

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 821**

51 Int. Cl.:

C08G 73/10 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2010 E 10704619 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2015 EP 2438106**

54 Título: **Oligómeros con unidades terminales de di-feniletinilo**

30 Prioridad:

06.02.2009 US 367125

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

12.06.2015

73 Titular/es:

**THE BOEING COMPANY (100.0%)
100 North Riverside Plaza
Chicago, IL 60606-2016, US**

72 Inventor/es:

**TSOTSIS, THOMAS, K y
BYRD, NORMAN, R.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 537 821 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

Oligómeros con unidades terminales de di-feniletinilo

ANTECEDENTES DE LA DESCRIPCIÓN

5 La presente descripción se refiere generalmente a oligómeros rematados con unidades terminales bifuncionales, y más en particular a oligómeros con unidades terminales de di-feniletinilo.

Solo algunas de las resinas termoestables que en la actualidad se utilizan normalmente en materiales compuestos reforzados con fibras se pueden utilizar generalmente en aplicaciones de alta temperatura. Estas resinas termoestables de alta temperatura no son deseables en muchas aplicaciones porque frecuentemente forman materiales compuestos frágiles que tienen estabilidades térmicas relativamente bajas.

10 Recientemente, los químicos han investigado sintetizar oligómeros para materiales compuestos avanzados de alto rendimiento, de alta temperatura, adecuados para aplicaciones aeroespaciales. La mayoría de las formulaciones para materiales compuestos con matriz polimérica de alta temperatura tienen unidades terminales monofuncionales que limitan el grado de reticulación que se puede alcanzar. Hay una necesidad de materiales compuestos de alto rendimiento que presenten resistencia a los disolventes, que sean duros, resistentes a los golpes, fuertes, y que
15 sean fáciles de procesar. También hay necesidad de oligómeros y materiales compuestos que tengan estabilidad termo-oxidativa, y que se puedan usar a elevadas temperaturas durante periodos prolongados de tiempo.

Aunque los materiales compuestos de base epoxídica son adecuados para muchas aplicaciones, son inadecuados para aplicaciones que requieren materiales compuestos duros térmicamente estables, que se espera que perduren durante mucho tiempo en un ambiente caliente, oxidante. La investigación reciente se ha centrado en materiales compuestos de poliimida para conseguir un equilibrio aceptable entre estabilidad térmica, resistencia a los disolventes, y dureza para estas aplicaciones de alto rendimiento. Sin embargo las temperaturas máximas a utilizar para los materiales compuestos de poliimida, tales como los formados a partir de PMR-15, se pueden usar solamente por debajo de aproximadamente 315-330°C (600-625°F), puesto que tienen temperaturas de transición vítrea de aproximadamente 365°C (690°F). Los materiales compuestos de PMR se pueden usar en servicios de larga duración (50.000 horas) a aproximadamente 170°C (350°F). Pueden soportar temperaturas de hasta aproximadamente 315°C (600°F) durante un máximo de aproximadamente quinientas horas.

Sin embargo, los materiales preimpregnados de PMR-15 sufren limitaciones de procesamiento importantes que dificultan su adopción porque el material preimpregnado tiene una mezcla de las sustancias reaccionantes monómeras sin reaccionar sobre el tejido reforzado con fibra, haciéndolos sensibles a los cambios de la temperatura, humedad, y otras condiciones de almacenamiento, que provocan que los materiales preimpregnados estén en diferentes etapas de curado. El envejecimiento de estos materiales preimpregnados de PMR incluso en ambientes controlados puede conducir a problemas. Las sustancias reaccionantes en el material preimpregnado se ralentizan en su reacción manteniéndolas en frío, pero la calidad del material preimpregnado depende de su edad absoluta y de su almacenamiento previo y antecedentes de manipulación. Y la calidad del material compuesto es directamente proporcional a la calidad de los materiales preimpregnados. Además, para algunas formulaciones como PMR-15 los monómeros de PMR pueden ser tóxicos o peligrosos (especialmente metilendianilina o MDA en PMR-15), que presentan problemas de salud y seguridad para los trabajadores. El logro de la formación completa de anillos de imida estables sigue siendo un problema. Estos y otros problemas causan dificultades a los materiales compuestos de PMR-15.

40 Las poliimidias comerciales de cadena larga presentan también problemas de procesamiento significativos. Las resinas AVIMID-N y AVIMID-KIII (marcas registradas de E.I. duPont de Nemours) y materiales preimpregnados difieren de PMR-15 porque no incluyen finalizadores de cadena alifática que PMR-15 usa para controlar el peso molecular y retener la solubilidad de los compuestos intermedios de PMR-15 durante la consolidación y curado. A falta de los finalizadores de cadena, las AVIMIDs pueden extender las cadenas a pesos moleculares considerables. Sin embargo, para conseguir estos pesos moleculares las AVIMIDs (y sus afines LaRC) dependen de la fusión de polvos cristalinos para retener la solubilidad o, al menos, permitir su procesamiento. Se ha demostrado que es difícil usar las AVIMIDs en piezas aeroespaciales a causa de su etapa intermedia de fusión cristalina.

Imidas y muchas otras cadenas principales de resinas han mostrado sorprendentemente altas temperaturas de transición vítrea, razonables parámetros de procesamiento y limitaciones para los materiales preimpregnados, y deseables propiedades físicas para los materiales compuestos usando oligómeros solubles que tienen remates bifuncionales, especialmente los de remates nádicos. Los oligómeros lineales de este tipo incluyen dos funcionalidades reticulantes en cada extremo de la cadena de resina para promover la reticulación tras el curado. Los oligómeros lineales son "monofuncionales" cuando tienen una funcionalidad reticulante en cada extremo. La mayoría de las formulaciones para materiales compuestos de matriz polimérica de alta temperatura (HTMPCs) tienen unidades terminales monofuncionales, con la excepción de sustancias químicas que contienen unidades terminales di-nádicas descritas en el documento de patente de U.S. No. 5.969.079.

Se sabe que los materiales rematados con unidades terminales nádicas y di-nádicas reaccionan a temperaturas más bajas que los materiales rematados con unidades terminales de feniletinilo, lo que puede limitar algunas de las

sustancias químicas que son posibles para formulaciones de HTPMC porque reaccionarán demasiado rápidamente en el punto de viscosidad mínima, reduciendo así la ventana de procesamiento disponible para fabricar piezas en donde se desean procesos de moldeo líquido tales como moldeo por transferencia de resina, infusión de película de resina, y moldeo por transferencia de resina asistido por vacío.

5 Todos los materiales rematados con unidades terminales de feniletinilo disponibles actualmente tienen unidades terminales monofuncionales. Por tanto, el grado de reticulación es limitado. Se ha demostrado que las unidades terminales bifuncionales proporcionan polímeros con propiedades mecánicas significativamente superiores a las de aquéllos con unidades terminales monofuncionales, en particular en resinas epoxidicas de grado aeroespacial. Sería deseable proporcionar materiales rematados con unidades terminales de feniletinilo que tienen esta multi-
10 funcionalidad para usar en nuevos materiales más procesables, adecuados para materiales compuestos de alta temperatura.

J.J. Jensen et al., Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., 37, p. 313-314 (1996), J.J. Jensen et al., Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., 38, p. 180-181 (1997), el documento US 2004/055033 y el documento EP 2014636 describen polímeros y oligómeros con unidades terminales de di-feniletinilo. A. Morgan et al., Macromolecules, Am. Chem. Soc., 31, p. 2857-2865 (1998) describen aditivos poliméricos que contienen di-feniletinilo. Los documentos EP 0626412, US 5.654.396, US 6.395.907 y US 5.681.967 describen materiales rematados con unidades terminales de mono-feniletinilo. El documento US 2008/300374 describe materiales rematados con unidades terminales di-nádicas y el documento US 4.331.794 describe unidades terminales de diacetileno.

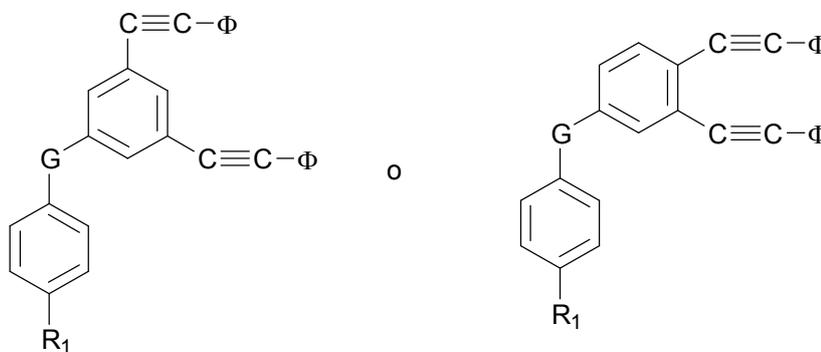
BREVE DESCRIPCIÓN DE LA EXPOSICIÓN

20 En un aspecto, se proporciona un oligómero que tiene unidades terminales di-feniletinilo. El oligómero rematado tiene la fórmula

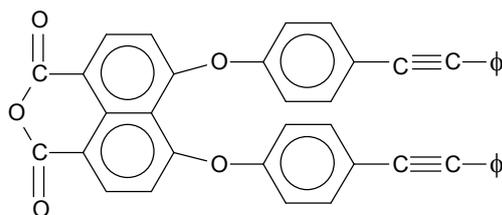
D-A-D

en donde

D es una unidad terminal de di-feniletinilo, formado por reacción de un oligómero A con un monómero de unidad terminal de di-feniletinilo que tiene la fórmula:

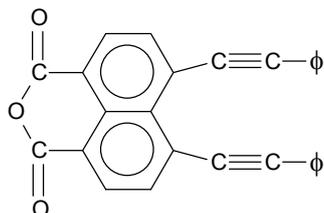


o



30

o



en donde

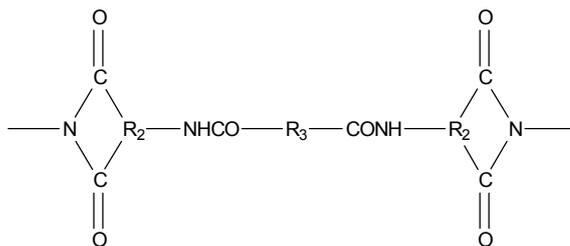
5 Φ = fenilo;

G = $-\text{SO}_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}-$, C_3F_6 , o NHCO ; y

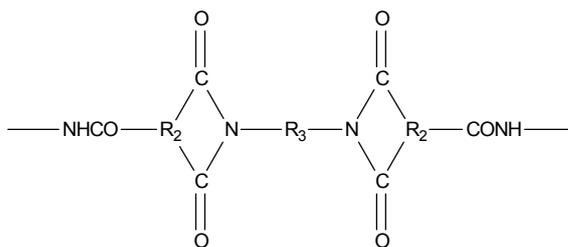
R_1 = amina, hidroxilo, cloruro de ácido, o anhídrido, en donde R_1 es el punto de unión a A; y

A es un oligómero seleccionado del grupo que consiste en imidasulfona; éter; étersulfona; amida; imida; éster; éster-sulfona; éterimida; amidaimida; oxazol; oxazol sulfona; tiazol; tiazol sulfona; imidazol; e imidazol sulfona.

10 En una realización, se proporciona un oligómero en donde A es una amidaimida, comprendiendo la amidaimida unidades repetitivas de la fórmula:



o

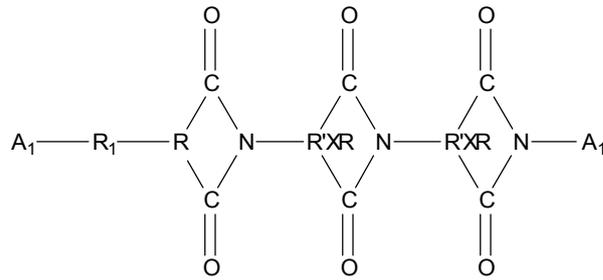


en donde

R_3 = un radical aromático, alifático o alicíclico; y

15 R_2 = un resto orgánico. R_2 puede ser fenilo o naftilo.

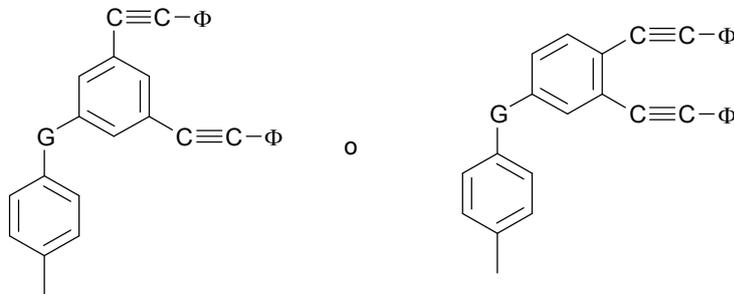
En otra realización, se proporciona un oligómero en donde A es una poli(éter imida) o poli(sulfona imida), y el oligómero tiene la fórmula:



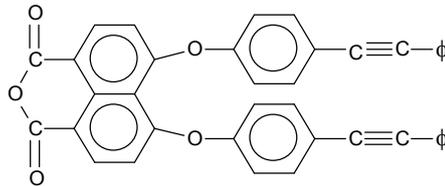
en donde

X = -O-, o -S-;

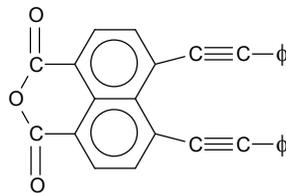
A₁ =



o se forma a partir de un monómero de unidad terminal que tiene la fórmula:



5 o



m = 1 ó 2;

Φ = fenilo;

R = un radical orgánico aromático de C₆-C₁₃ trivalente;

R₁ = amida, imida, o sulfona;

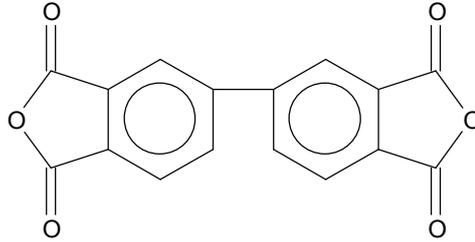
10 G = -SO₂-, -S-, -O-, -CH₂-, -CO-, -SO-, C₃F₆, o NHCO; y

R¹ = un radical orgánico aromático de C₆-C₃₀ divalente.

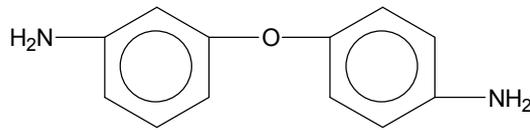
En otra realización, se proporciona un oligómero en donde A es un residuo de imida aromático o aromático/alifático que incluye al menos un segmento de la fórmula: Φ - O - Φ - SO₂ - Φ - O - Φ - . En otra realización, se proporciona

15 un oligómero en donde A es una imida alterna producida a partir de la condensación de un dianhídrido y una diamina. En otra realización, se proporciona un oligómero en donde A es aromático.

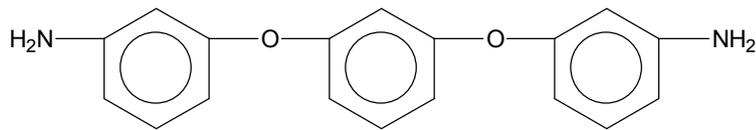
En otra realización, se proporciona un oligómero en donde A es una imida producida por condensación de un monómero dianhídrido y un monómero diamínico, dicho dianhídrido es:



y dicha diamina es



o



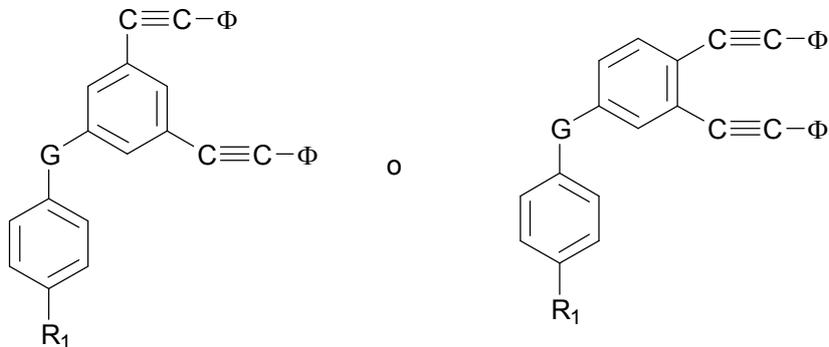
5 o una mezcla de ellas.

