;

30 con un compuesto según la fórmula (VII),



en donde

5

"Ak" es un resto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3,

para obtener un compuesto según la fórmula (I) o (II); y

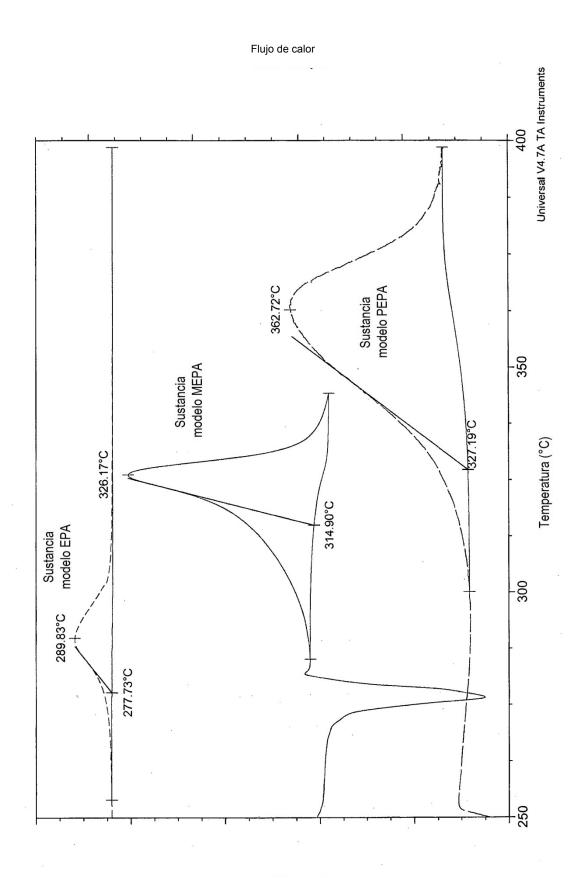
- opcionalmente purificar el compuesto obtenido según la fórmula (I) o (II) mediante el uso de cromatografía o recristalización.
- 16. El método según la reivindicación 15, en donde el compuesto que se hace reaccionar con el compuesto según la fórmula (VII) es anhídrido 4-bromoftálico y el compuesto según la fórmula (VII) es propino.
- 17. Un método de introducir un compuesto según la fórmula (II),

10 en donde "Ak" es un C1-10 alquilo o C0-1 alquilen ciclohexilo; y

"X" es "O" (oxígeno);

en una oligo- o poliamida, que comprende las etapas de:

- fundir la oligo- o poliamida que se hace reaccionar con el compuesto según la fórmula (II);
- mezclar la oligo- o poliamida con el compuesto según la fórmula (II); y
- 15 permitir que la oligo- o poliamida reaccione con el compuesto según la fórmula (II).
 - 18. El método según la reivindicación 17, en donde dicho compuesto según la fórmula (II) es