En otro aspecto, se proporciona una mezcla de material compuesto avanzado. La mezcla de material compuesto avanzado incluye un oligómero rematado con di-feniletinilo que tiene la fórmula:

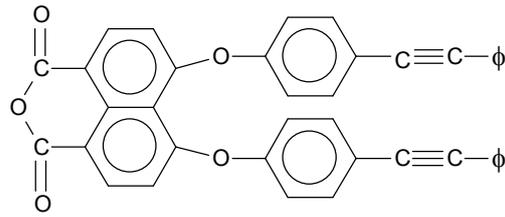
D-A-D

en donde

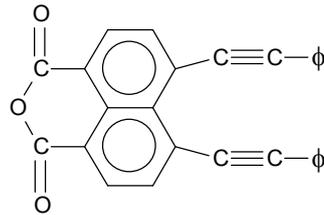
10 D es una unidad terminal de di-feniletinilo, formado por reacción de un oligómero A con un monómero de unidad terminal de di-feniletinilo que tiene la fórmula:



o



5 o



en donde

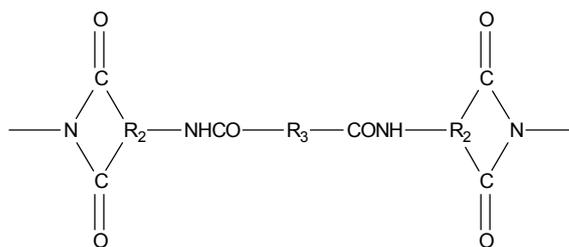
Φ = fenilo;

G = $-\text{SO}_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}-$, C_3F_6 , o NHCO ; y

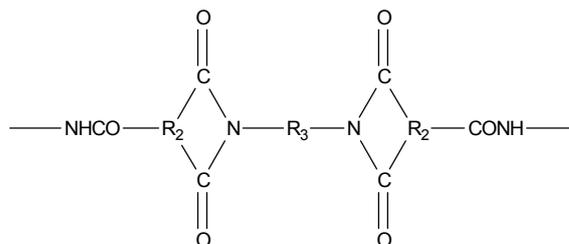
10 R_1 = amina, hidroxilo, cloruro de ácido, o anídrido, en donde R_1 es el punto de unión a A; y

A es un oligómero seleccionado del grupo que consiste en imidasulfona; éter; étersulfona; amida; imida; éster; éster-sulfona; éterimida; amidaimida; oxazol; ocazol sulfona; tiazol; tiazol sulfona; imidazol; e imidazol sulfona. La mezcla de material compuesto incluye también al menos un polímero de una familia química diferente del oligómero.

15 En una realización, se proporciona una mezcla de material compuesto avanzado en donde A es una amidaimida, comprendiendo la amidaimida unidades repetitivas de la fórmula:



o

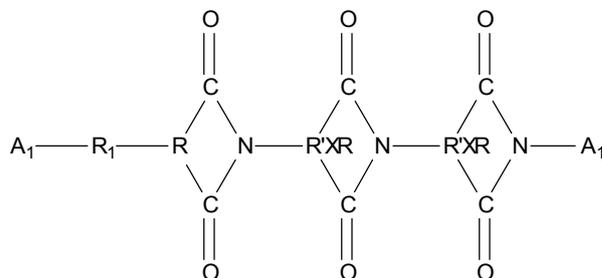


20 en donde

R_3 = un radical aromático, alifático o alicíclico; y

R₂ = un resto orgánico. R₂ puede ser fenilo o naftilo.

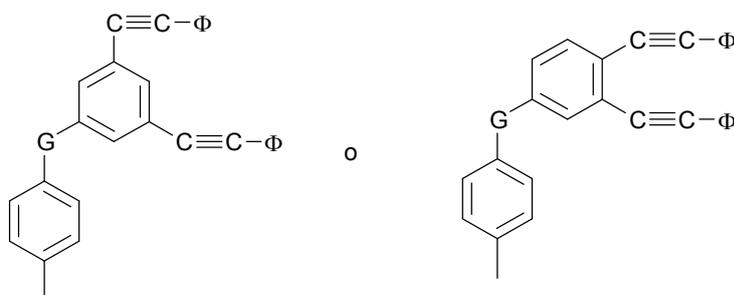
En una realización, se proporciona una mezcla de material compuesto avanzado en donde A es una poli(éter imida) o poli(sulfona imida), y el oligómero tiene la fórmula:



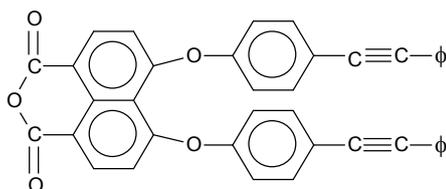
5 en donde

X = -O-, o -S-;

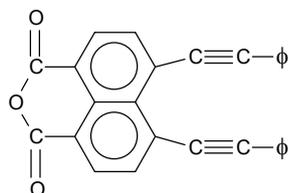
A₁ =



o se forma a partir de un monómero de unidad terminal que tiene la fórmula:



o

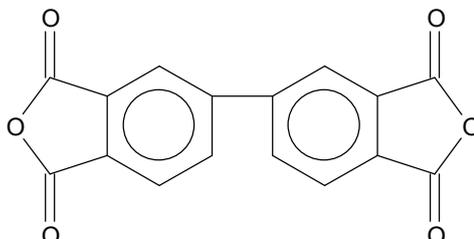


- 10 m = 1 ó 2;
 Φ = fenilo;
 R = un radical orgánico aromático de C₆-C₁₃ trivalente;
 R₁ = amida, imida, o sulfona;
 G = -SO₂-, -S-, -O-, -CH₂-, -CO-, -SO-, C₃F₆, o NHCO; y R¹ = un radical orgánico aromático de C₆-C₃₀ divalente.

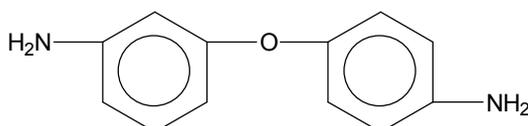
- 15 En otra realización, se proporciona una mezcla de material compuesto avanzado en donde el al menos un polímero se selecciona del grupo que consiste en imidasulfona; éter; étersulfona; amida; imida; éster; éstersulfona; éterimida; amidaimida; oxazol; oxazol sulfona; tiazol; tiazol sulfona; imidazol; e imidazol sulfona.

En otra realización, se proporciona una mezcla de material compuesto avanzado en donde A es un residuo de imida aromático o aromático/alifático que incluye al menos un segmento de la fórmula $\Phi - O - \Phi - SO_2 - \Phi - O - \Phi -$. En una realización adicional, se proporciona una mezcla de material compuesto avanzado en donde A es una imida alterna producida a partir de la condensación de un dianhídrido y una diamina o en donde A es aromática.

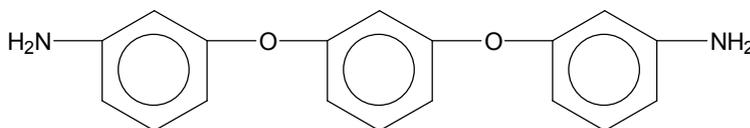
- 5 En otra realización, se proporciona una mezcla de material compuesto avanzado en donde A es una imida producida mediante la condensación de un monómero dianhídrido y un monómero diamínico, dicho dianhídrido es:



y dicha diamina es



o



o una mezcla de ellas.

10 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA EXPOSICIÓN

Más adelante se describen con detalle oligómeros rematados con unidades terminales de di-feniletinilo para usar en materiales compuestos de matriz polimérica de alta temperatura. Las unidades terminales de di-feniletinilo proporcionan materiales compuestos con propiedades mecánicas significativamente superiores y mayor estabilidad que las unidades terminales monofuncionales conocidas. Las unidades terminales de di-feniletinilo pueden tener funcionalidad de amina, anhídrido, hidroxilo, o cloruro de ácido para reaccionar con cadenas principales de diversas funcionalidades diferentes. Por ejemplo, las unidades terminales amino-funcionales pueden reaccionar con cadenas principales con la función anhídrido; las unidades terminales con la función cloruro de ácido pueden reaccionar con cadenas principales amino-funcionales; etc. Las unidades terminales se pueden preparar a partir de varias rutas, que incluyen, por ejemplo, partir de compuestos bromados como bromos que se hacen reaccionar con fenilacetileno, usando catalizadores a base de paladio, para reemplazar los bromos con restos de feniletinilo.

En una realización ejemplar, se usan mezclas para adaptar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos al tiempo que se retiene la facilidad de procesamiento. Las mezclas de materiales compuestos avanzados pueden ser mezclas químicas mixtas de un(os) oligómero(s) lineal(es) o multi-dimensional(es) reticulante(s) de una familia química, tal como un heterociclo, y correspondiente(s) polímero(s) lineal(es) o multidimensional(es), incapaz(ces) de reticular, de una familia química diferente tal como éter sulfona. Generalmente el polímero tiene un peso medio fórmula que inicialmente es mayor que el del oligómero, pero el peso fórmula de la parte oligomérica de la mezcla aumentará considerablemente durante el curado mediante (homo-) polimerización por adición entre las funcionalidades reticulantes. La relación de oligómero(s) a polímero(s) se puede variar para lograr la combinación deseada de propiedades físicas. Por lo general, la relación es tal que el polímero de adición formado durante el curado constituye no más de aproximadamente 50% en moles del material compuesto. Aunque a continuación se describen principalmente mezclas de dos componentes, las mezclas pueden ser combinaciones más complejas de oligómeros o polímeros con sustancias correaccionantes, si se desea. Las mezclas pueden incluir incluso oligómeros correactivos. Por oligómero se entiende cualquier fracción de peso molecular que incluye funcionalidades reticulantes en sus extremos para permitirle que reaccione para aumentar el peso molecular eficaz

cuando el oligómero se cura para formar un material compuesto. Por polímero se entiende cualquier resina que no incluye las funcionalidades reticulantes de los oligómeros.

5 Las mezclas (químicas mixtas) de materiales compuestos avanzados de la realización ejemplar incluyen una combinación de un oligómero reticulante de una familia química, seleccionada generalmente del grupo que consiste en: imidasulfona; éter; étersulfona; amida; imida; éster; éstersulfona; éterimida; amidaimida; oxazol; oxazol sulfona; tiazol; tiazol sulfona; imidazol; e imidazol sulfona, y un polímero no reticulante de una familia química diferente que actúa como un agente de endurecimiento, plastificante, y similares. Se pueden incluir sustancias correaccionantes en las mezclas, o pueden comprender combinaciones de tres o más oligómeros/polímeros. Como el peso fórmula medio del oligómero aumentará significativamente tras el curado, generalmente el peso fórmula medio del polímero en la mezcla no curada será mayor que el del oligómero. Por ejemplo, un oligómero lineal puede tener un peso fórmula medio de aproximadamente 500-5000 mientras que el polímero correspondiente tiene un peso fórmula medio de aproximadamente 20.000-40.000. Tras el curado, el oligómero y polímero tendrán generalmente pesos fórmula medios que están más próximos debido a la polimerización por adición del oligómero. Por tanto, los problemas encontrados a veces con mezclas que tienen componentes de peso fórmula medio muy diferentes no son tan pronunciados en materiales compuestos formados a partir de las mezclas de materiales compuestos avanzados.

10 Las mezclas de materiales compuestos avanzados permiten la adaptación de las propiedades de materiales compuestos de alto rendimiento. Permiten promediar las propiedades de las resinas de diferentes familias para proporcionar materiales compuestos que no tienen deficiencias tan graves como los compuestos puros. Por ejemplo, la naturaleza rígida de los heterociclos (oxazol, tiazol, o imidazol) se puede reducir por una mezcla de material compuesto avanzado que comprende un oligómero heterocíclico y un polímero de étersulfona. El material compuesto resultante tendrá una temperatura de uso (estabilidad termo-oxidativa) mayor que la étersulfona pura y una flexibilidad mayor que el heterociclo puro. En consecuencia, los materiales compuestos resultantes tienen una mezcla o promedio de propiedades físicas, lo que los hace candidatos para condiciones especialmente duras.

25 Las combinaciones adecuadas de oligómeros/polímeros incluyen, pero no se limitan a: amidaimida/imida; amidaimida/imidasulfona; amidaimida/heterociclo; amidaimida/heterociclo sulfona; imida/heterociclo; imidasulfona/heterociclo; imida/heterociclo sulfona; imida/amida; imidasulfona/amida; éster/amida; éstersulfona/amida; éster/imida; éster/imidasulfona; éstersulfona/imida; o éstersulfona/imidasulfona. En cada caso el oligómero puede ser cualquier componente de la mezcla.

Los oligómeros lineales tienen la fórmula general:

30 D-A-D

en donde

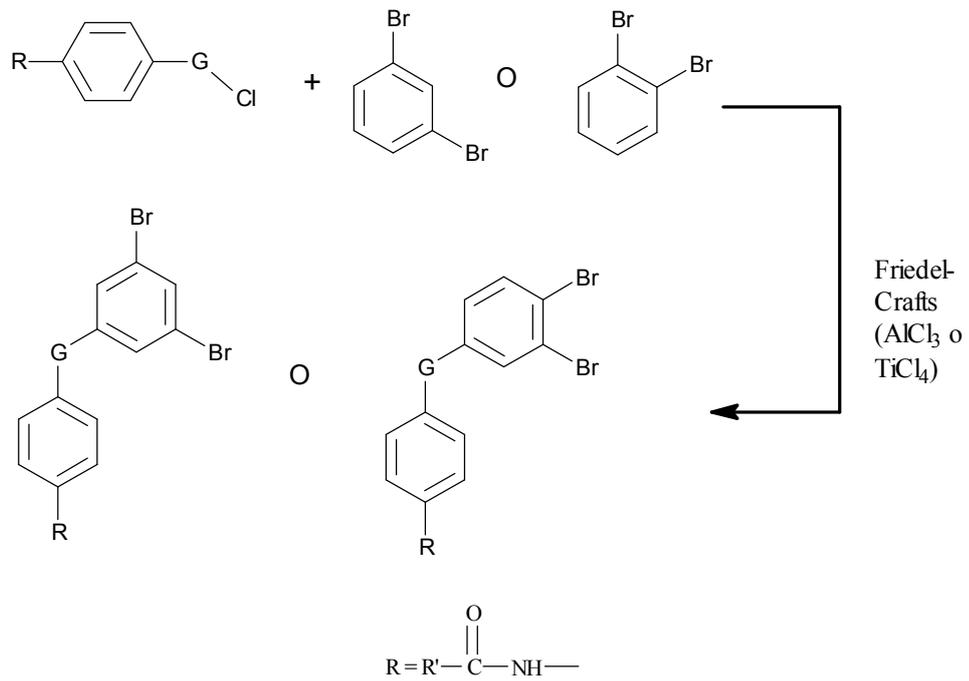
A es un oligómero, de una de las familias descritas anteriormente; y

D es una unidad terminal de di-feniletinilo, formados por reacción de un oligómero A con un monómero de unidad terminal de di-feniletinilo como se ha descrito anteriormente.

35 La cadena principal A en esta circunstancia, en general se selecciona individualmente del grupo que consiste en: imidasulfonas; étersulfonas; amida; éteres; ésteres; éstersulfonas; imidas; éterimidas; amidaimidas; oxazoles; tiazoles; imidazoles; o heterociclo (es decir, oxazol, tiazol, imidazol) sulfonas; y generalmente incluyen solo radicales (normalmente fenilo) entre enlaces, aunque pueden tener otros radicales aromáticos, alifáticos, o aromáticos y alifáticos. Aunque esta descripción describirá principalmente isómeros *para* de estas cadenas principales, se pueden usar otros isómeros (en particular *meta*). Los radicales aromáticos de las cadenas principales también pueden incluir sustituyentes no reactivos en algunos casos, tales como arilo, alquilo inferior, o alcoxilo inferior.

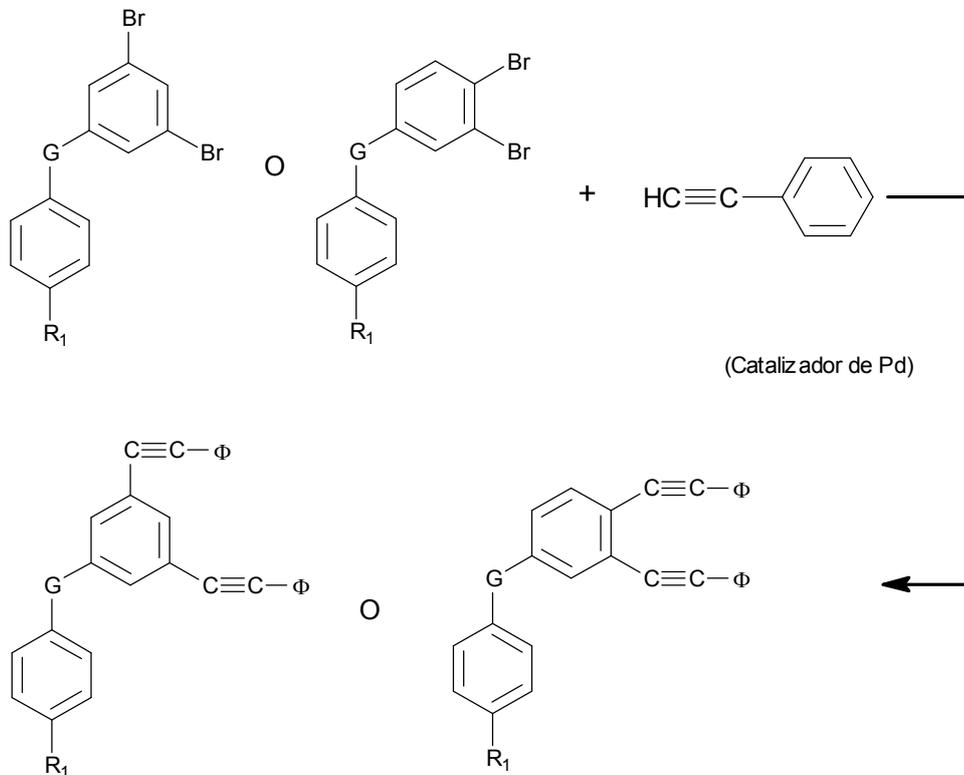
Los oligómeros de la fórmula general D-A-D se preparan haciendo reaccionar monómeros de unidades terminales adecuados con las sustancias reaccionantes monómeras (precursores de polímeros) que se usan habitualmente para formar las cadenas principales deseadas.

45 Los monómeros de unidades terminales de di-feniletinilo se pueden preparar, en una realización, partiendo de compuestos bromados como bromos que se hacen reaccionar con fenilacetileno usando catalizadores a base de paladio para reemplazar los bromos con feniletinilos. Por ejemplo, se pueden preparar monómeros de unidades terminales de di-feniletinilo mediante el esquema de reacción siguiente:



R' = alquilo, arilo, por ejemplo CH₃, y fenilo; y
 G = -SO₂-, -S-, -O-, -CH₂-, -CO-, -SO-, C₃F₆., o NHCO.

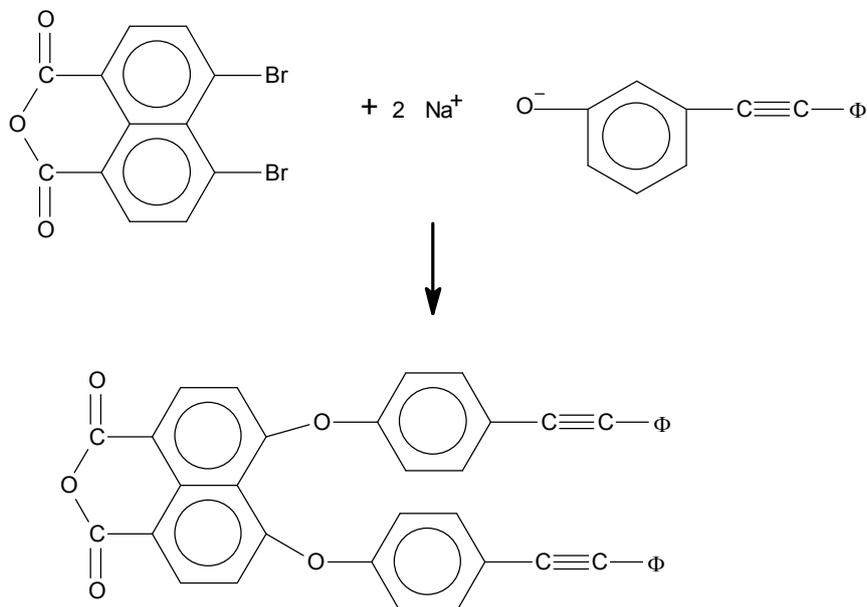
Los compuestos de bromo se hacen reaccionar después con un feniletinil acetileno usando un catalizador de paladio:



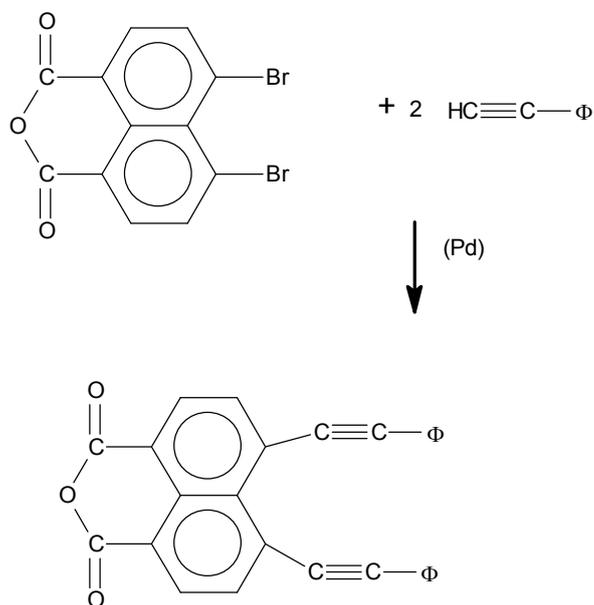
5 en donde
 Φ = fenilo

R_1 = amina, hidroxilo, cloruro de ácido, o anhídrido.

En otra realización, se puede usar el esquema de reacción siguiente.



o



- 5 Los catalizadores de paladio adecuados a usar para desplazamiento de un átomo de halógeno de un resto orgánico con un resto acetilénico incluyen, pero no se limitan a: $\text{Pd}/(\text{PPh}_3)_2$; $\text{PdCl}_2/(\text{PPh}_3)_2$; $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{L}_1\text{Cl}$; $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3/\text{Et}_3\text{N}$; $\text{Pd}/(\text{PPh}_3)_4$. También se puede usar paladio sobre carbono (5% de Pd/C); (30% de Pd/C) o negro de paladio (Pd puro). Además, se puede usar PdO o $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ /sales de bencimidazolio. En una realización ejemplar, el catalizador de paladio, por ejemplo $\text{Pd}/(\text{PPh}_3)_2$ o $\text{PdCl}_2/(\text{PPh}_3)_2$, se usa en presencia de una base, por ejemplo trietilamina, una sal de Cu(I), y un disolvente, por ejemplo un disolvente polar, por ejemplo tetrahidrofurano.
- 10 La reacción de arilación de acetileno se realiza en una atmósfera inerte a presión atmosférica a una temperatura de 65-85°C durante periodos de tiempo variables, que varían entre 6-48 horas, dependiendo del bromuro de arilo

particular usado en la reacción. El tiempo y temperatura requerida dependen de la naturaleza y posición de otros sustituyentes en el núcleo aromático del bromuro de arilo.

La trietilamina sirve tanto como disolvente como eliminador para el bromuro de hidrógeno generado durante la reacción. Otras aminas útiles que se pueden usar en lugar de trietilamina son, por ejemplo, dietilamina, butilaminas y piridina.

Se puede usar también un co-disolvente tal como tolueno, xileno, dimetilformamida, o dimetilacetamida para mejorar la solubilidad de las sustancias reaccionantes y/o producto. La reacción requiere la presencia de un catalizador de paladio homogéneo que puede ser, por ejemplo, cloruro de bis(trifenilfosfina) paladio (II) o tetrakis(trifenilfosfina) paladio (0). Para mejorar la utilidad del catalizador de paladio se usa un exceso del ligando fosfina. Los ejemplos de tales ligandos fosfina incluyen: triortotoluilfosfina y trifenilfosfina que se prefiere debido a su disponibilidad y coste. El uso de complejos de paladio para catalizar reacciones de este tipo se describe en la bibliografía, por ejemplo, F.R. Heck y H.A. Dieck, *J. Organometallic Chem.*, 93, p. 259-263 (1975). Para facilitar aún más la reacción se puede usar también un co-catalizador.

Los co-catalizadores adecuados incluyen sales cuprosas, por ejemplo cloruro cuproso, bromuro cuproso, y yoduro cuproso que se prefiere. La reacción se controla por cromatografía de gases o de capa fina, el seguimiento de la desaparición de las sustancias reaccionantes y/o aparición de producto.

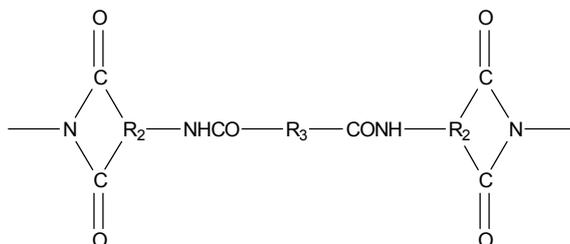
El ejemplo siguiente que incluye el mejor modo de preparar los compuestos que es representativo de los muchos compuestos de feniletinilo que se usan como sustancias reaccionantes para remate ilustrarán más completamente las realizaciones de esta invención.

Un matraz de fondo redondo, de múltiples bocas, equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo y termómetro se lavó abundantemente y se mantuvo bajo presión positiva de nitrógeno. El matraz se cargó con 356 g (1,0 mol) de anhídrido 4,5-dibromo-1,8-naftálico, 1 litro de trietilamina seca desgasificada, 215,2 g (2,10 moles) de fenilacetileno, 0,80 g (1,01 mmoles) de cloruro de bis-trifenilfosfina paladio (II), 3,7 g (14,1 mmoles) de trifenilfosfina, y 0,15 g (0,79 mmoles) de yoduro cuproso. El sistema se lleva a reflujo suave y se mantiene a esa temperatura durante una noche.

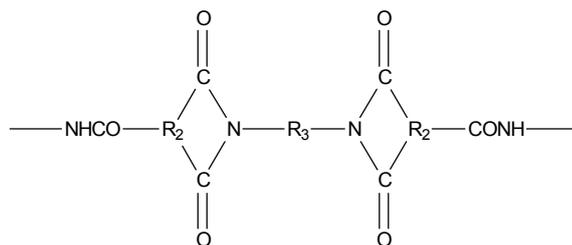
En la mañana siguiente la cromatografía en capa fina mostró solamente la presencia en trazas del anhídrido dibromonaftálico. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, seguido por la adición de 350 ml de éter. El subproducto hidrobromuro de trietilamina se separó por filtración. El filtrado se concentró en el evaporador rotatorio para dar el di-feniletinil derivado del anhídrido 1,8-naftálico.

Las formulaciones basadas en las unidades terminales anteriores se pueden formar haciendo reaccionar, por ejemplo, unidades terminales de di-feniletinilo amino-funcionales con dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico (BTDA) o dianhídrido de 2,2'-bis(3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano (6FDA); o unidades terminales de di-feniletinilo hidroxifuncionales (OH) con 4,4'-diclorodifenil-sulfona o 4,4'-diclorodifenil-hexafluoropropano; o unidades terminales de di-feniletinilo y funciones cloruro de ácido con 4,4'-metilen-dianilina (MDA), 3,4'-oxidianilina (ODA), o 1,3-diamino-2,4,5,6-tetrafluorobenceno (DTFBA). Además, se pueden usar sin limitación las combinaciones de diferentes grupos dentro de la cadena principal de los oligómeros para impartir diferente rigidez de cadena (para aumentar o disminuir la rigidez para las propiedades mecánicas y/o procesabilidad mejorada). En una realización los pesos moleculares de los oligómeros con unidades terminales de di-feniletinilo están en el intervalo de 500 a 5000, y en otra realización se usan en el intervalo de 1000 a 1500.

La síntesis de oligómeros y las clases representativas de sustancias reaccionantes se presentan con mayor detalle. Las amidaimidas se caracterizan por cadenas principales de dos tipos generales, a saber:



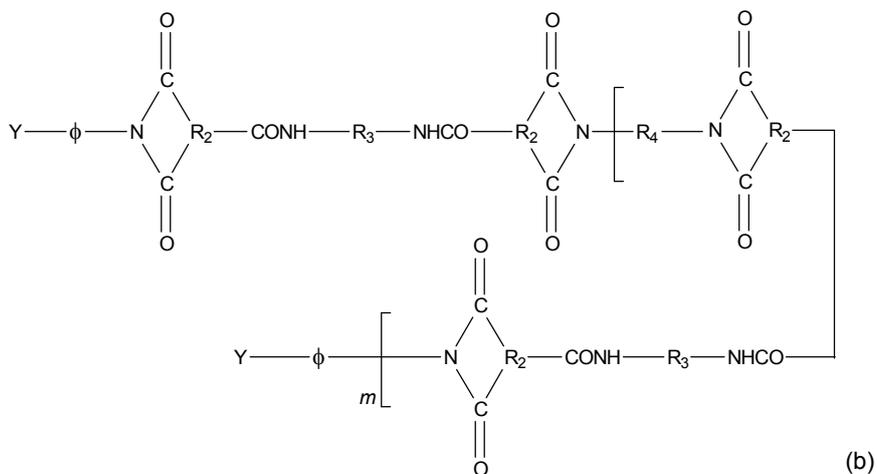
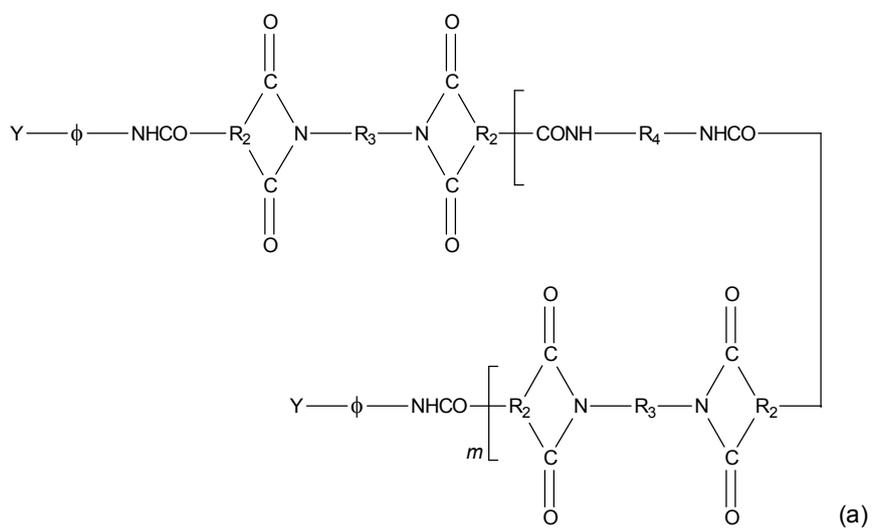
o

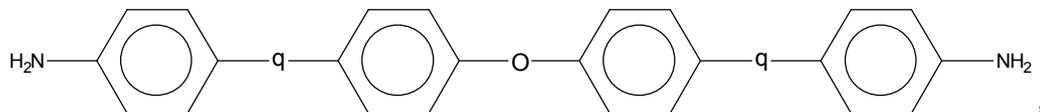
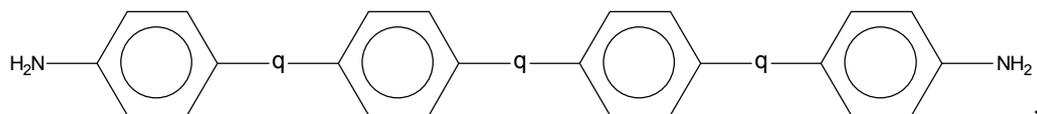
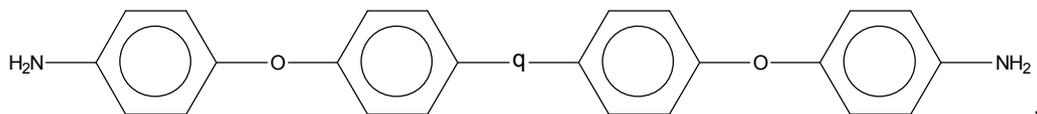
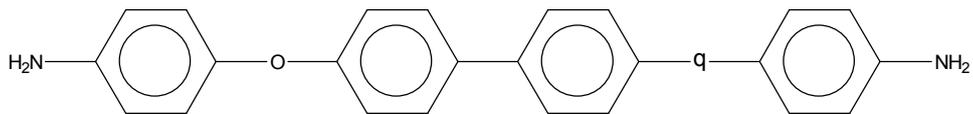
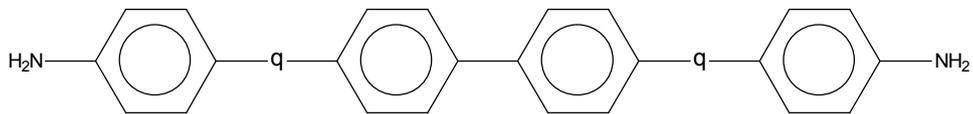
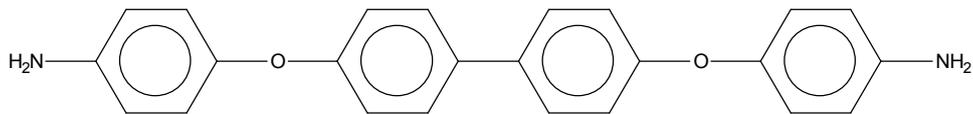
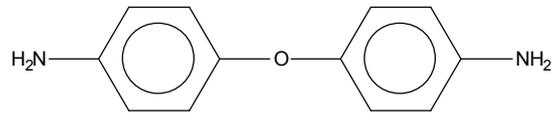
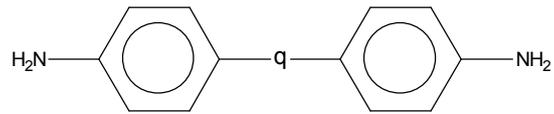
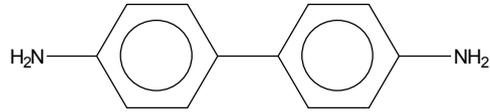
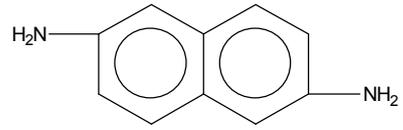
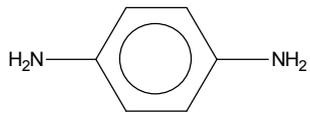