Flujo de calor

Figura 1

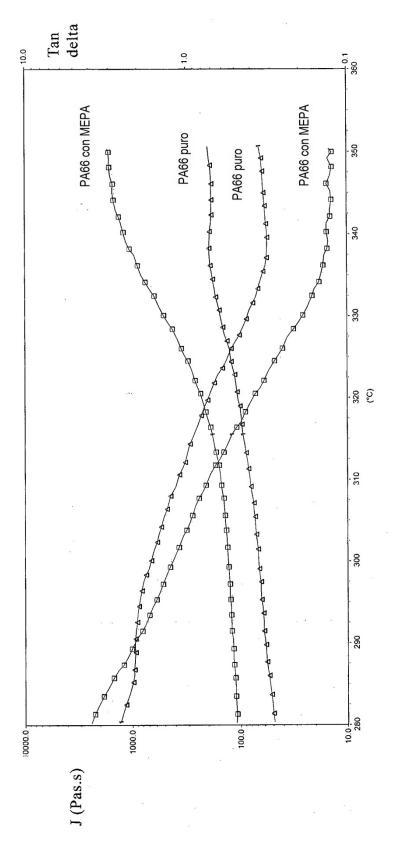


Figura 2

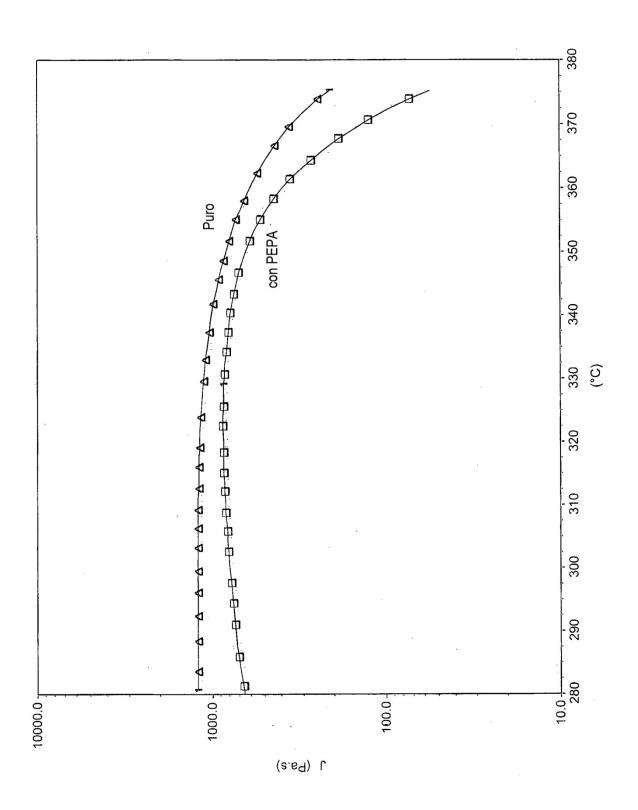
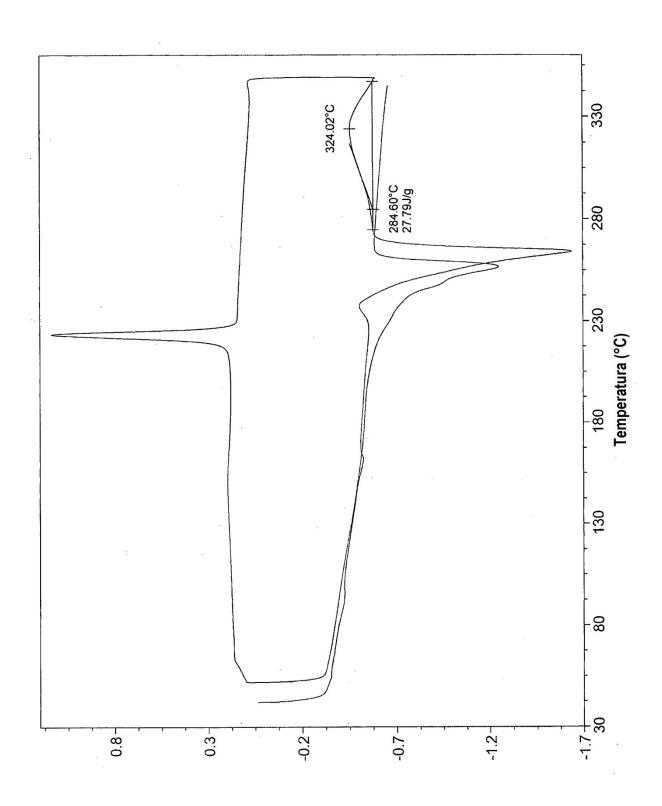


Figura 3



Flujo de Calor (W/g)

Figura 4

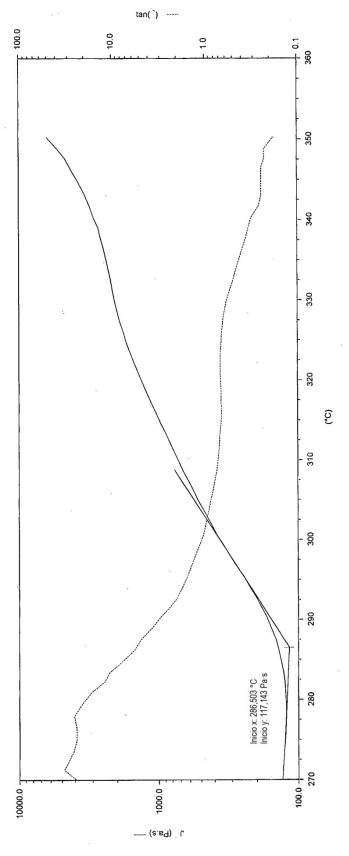


Figura 5