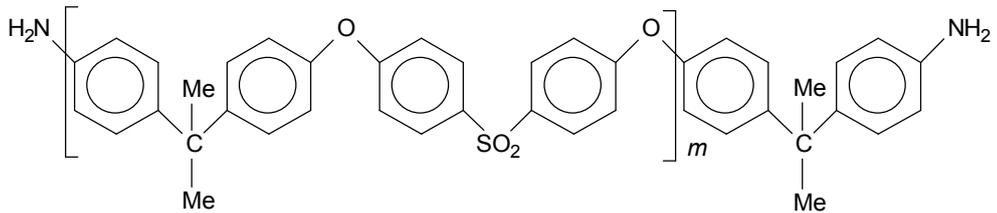
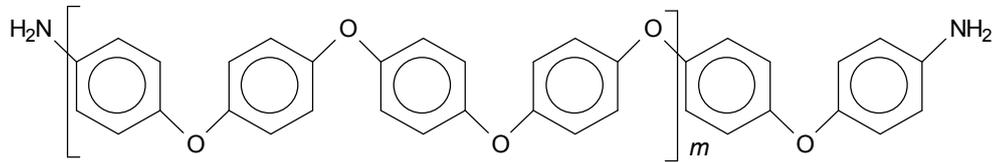
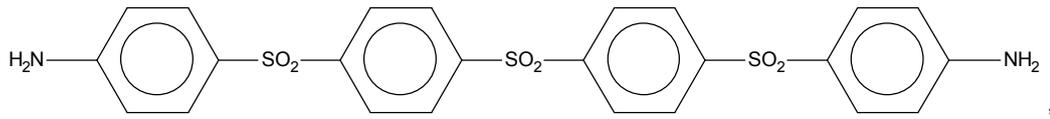
en donde

R₃ = un radical aromático, alifático, o alicíclico, por ejemplo una fenoxifenil-sulfona; y
 R₂ = un resto orgánico, por ejemplo fenilo o naftilo.

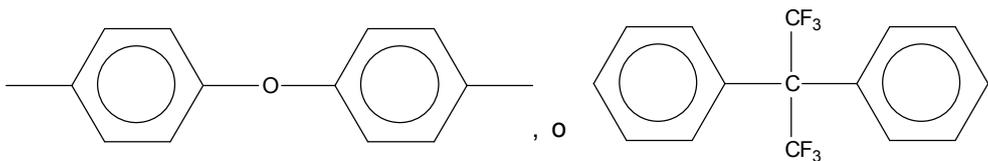
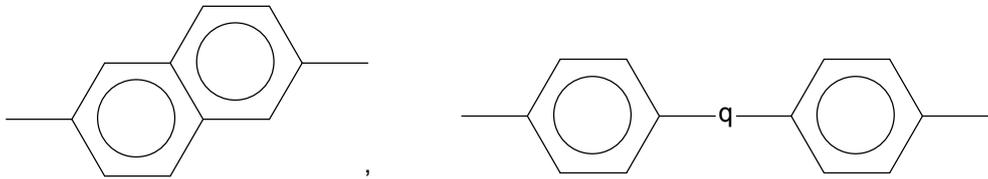
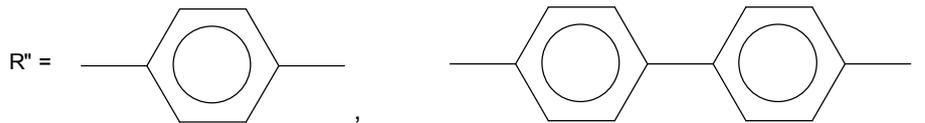
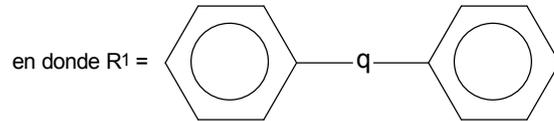
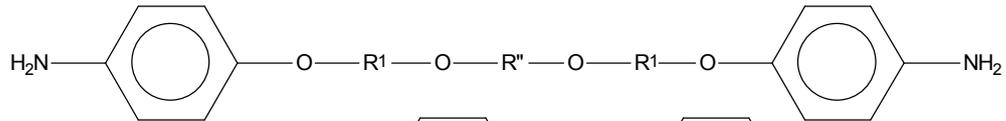
5 En consecuencia, las poli(amida imida)s lineales incluyen oligómeros de la fórmula general:







o

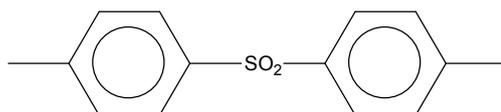


q = -SO₂-, -S-, -CO-, y -(CF₃)₂C-;
Me = metilo; y

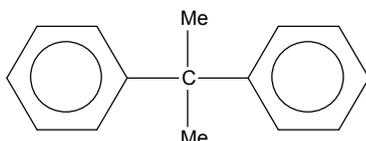
m = un número entero pequeño, normalmente de 0 a 5, pero en general suficientemente grande para impartir propiedades termoplásticas en el oligómero.

Se pueden usar otras diaminas, que incluyen las descritas en los documentos de patente de U.S. Nos. 4.504.632; 4.058.505; 4.576.857; 4.251.417; y 4.215.418. Se pueden usar aril o poli(aril "sulfona") diaminas previamente descritas, porque estas diaminas son solubles en disolventes sintéticos convencionales y proporcionan alta estabilidad térmica a los oligómeros y materiales compuestos resultantes. Las diaminas pueden incluir enlaces conductores de "bases de Schiff" (en particular $-N=CH-$), análogos a los haluros de diácido que se describirán.

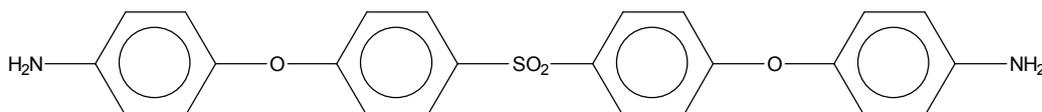
Etersulfona (es decir, fenoxifenil-sulfona) diaminas son aquellas en las que R^1 es



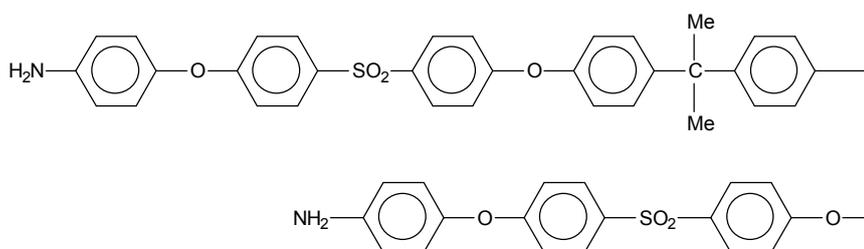
10 y R^2 es



15 de manera que las fenoxifenil-sulfona diaminas incluyen:



o

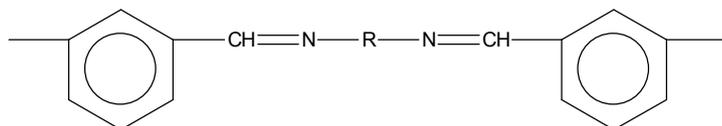


20 Los pesos moleculares de estas diaminas varían de 500 a 2000. El uso de diaminas de bajo peso molecular parece mejorar las propiedades mecánicas de los oligómeros de poli(amida imida) difuncionales, cada uno de los cuales tiene segmentos alternos de éter "sulfona" en la cadena principal.

25 Las fenoxifenil-sulfona diaminas de esta naturaleza general se pueden preparar haciendo reaccionar dos moles de aminofenol con (n+1) moles de un radical arilo que tiene grupos terminales reactivos halo-funcionales (dihalógenos), tales como 4,4'-diclorodifenilsulfona, y un bisfenol adecuado (es decir, dialcohol, fenol dihidroxílico, o diol). El bisfenol se selecciona del grupo que consiste en:

- 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (es decir, bisfenol-A);
- bis-(2-hidroxifenil)-metano;
- bis-(4-hidroxifenil)-metano;
- 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-etano;
- 30 1,2-bis-(4-hidroxifenil)-etano;
- 1,1-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)-etano;
- 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-etano;
- 2,2-bis-(3-fenil-4-hidroxifenil)-propano;
- 2,2-bis-(4-hidroxinaftil)-propano
- 35 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-pentano;

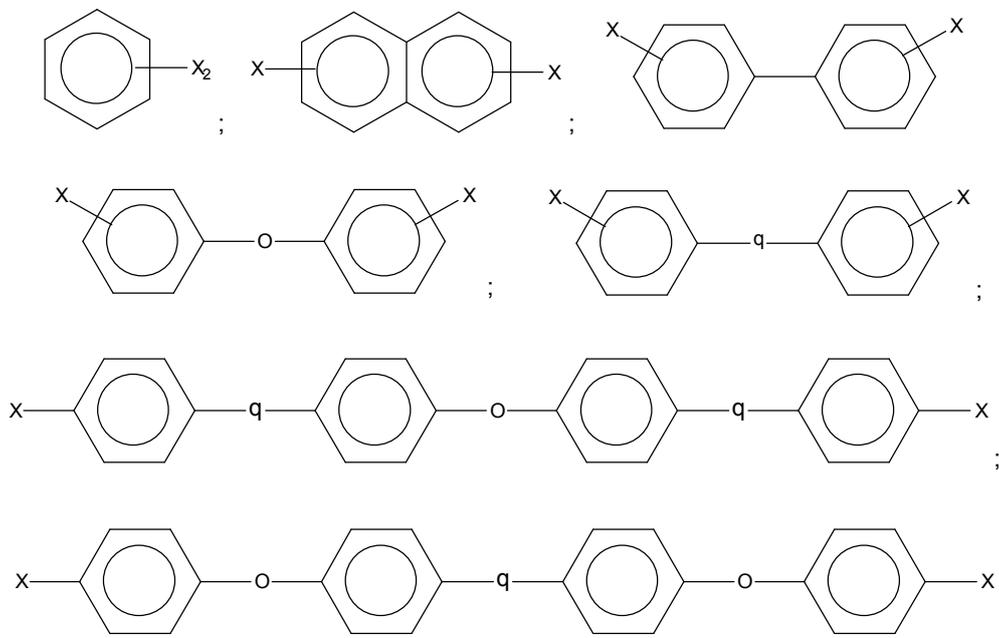
- 5 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-hexano;
 bis-(4-hidroxifenil)-fenilmetano;
 bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexilmetano;
 1,2-bis-(4-hidroxifenil)-1,2-bis-(fenil)-etano;
 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenilpropano;
 bis-(3-nitro-4-hidroxifenil)-metano;
 bis-(4-hidroxi-2,6-dimetil-3-metoxifenil)-metano;
 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano;



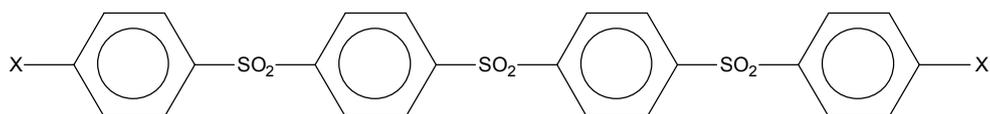
10 o

2,2-bis-(3-bromo-4-hidroxifenil)-propano; o sus mezclas. En una realización se usan bisfenoles que tienen carácter aromático (es decir, ausencia de segmentos alifáticos), tales como bisfenol-A.

Los dihalógenos en esta circunstancia se seleccionan del grupo que consiste en:



o



15 en donde

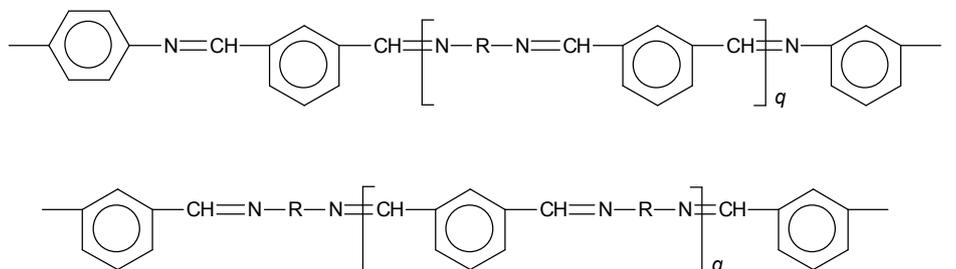
X = halógeno; y
 q = -SO₂-, -S-, -CO-, o -(CF₃)₂C-.

20 La reacción de condensación crea éter diaminas que normalmente incluyen enlaces "sulfona" intermedios. La condensación se produce generalmente a través de un mecanismo de fenato en presencia de K₂CO₃ u otra base en un disolvente de DMSO/tolueno. El tamaño de grano del(de los) K₂CO₃(s) debe caer en el intervalo de malla 100-250 ANSI. Métodos adicionales para preparar fenoxifenilsulfonas de este tipo general se describen en los documentos de patente de U.S. Nos. 3.839.287 y 3.988.374.

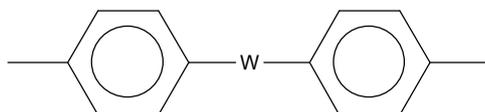
El haluro de diácido o ácido dicarboxílico (es decir, ácido dibásico) puede incluir un segmento de cadena aromático seleccionado del grupo que consiste en:

- (a) fenilo; (b) naftilo; (c) bifenilo;
- (d) un radical poli(aril sulfona) divalente;

5 (e) un radical divalente ilustrado por compuestos de bases de Schiff seleccionados del grupo que consiste en:



10 en donde R se selecciona del grupo que consiste en: fenilo; bifenilo; naftilo; o un radical divalente de la fórmula general:

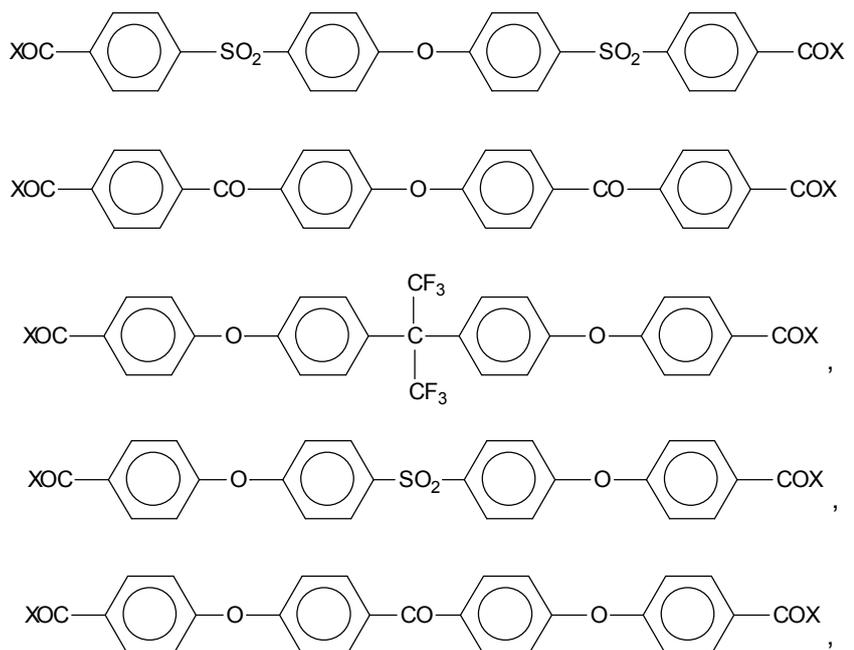


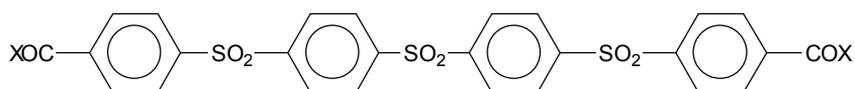
15 en donde W = -SO₂- o -CH₂-; y q = 0-4; o (f) un radical divalente de la fórmula general:



en donde R¹ = un radical divalente de C₂-C₁₂, alifático, alicíclico o aromático, por ejemplo fenilo.

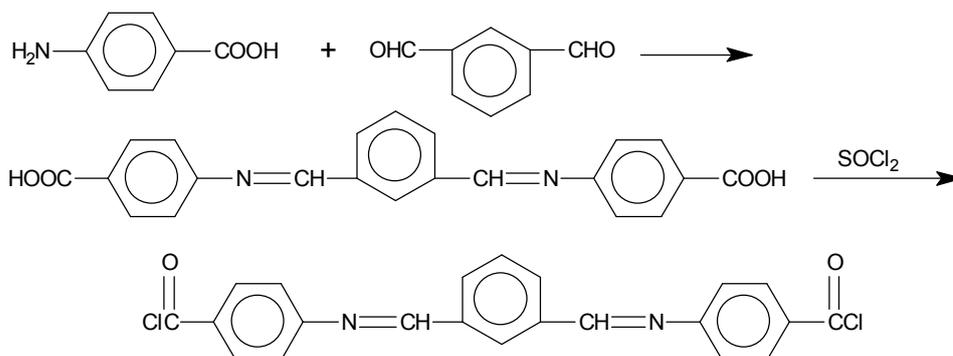
20 Los enlaces de tiazol, oxazol, o imidazol, especialmente entre grupos arilo, se pueden usar también como enlaces conductores para formar los oligómeros conductores o semiconductores. Los haluros de diácido incluyen:





En donde X = halógeno.

- 5 Acidos dicarboxílicos con bases de Schiff y haluros de diácido se pueden preparar por condensación de aldehídos ácido aminobenzoico (u otros ácidos aminados) en el esquema de reacción general:

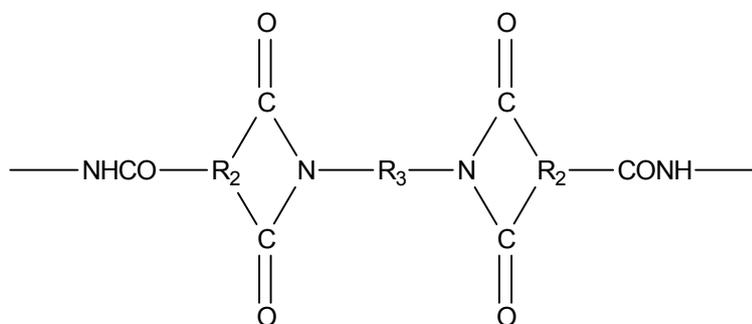


o síntesis similares.

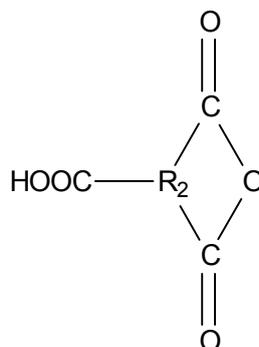
- 10 Los haluros de diácido arílico o poliarílico pueden alcanzar las altas estabilidades térmicas en los oligómeros y materiales compuestos resultantes en la medida en que los enlaces alifáticos no son tan estables térmicamente como los enlaces aromáticos. En particular, los compuestos pueden incluir enlaces intermedios electronegativos (es decir, "sulfona"), por ejemplo enlaces $-SO_2-$, $-S-$, $-CO-$, y $(CF_3)_2C-$ para mejorar la dureza de los oligómeros resultantes.

La amidaimida correspondiente que tiene la cadena principal:

15



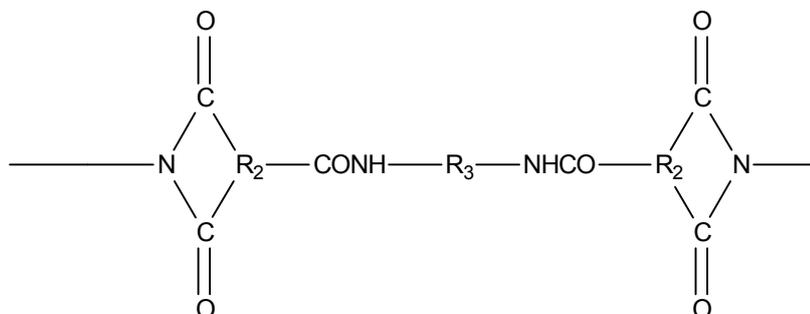
se puede preparar si el anhídrido de ácido:



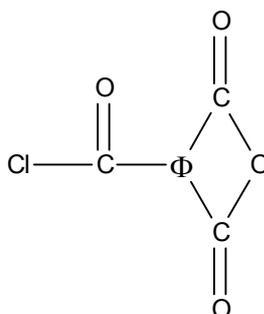
se usa en vez del anhídrido de haluro de ácido. Los productos intermedios resultantes son ácidos dicarboxílicos en lugar de dianhídridos. Estos ácidos dicarboxílicos (o sus haluros de diácido) se pueden usar con las diaminas descritas previamente.

Los dianhídridos útiles para la síntesis de amidaimidas incluyen también:

- 5 (a) dianhídrido piromelítico,
 (b) dianhídrido benzofenonatetracarboxílico (BTDA), y
 (c) anhídrido 5-(2,5-dicetotetrahidrofuril)-3-metilciclohexen-1,2-dicarboxílico (MCTC), y puede ser cualquier dianhídrido aromático o alifático, tales como los descritos en los documentos de patente de U.S. Nos. 3.933.862; 4.504.632; 4.577.034; 4.197.397; 4.251.417; 4.251.418; ó 4.251.420. Se pueden usar mezclas de dianhídridos.
- 10 Los dianhídridos pueden incluir también los compuestos intermedios resultantes de la condensación del anhídrido de haluro de ácido con cualquiera de las diaminas descritas previamente. Del mismo modo, los ácidos dicarboxílicos y haluros de diácido incluyen los compuestos intermedios preparados mediante condensación del anhídrido de ácido con cualquiera de las diaminas descritas previamente. El ácido dicarboxílico correspondiente se convierte en el haluro de diácido (es decir, cloruro) en presencia de SOCl_2 (es decir, cloruro de tionilo).
- 15 Se pueden sintetizar amidaimidas mediante varios esquemas, como se ha descrito previamente. Para obtener las unidades de repetición de la fórmula general:



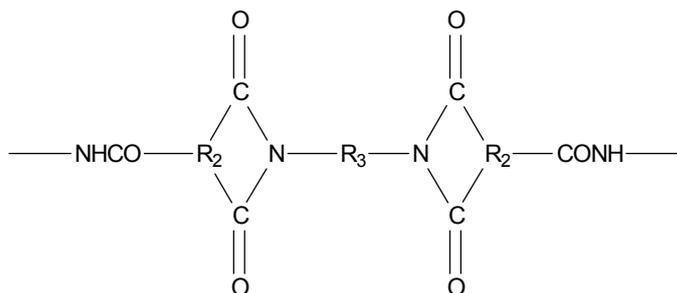
se puede mezclar un anhídrido de haluro de ácido, en particular



- 20 con una diamina y con una unidad terminal amino-funcional en la relación de n:n:2, en donde n es un número entero igual o mayor que 1. En esta reacción, el anhídrido de haluro de ácido reaccionará con la diamina para formar un dianhídrido intermedio que se condensará con la diamina y la unidad terminal amino-funcional. La reacción se puede realizar en dos etapas distintas en las que el dianhídrido se prepara primero mediante la mezcla de cantidades sustancialmente estequiométricas (o exceso de diamina) del anhídrido de haluro de ácido y diamina, seguido por la
- 25 adición de una mezcla de más diamina y la unidad terminal. La diamina usada para formar el dianhídrido puede diferir de la usada en la segunda etapa de la reacción, o puede ser una mezcla de diaminas del comienzo.

La amidaimida relacionada que tiene unidades de repetición de la fórmula general:

30



se puede sintetizar haciendo reaccionar el anhídrido de ácido con la diamina para formar ácidos dicarboxílicos intermedios, que pueden reaccionar después con más diamina o una unidad terminal amino-funcional para completar el oligómero. La reacción se puede separar en pasos.

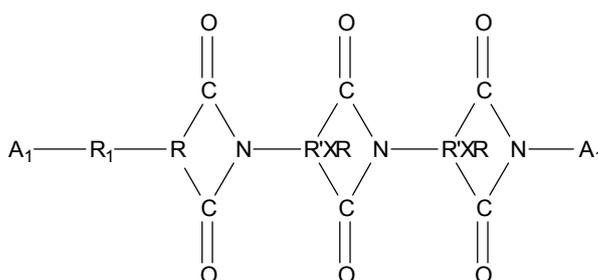
- 5 Los oligómeros de amidaimida (como con todos los oligómeros) parecen poseer una mayor resistencia a los disolventes si la condensación del dianhídrido/ácido dicarboxílico con la diamina y unidad terminal se realiza de forma simultánea en lugar de secuencialmente.

- 10 Aunque el uso de una unidad terminal amino-funcional se ha descrito anteriormente, los correspondientes oligómeros se pueden formar usando una unidad terminal con la función haluro de ácido si la diamina se proporciona en exceso. En este caso la mezcla de reacción comprende generalmente el anhídrido de haluro de ácido o el anhídrido de ácido, la unidad terminal, y la diamina y la síntesis se completa generalmente en un solo paso.

- 15 Las reacciones se llevan a cabo normalmente bajo una atmósfera inerte y a temperaturas elevadas, si la velocidad de reacción se debe aumentar. La mezcla de reacción se debe agitar bien durante toda la síntesis. La refrigeración de la mezcla de reacción puede ralentizar la velocidad de reacción y puede ayudar en el control del producto oligomérico.

En una realización, la diamina puede estar en la forma de su precursor OCN-R-NCO, si se desea. Las amidaimidas descritas en los documentos de patente de U.S. Nos. 4.599.383; 3.988.374; 4.628.079; 3.658.938; y 4.574.144, se pueden rematar con monómeros reticulantes para convertir los polímeros en oligómeros que son adecuados para formar mezclas de materiales compuestos avanzados.

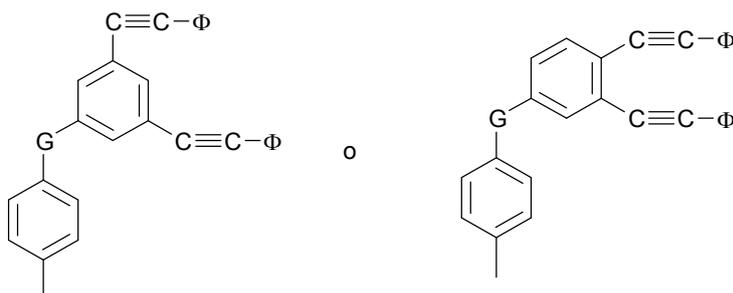
- 20 Las poli(éter imida)s y poli(sulfona imida)s se rematan para formar oligómeros que son adecuados para usar en las mezclas de oligómeros correactivos. Los compuestos tienen la fórmula general:



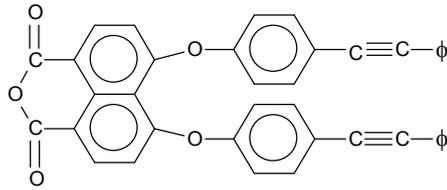
en donde

X = -O-, o -S-;

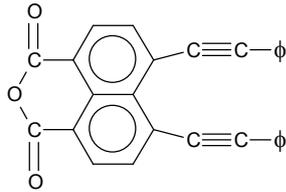
A₁ =



o

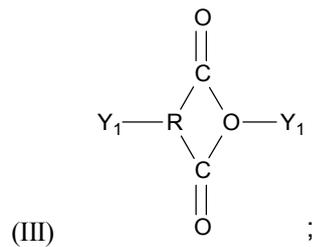
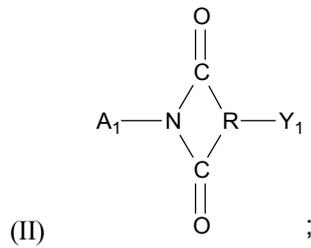
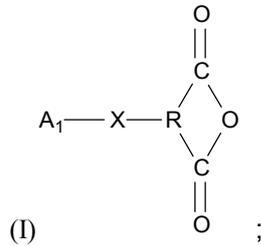


o

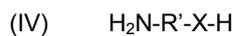


- 5 m = es 1 a 4;
 φ = fenilo;
 G = -SO₂-, -S-, -O-, -CH₂-, -CO-, -SO-, C₃F₆ o NHCO;
 R = un radical orgánico aromático trivalente de C₆-C₁₃;
 R₁ = amida, imida, o sulfona; y
 10 R = un radical orgánico aromático divalente de C₆-C₃₀.

Los oligómeros poli(éter imida) se pueden preparar mediante varios esquemas de reacción. Uno de tales métodos comprende la condensación simultánea de:

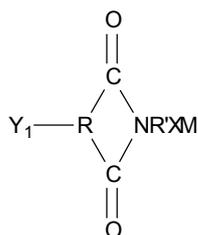


15 y

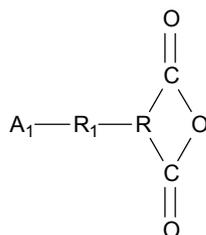


5 en la relación de I:II:III:IV = 1:1m:m+1, en donde m es un número entero igual o mayor que uno, e Y_1 = halo- o nitro-. El producto tiene la fórmula general descrita previamente. La reacción se produce en un disolvente adecuado bajo una atmósfera inerte. Si es necesario, la mezcla de reacción se puede calentar para facilitar la reacción. Las condiciones de reacción son generalmente comparables a las descritas en los documentos de patente de U.S. Nos. 3.847.869 y 4.107.147.

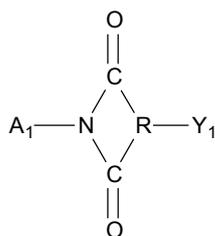
Alternativamente, las poli(éter imida)s se pueden preparar haciendo reaccionar un polímero de poli(éter imida) producido por auto-condensación de un derivado salino de ftalimida de la fórmula:



con restos de unidades terminales reticulantes de la fórmula:

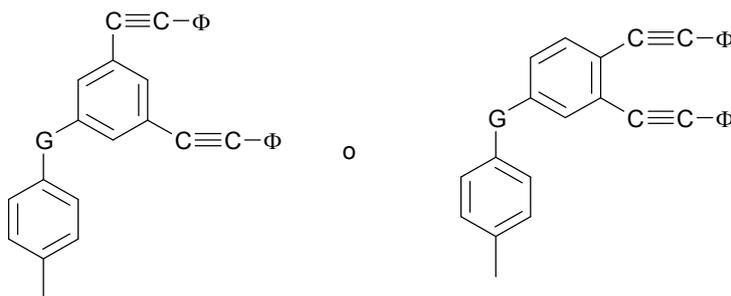


y

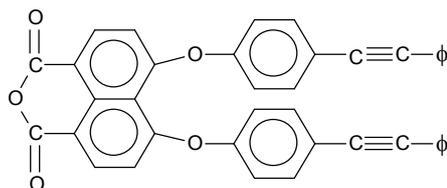


15 en donde

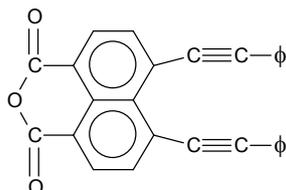
X = -O- o -S-;
A₁ =



o



o



Φ = fenilo

Y₁ = halo- o nitro-;

G = -SO₂-, -S-, -O-, -CH₂-, -CO-, -SO-, C₃F₆, o NHCO;

5 R₁ = amida, imida, o sulfona;

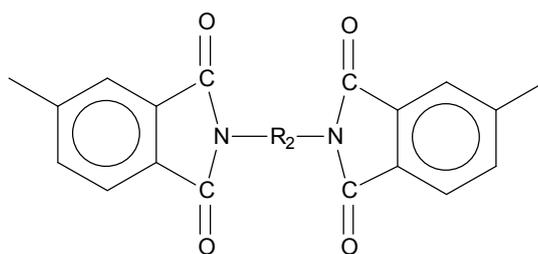
R' = un radical orgánico aromático divalente de C₆-C₃₀; y

M = una sal de amonio o ión metálico alcalino.

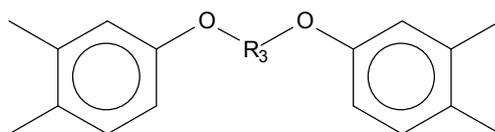
10 La auto-condensación continúa como se describe en el documento de patente No. 4.297.474 en un disolvente aprótico bipolar. Los restos de unidades terminales se pueden introducir durante la auto-condensación para desactivar la polimerización, o se podrían añadir después de la finalización de la polimerización y recuperación del polímero de poli(éter imida) del metanol. Sin embargo, se consigue mejor resistencia a los disolventes en los materiales compuestos curados por la secuencia de desactivación en lugar de por la secuencia de remate después de la polimerización.

15 Otro método para sintetizar poli(éter imida)s implica la condensación simultánea de aproximadamente 2m+2 moles de anhídrido nitroftálico con aproximadamente m+1 moles de diamina, aproximadamente m moles de dialcohol (es decir, bisfenol, diol, o fenol dihidroxílico), y 2 moles de A₁, con funcionalidad -OH, en un disolvente adecuado bajo una atmósfera inerte. Aquí, el dialcohol puede estar en la forma de un fenato.

En esta reacción, las diaminas (que pueden tener cadenas principales aromáticas de étersulfona) reaccionan con el anhídrido para formar compuestos intermedios de la siguiente naturaleza en la cadena principal:

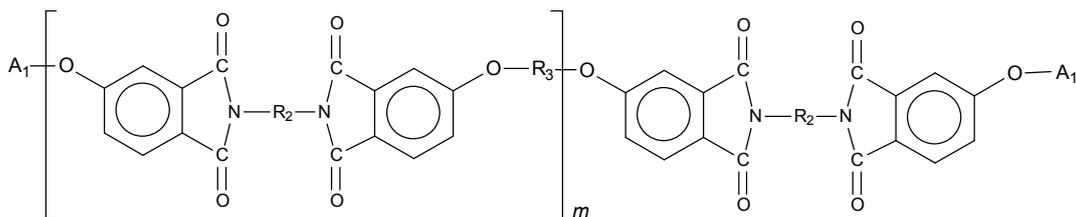


20 en donde R₂ es un residuo de la diamina. De modo similar, el dialcohol reacciona con la nitro-funcionalidad para formar un enlace éter de la fórmula general:

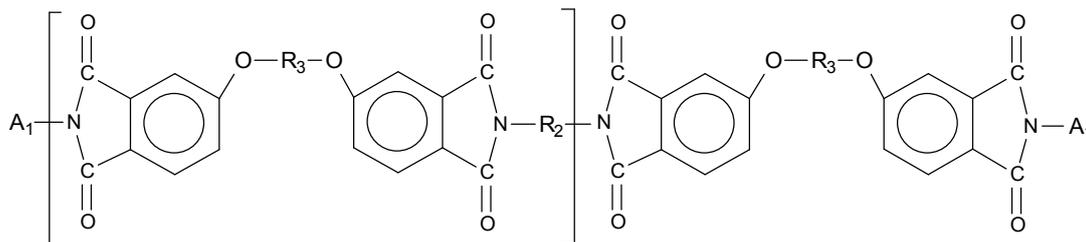


en donde R₃ es un residuo del dialcohol. Las unidades terminales A₁, que tienen funcionalidad -OH, desactivan la polimerización. Las poli(éter imida)s resultantes tienen la fórmula general:

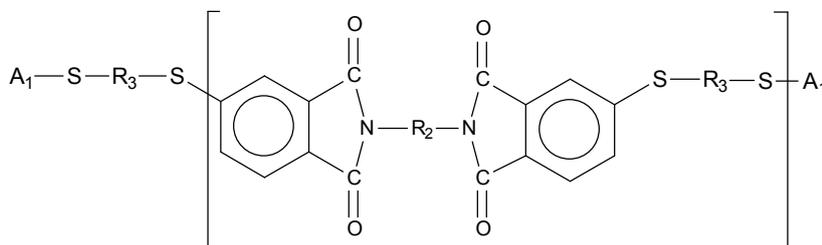
25



- 5 Otra síntesis incluye la condensación simultánea de aproximadamente $2m+2$ moles de anhídrido nitroftálico con aproximadamente $m+1$ moles de dialcohol, m moles de diamina, y 2 moles de A_1 , con funcionalidad $-NH_2$, en un disolvente adecuado bajo una atmósfera inerte. Nuevamente el dialcohol puede estar en la forma de fenato. El oligómero resultante tiene una fórmula general:



- 10 Otra síntesis incluye la condensación simultánea de $2m$ moles de anhídrido nitroftálico con aproximadamente $m+1$ moles de dialcohol, m moles de diamina, y 2 moles de A_1 , con funcionalidad $-NO_2$, en un disolvente adecuado bajo una atmósfera inerte. El dialcohol puede estar en forma de fenato o se puede usar un correspondiente sulfhidrilo (tio) para formar un tioéter. El oligómero resultante tiene la fórmula general:



En cualquiera de las síntesis, el dialcohol se puede reemplazar por un disulfhidrilo comparable de la fórmula $HS-R_2-SH$. Se pueden usar mezclas de dialcoholes o disulfhidrilos.

- 15 Aunque se pueden usar los bisfenoles descritos previamente, para eterimidas el dialcohol es generalmente un compuesto poliárfico y preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en:

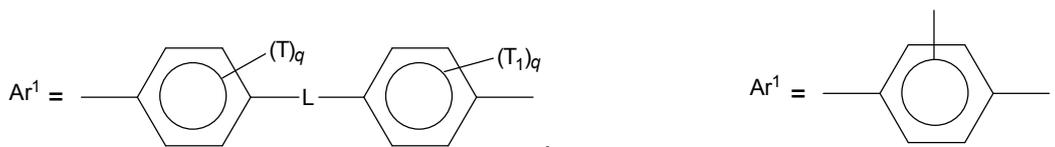
HO-Ar-OH;

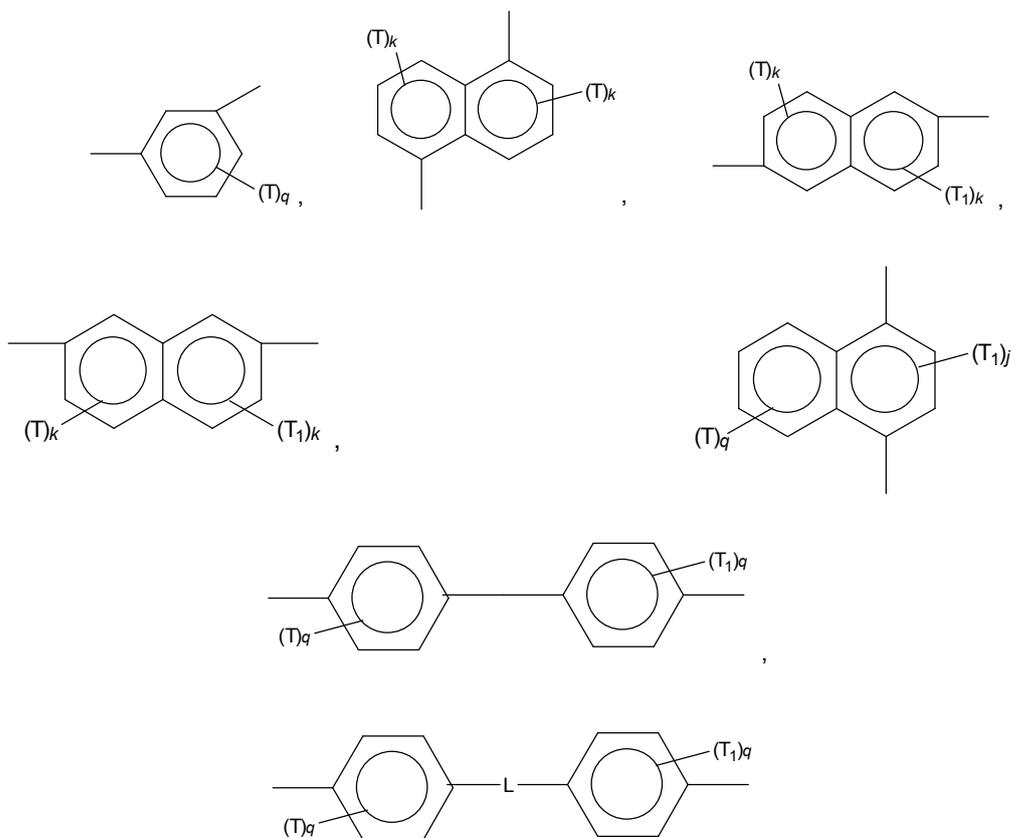
HO-Ar-L-Ar'-L-Ar-OH

HO-Ar'-L-Ar-L-Ar'-OH

en donde

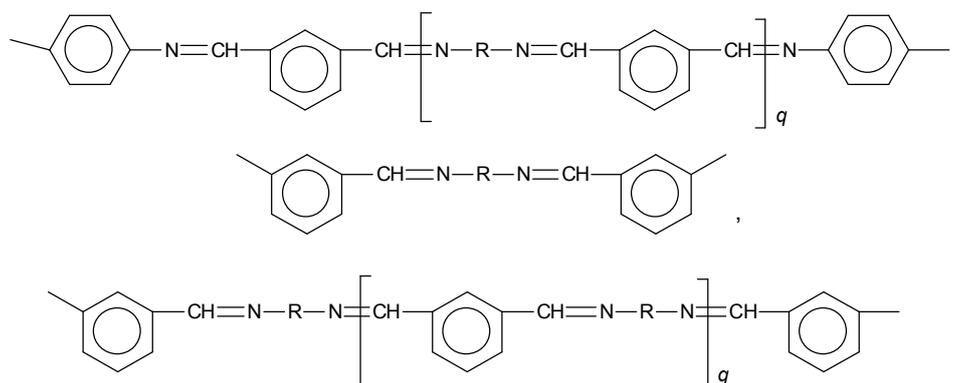
- 20 L = $-CH_2-$, $-(CH_3)_2C-$, $-(CF_3)_2C-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, o $-CO-$;



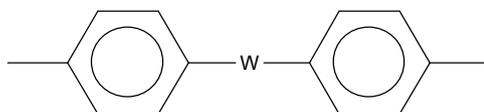


T y T_1 = alquilo inferior, alcoxilo inferior, arilo, ariloxilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, halógeno, o sus mezclas;
 $q = 0-4$; y
 $k = 0-3$.

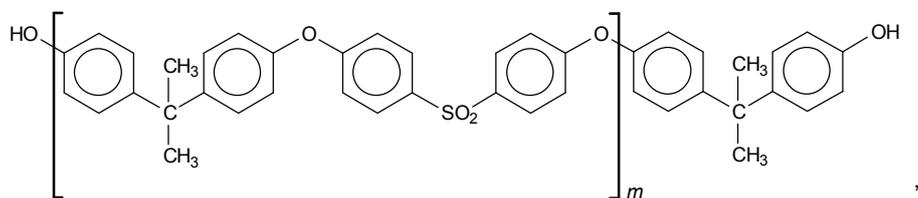
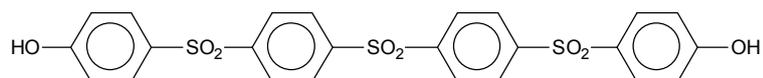
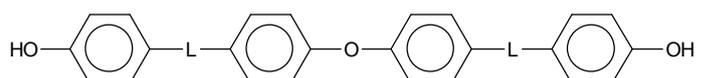
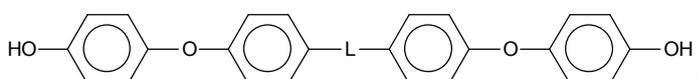
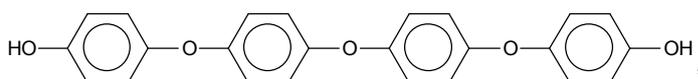
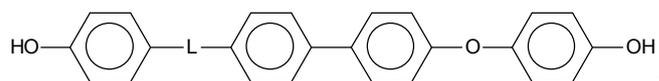
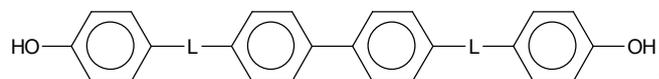
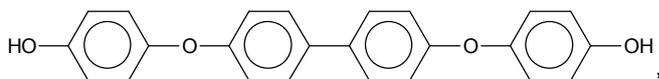
5 Los dialcoholes incluyen también hidroquinona; bisfenol-A; p,p'-bifenol; 4,4'-dihidroxdifenilsulfuro; 4,4'-dihidroxi-difeniléter; 4,4'-dihidroxdifenilisopropano; 4,4'-dihidroxdifenilhexafluoropropano; un dialcohol con un segmento de bases de Schiff, siendo seleccionado el radical del grupo que consiste en:



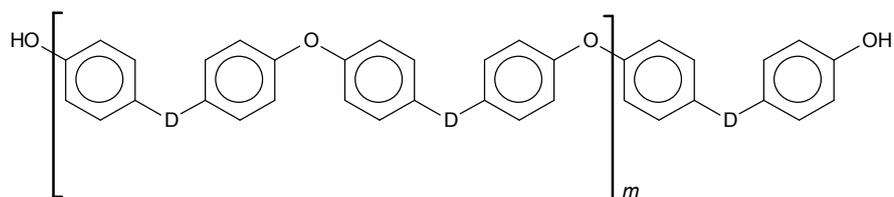
en donde R se selecciona del grupo que consiste en: fenilo; bifenilo; naftilo; o un radical de la fórmula general:



en donde
 $W = -\text{CH}_2-$ o $-\text{SO}_2-$; o un dialcohol seleccionado del grupo:



o



en donde

L es como se ha definido anteriormente;

5 Me = metilo;

m = un número entero, generalmente menor que 5, y preferiblemente o ó 1; y

D = cualquiera de $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$, o $-(\text{CF}_3)_2\text{C}-$.

10 Aunque se usa bisfenol-A en la síntesis de eterimidaz, se pueden usar los otros dialcoholes para añadir rigidez al oligómero sin aumentar significativamente el peso fórmula medio y, por tanto, puede aumentar la resistencia a los disolventes. Son posibles copolímeros aleatorios o de bloques.

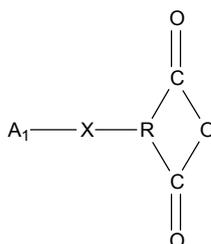
Además, los dialcoholes se pueden seleccionar también de los descritos en los documentos de patente de U.S. Nos. 4.584.364; 3.262.914; o 4.611.048. Las eterimidaz de hidroxilos terminales de la patente de U.S. No. 4.611.048 se pueden hacer reaccionar con A₁, con funcionalidad $-\text{NO}_2$, para proporcionar eterimidaz de reticulación de la presente invención.

Dialcoholes de esta naturaleza están disponibles comercialmente. Algunos se pueden sintetizar fácilmente haciendo reaccionar compuestos intermedios de haluro con bis-fenatos, tales como por la reacción de 4,4'-diclorodifenilsulfona con bis(bifenolato disódico).

- 5 Los oligómeros se pueden sintetizar en un esquema de reacción homogénea en donde todas las sustancias reaccionantes se mezclan a la vez (y este esquema se prefiere), o en una reacción por etapas. La diamida y dialcoholes se pueden mezclar, por ejemplo, seguido por la adición del anhídrido nitroftálico para iniciar la polimerización y posteriormente de las unidades terminales para desactivarla. Los expertos en la técnica reconocerán los diferentes métodos que se pueden usar. En la medida de lo posible, las reacciones competitivas no deseadas deben reducirse al mínimo mediante el control de las etapas de reacción (es decir, la adición de las
- 10 sustancias reaccionantes) y las condiciones de reacción.

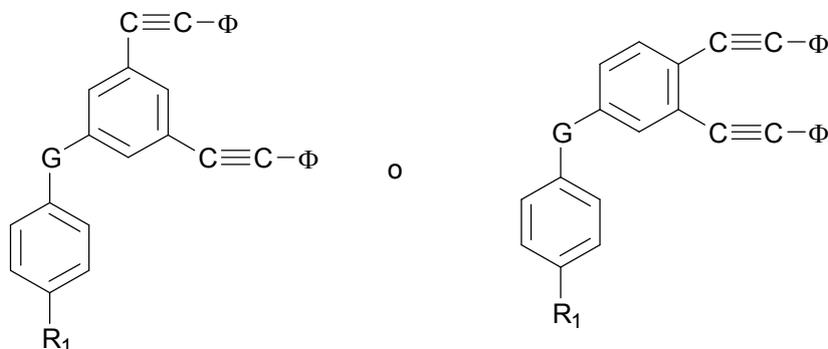
Las diaminas adecuadas incluyen las diaminas descritas con referencia a la síntesis de amidaimidas.

Anhídridos de la fórmula

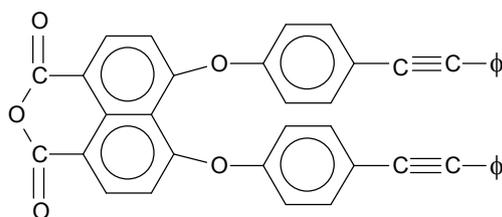


en donde

- 15 X = -O- o -S-;
 R = un radical orgánico aromático trivalente de C₆-C₁₃.
 A₁ =

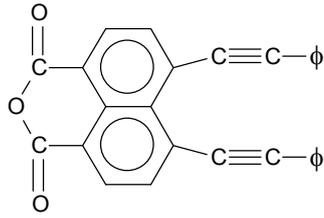


o



o

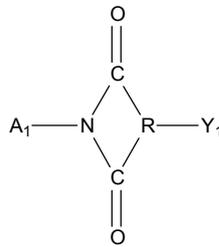
20



- 5 Φ = fenilo;
 G = $-\text{SO}_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}-$, C_3F_6 , o NHCO ; y
 R_1 = amina, hidroxilo, cloruro de ácido, o anhídrido,

se usan en la síntesis de eterimidas, y se preparan mediante la condensación del correspondiente fenol o tiol (-XH) de unidad terminal con un nitro- o halo-anhídrido que contiene el resto R.

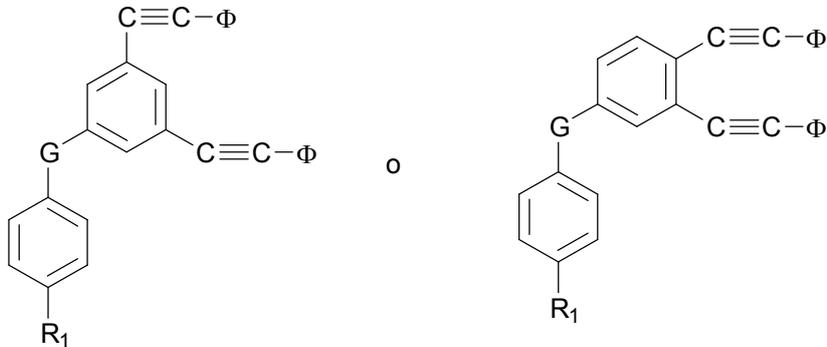
- 10 En al menos una síntesis de las eterimidas, un compuesto de la fórmula:



es un compuesto intermedio o sustancia reaccionante, en donde:

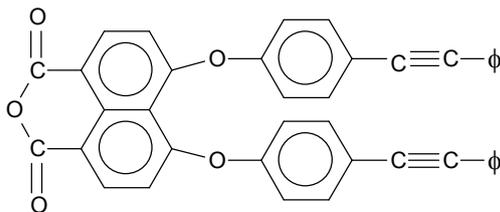
R = un radical orgánico aromático trivalente de C_6 - C_{13} ;

A_1 =

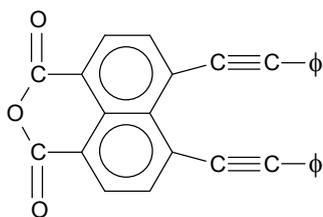


o

- 15

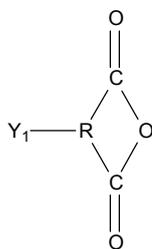


o



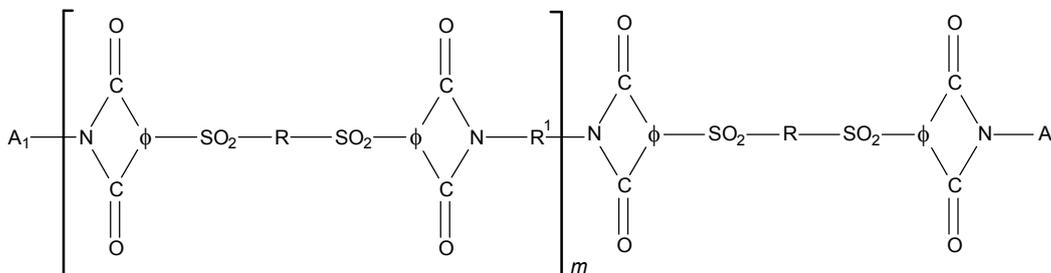
Φ = fenilo;
 G = $-\text{SO}_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}-$, C_3F_6 , o NHCO ;
 R_1 = amina, hidroxilo, cloruro de ácido, o anhídrido,
 Y_1 = halo o nitro.

- 5 Este compuesto intermedio se forma haciendo reaccionar A_1 , con funcionalidad $-\text{NH}_2$, con un anhídrido ftálico sustituido de la fórmula:

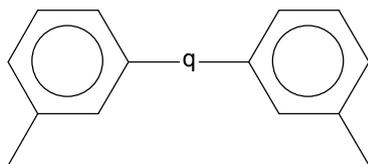


- 10 Estos anhídridos sustituidos se describen en los documentos de patente de U.S. Nos. 4.297.474 y 3.847.869.

Se pueden preparar oligómeros de poli(sulfona imida)s correspondientes a las éterimidias haciendo reaccionar aproximadamente $m+1$ moles de un dianhídrido con aproximadamente m moles de una diamina y aproximadamente 2 moles de una unidad terminal amino-funcional (A_1-NH_2). El oligómero resultante tiene la fórmula general:



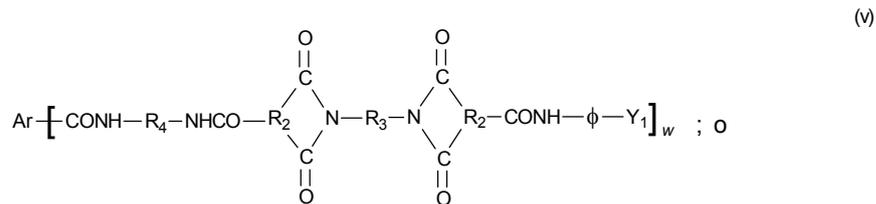
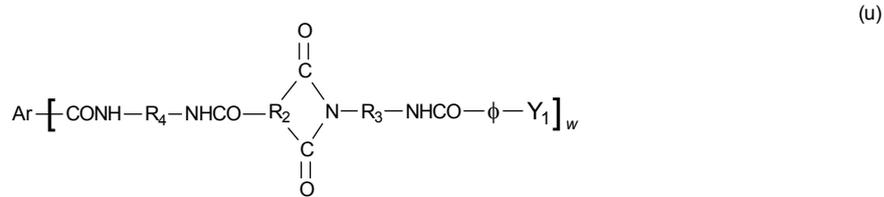
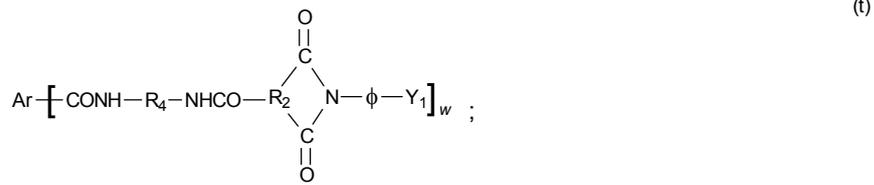
- 15 en donde R y R' son radicales orgánicos aromáticos divalentes con 6-20 átomos de carbono. R y R' pueden incluir derivados hidrocarbonados aromáticos halogenados de C_6-C_{20} ; radicales alquileo y radicales cicloalquileo con 2-20 átomos de carbono; polidiorganosiloxanos terminados en alquileo (C_2-C_8); y radicales de la fórmula:



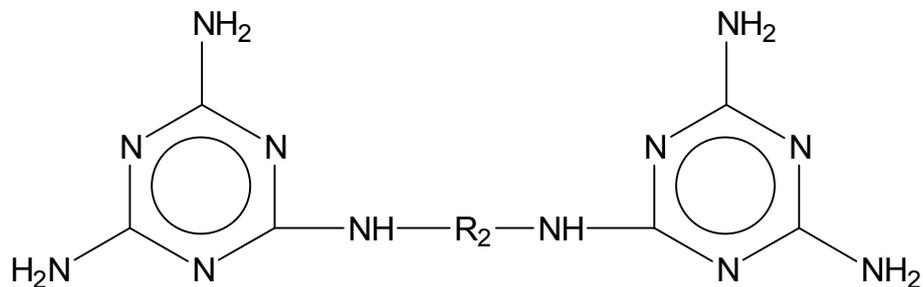
en donde

- $q = -\text{C}_y\text{H}_{2y}-$, $-\text{CO}-$; $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SiXX}'-$, o $-\text{SiXX}'-\text{O}-\text{SiXX}'-$;
 $y = 1$ a 5 ; y
 $\text{XX}' =$ alifático, aromático, o hidrógeno.

Aunque el concepto de mezclas de materiales compuestos avanzados es probablemente el más adecuado a la morfología lineal, las mezclas de materiales compuestos avanzados de la presente invención incluyen también oligómeros y polímeros multidimensionales. Un oligómero multidimensional incluye un núcleo aromático y tres o más

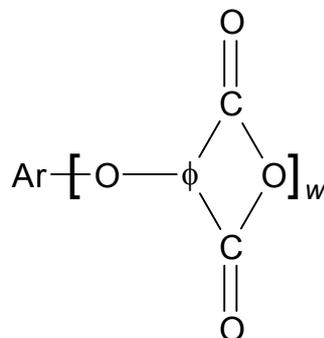


en donde Y, R₂, R₃, R₄ y m son como se han definido anteriormente con respecto a las amidaimidas lineales, Ar = un radical orgánico de valencia w; Φ = fenilo, y w = 3 ó 4. Preferiblemente, Ar es un radical aromático (generalmente fenilo) seleccionado generalmente de fenilo, naftilo, bifenilo, azalinilo (tal como melamina), o derivados de triazina de la fórmula general:

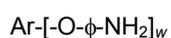


- 5 en donde R₂ = un residuo hidrocarbonado divalente que contiene 1-12 átomos de carbono, como se describe en el documento de patente de U.S. No. 4.574.154.

El núcleo puede ser también un residuo de un eteranhídrido de la fórmula:



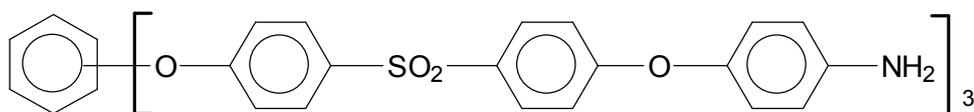
o una eteramina de la fórmula:



5 Los mejores resultados es probable que se obtengan cuando la longitud de los brazos de los oligómeros es tan corta como sea posible (para permitir facilidad de procesamiento) y el oligómero tiene seis sitios de reticulación (para permitir la mayor densidad de reticulación). En una realización, el núcleo incluye el radical fenilo, puesto que estos compuestos son relativamente económicos, se obtienen más fácilmente, y proporcionan oligómeros de alta estabilidad térmica.

Las cadenas de los oligómeros incluyen unidades terminales reticulantes que mejoran la resistencia de los materiales compuestos curados a los disolventes. Estas unidades terminales se pueden activar térmica o químicamente durante la etapa de curado para proporcionar una matriz multidimensional compleja fuertemente reticulada de los oligómeros interconectados.

10 Los oligómeros se pueden formar por la unión de brazos al núcleo seguido por extensión de las cadenas y terminación de las cadenas. Por ejemplo, se puede mezclar trihidroxibenceno con p-aminofenol y 4,4'-dibromodifenilsulfona y hacerlos reaccionar bajo una atmósfera inerte a una temperatura elevada para lograr una "estrella" terminada en grupos amino, de la fórmula general:



15 que se puede hacer reaccionar con haluros de diácido adecuados, diaminas, y unidades terminales para producir un oligómero de poli(amida imida).

El núcleo de eteranhídrido se puede sintetizar haciendo reaccionar anhídrido nitroftálico o anhídrido haloftálico con $\text{Ar}(-\text{OH})_w$ en un disolvente adecuado bajo una atmósfera inerte, como se describe generalmente en los documentos de patente de U.S. Nos. 3.933.862 y 4.851.495 (tio-análogos).

20 Los oligómeros por supuesto se pueden preparar haciendo reaccionar anhídrido nitroftálico con una unidad terminal amino-funcional seguido por condensación con el núcleo hidroxilado o en esquemas de reacción similares que se entenderán por los expertos.

25 Los oligómeros se pueden sintetizar en un esquema de reacción homogénea en donde todas las sustancias reaccionantes se mezclan a la vez, o en un esquema de reacción por etapas en donde las cadenas radiales se fijan al núcleo y el producto de la primera reacción se hace reaccionar posteriormente con los grupos de la unidad terminal. Por supuesto el núcleo se puede hacer reaccionar con brazos rematados con unidad terminal que incluyen una funcionalidad terminal reactiva para enlazar el brazo al núcleo. Se prefiere reacción homogénea, dando por resultado indudablemente una mezcla de oligómeros debido a la complejidad de las reacciones. Los productos de los procesos (incluso sin destilación o aislamiento de especies individuales) son mezclas de oligómeros que se pueden usar sin separación adicional para formar materiales compuestos avanzados deseados.

30 Se pueden sintetizar oligómeros lineales o multidimensionales a partir de una mezcla de cuatro o más sustancias reaccionantes de manera que se pueden formar cadenas extendidas. Sin embargo, la adición de componentes se suma a la complejidad de la reacción y de su control. Pueden ocurrir reacciones competitivas adversas o se pueden formar mezclas complejas de macromoléculas que tienen propiedades muy diferentes, debido a que los extensores de cadena y terminadores de cadena se mezclan, y compiten unos con otros.

35 Se pueden preparar éterimidias multidimensionales haciendo reaccionar el núcleo de eteranhídrido con compuestos de las fórmulas II, III y IV descritas anteriormente.

Se preparan amidas multidimensionales condensando un núcleo de grupos nitro, amina o haluro de ácido con diaminas adecuadas, haluros de ácido dicarboxílico, y monómeros de unidad terminal de grupos amino o haluro de ácido para formar oligómeros de la fórmula general:



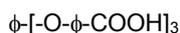
o



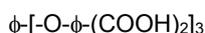
en donde Ar, w, -φ-, i y D son como se han definido anteriormente, P = un residuo de diamina, y Q = un residuo de haluro de ácido dicarboxílico.

5 Se pueden preparar imidas multidimensionales usando los núcleos de grupos amina, eteranhídrido, o éteramina con dianhídridos adecuados, y unidades terminales de grupos amina o anhídrido. Las imidas multidimensionales particularmente preferidas incluyen condensación de unidades terminales de grupos anhídrido directamente con los núcleos aminados.

10 Se pueden preparar poliésteres multidimensionales usando núcleos de grupos hidroxilo o ácido carboxílico (en particular ácido cianúrico) con dioles y haluros de diácido adecuados. Los núcleos de ácidos carboxílicos incluyen los compuestos descritos en el documento de patente de U.S. No. 4.617.390 y compuestos preparados haciendo reaccionar polioles, tales como floroglucinol, con ácido nitrobenzoico o ácido nitroftálico para formar enlaces éter y funcionalidades activas de ácido carboxílico terminal. Los productos de ácido nitrobenzoico tendrían tres sitios activos, mientras que los productos de ácido nitroftálico tendrían seis; teniendo cada uno la fórmula respectiva:

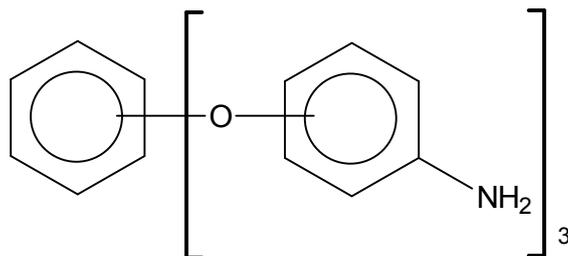


o

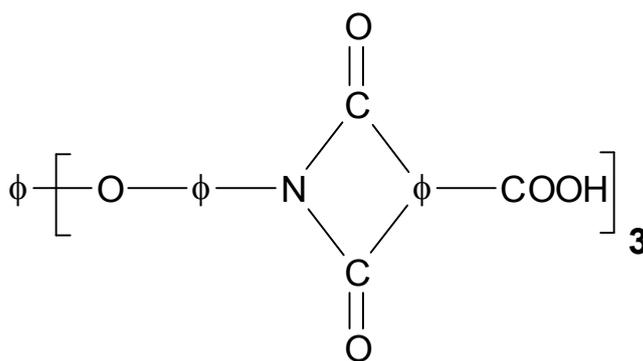


en donde φ = fenilo. Por supuesto se pueden usar otros nitro/ácidos

15 También se pueden formar núcleos haciendo reaccionar el correspondiente núcleo halogenado (tal como tribromobenceno) con aminofenol para formar compuestos triamínicos representados por la fórmula:



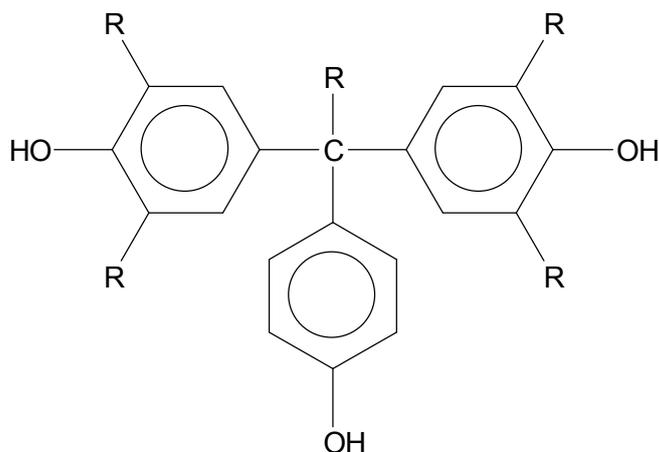
que se pueden hacer reaccionar después con un anhídrido de ácido para formar un poli(ácido carboxílico) de la fórmula:



20 en donde φ = fenilo; caracterizándose el núcleo por un éter intermedio y un enlace imida que conectan grupos aromáticos. También se contemplan tio-análogos, de acuerdo con la patente de U.S. No. 3.933.862.

El núcleo puede ser también un poliol tal como los descritos en el documento de patente de U.S. No. 4.709.008 para tris(hidroxifenil)alcanos de la fórmula general

25



en donde R = hidrógeno o metilo y pueden ser iguales o diferentes. Los polioles se preparan haciendo reaccionar, por ejemplo, 4-hidroxibenzaldehído o 4-hidroxiacetofenona con un exceso de fenol bajo condiciones ácidas (como se describe en los documentos de patente de U.S. Nos 4.709.008; 3.579.542; y 4.394.469).

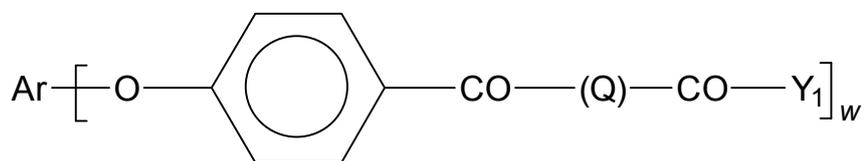
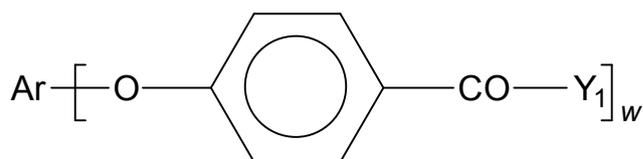
5 Los polioles se pueden hacer reaccionar también con anhídrido nitroftálico, nitroanilina, nitrofenol, o ácidos nitrobenzoicos para formar otros compuestos adecuados como núcleos, como se entenderá por los expertos.

Brazos de fenoxifenil-sulfona radiales desde un núcleo con un grupo amino, ácido carboxílico, o hidroxilo terminales son también precursores para preparar oligómeros poliéster multidimensionales de la presente invención.

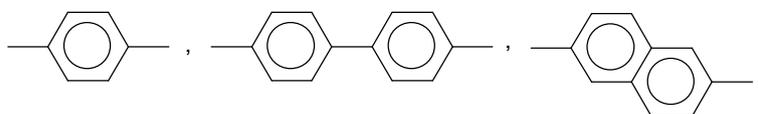
10 Los mejores resultados es probable que se produzcan cuando el núcleo es floroglucinol o ácido cianúrico. En cualquier caso un monómero de unidad terminal adecuado (fenol o haluro de ácido) se puede hacer reaccionar con el núcleo para formar oligómeros multidimensionales, de "brazos cortos", que tienen tres o seis sitios de reticulación. Estos compuestos son los oligómeros multidimensionales más simples y son relativamente económicos de sintetizar.

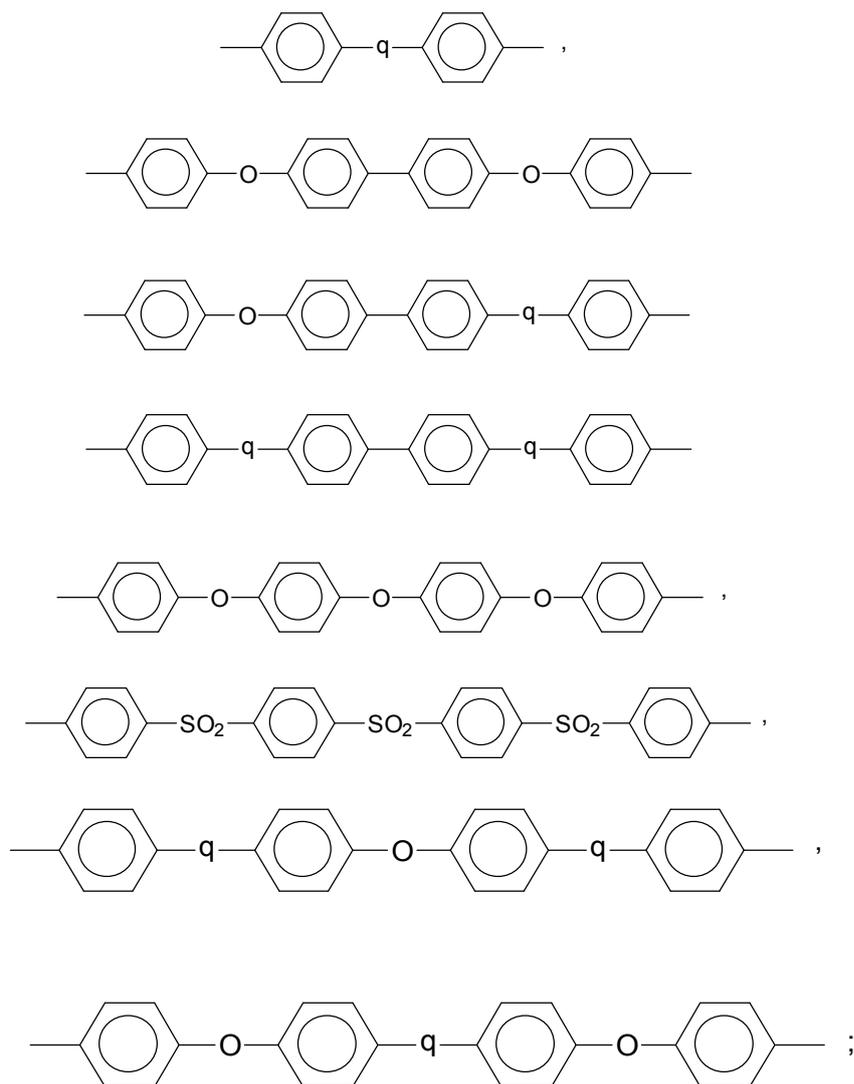
Amidas, amida imidas, heterociclos, y sulfonas heterocíclicas multidimensionales se pueden preparar usando estos núcleos de ácidos carboxílicos, como se entenderá por los expertos.

Oligómeros multidimensionales de la fórmula:



15 se pueden sintetizar también con una síntesis de éteres aromáticos de Ullmann seguida por una reacción de Friedel-Crafts. En donde, Q =





o

q = -SO₂-, -CO-, -S-, o -(CF₃)₂C-, y preferiblemente -SO₂-, o -CO-; y
 Y₁ = una unidad terminal reticulante como se ha definido anteriormente (es decir, D_i -Φ-).

- 5 Para formar los oligómeros Ar-O-Φ-CO-Y₁], se hace reaccionar un núcleo halosustituido con fenol en DMAC con una base (NaOH) sobre un catalizador Ullmann de Cu para producir un éter "estrella" con hidrógenos activos *para* respecto a los enlaces éter. Por ejemplo, se puede hacer reaccionar 1 mol de triclorobenceno con aproximadamente 3 moles de fenol en la reacción de éter de Ullmann para producir un compuesto intermedio de la fórmula general: Φ-(O-Φ)₃, que se puede hacer reaccionar con aproximadamente 3 moles de (Y₁)-COCl para producir el oligómero final, reticulable, de éter/carbonilo.
- 10 Las mezclas pueden mejorar la resistencia al impacto de materiales compuestos oligoméricos puros sin causar una pérdida significativa de resistencia a los disolventes. Las mezclas de materiales compuestos avanzados (es decir, compuestos químicos mixtos) de la presente invención comprenden mezclas de uno o más oligómeros reticulables y uno o más polímeros de una familia química diferente. Los polímeros son incapaces de reticulación. El oligómero reticulable y el polímero compatible se pueden mezclar conjuntamente mezclando disoluciones de cada uno
- 15 mutuamente solubles. Aunque la mezcla es frecuentemente equimolar en el oligómero y polímero, se puede ajustar la relación del oligómero y polímero para lograr las propiedades físicas deseadas. Las propiedades del material compuesto formado a partir de la mezcla de material compuesto avanzado se pueden ajustar alterando la relación de los pesos fórmula para el polímero y oligómero.
- 20 En la síntesis de los polímeros se pueden utilizar, si se desea, compuestos desactivadores para regular la polimerización del polímero comparable, de manera que, especialmente para sistemas lineales, el polímero inicialmente tiene un peso fórmula medio sustancialmente mayor que el oligómero reticulable. Para la estabilidad térmica se prefiere un compuesto desactivador aromático tal como anilina, fenol, o cloruro de ácido benzoico. El

polímero no reticulante se puede preparar por el mismo método de síntesis que el oligómero con la sustitución de la unidad terminal reticulante por un remate desactivador.

5 Aunque las mejores mezclas de materiales compuestos avanzados son probablemente las de peso fórmula modesto y aquellas en que el oligómero y polímero están en proporciones equimolares, se pueden preparar otras composiciones, como se reconocerá por los expertos en la técnica.

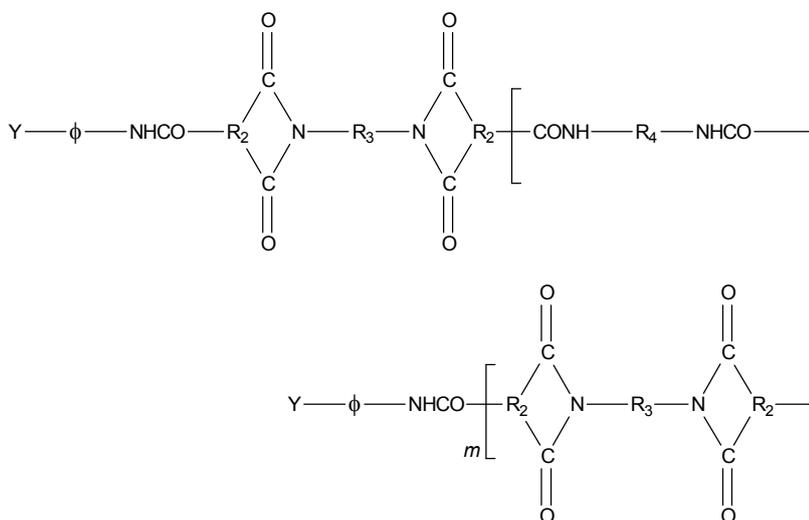
La resistencia a los disolventes del material compuesto curado puede disminuir notablemente si el polímero se proporciona en gran exceso respecto al oligómero de la mezcla.

10 Las mezclas de materiales compuestos avanzados pueden incluir, en el caso de oligómeros correactivos y en otros casos, múltiples oligómeros o múltiples polímeros, tales como una mezcla de un oligómero de amidaimida, un oligómero de amida, y un polímero de imida o una mezcla de un oligómero de amidaimida, un polímero de amidaimida, y un polímero de imida (es decir, amidaimida mezclada, mezclada adicionalmente con imida). Cuando se usan oligómeros de poliimida, la mezcla de material compuesto avanzado puede incluir una sustancia correaccionante, tal como p-fenilendiamina, bencidina, o 4,4'-metilen-dianilina. Los oligómeros de etersulfona pueden incluir estas sustancias correaccionantes de imidas, o sustancias correaccionantes de anhídridos o derivados de anhídridos, como se describe en el documento de patente de U.S. No. 4.414.269. Se pueden usar otras combinaciones de oligómeros, polímeros, y sustancias correaccionantes, como se reconocerá por los expertos en la técnica.

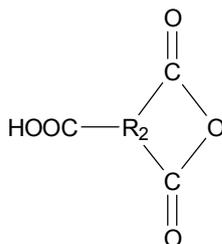
20 Como se ha discutido anteriormente, el componente oligomérico de la mezcla de material compuesto avanzado puede ser en sí mismo una mezcla del oligómero y un polímero compatible de la misma familia química, mezclado adicionalmente con el polímero compatible de familia diferente. Las mezclas de materiales compuestos avanzados pueden también prepararse simplemente a partir de tres o más componentes oligoméricos o poliméricos. Generalmente incluyen solo un componente oligomérico a menos que se usen oligómeros correactivos.

Ejemplos hipotéticos

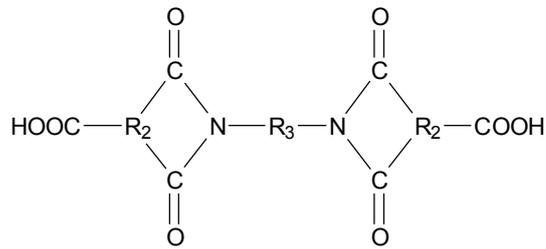
1. Síntesis de Compuesto (a) indicado anteriormente:



25 Una diamina de la fórmula H₂N-R₃-NH₂ se hace reaccionar con dos moles de un anhídrido de ácido de la fórmula:

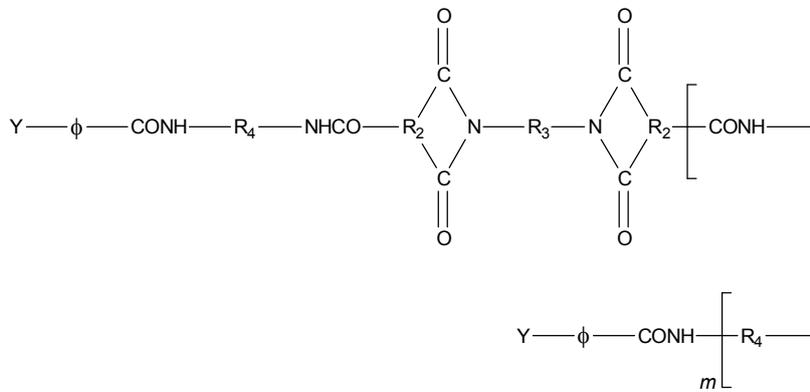


para formar un ácido dicarboxílico intermedio de la fórmula:

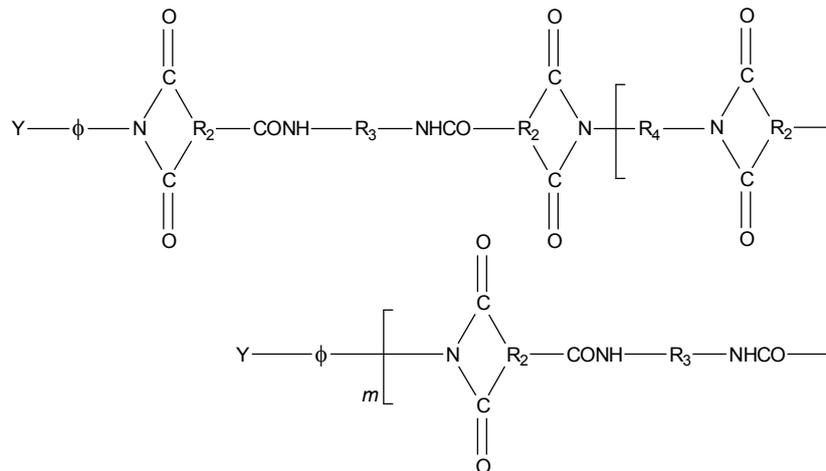


5 El compuesto intermedio se convierte en el correspondiente cloruro de diácido en presencia de SOCl_2 , que se condensa después con un mol de una diamina de la fórmula $\text{H}_2\text{N-R}_4\text{-NH}_2$ y dos moles de una unidad terminal amínica de la fórmula $\text{Y-}\phi\text{-NH}_2$ para producir el producto deseado.

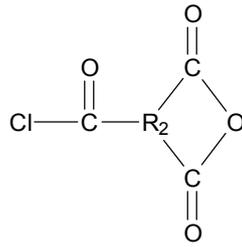
Si se usa exceso de diamina de la fórmula $\text{H}_2\text{N-R}_4\text{-NH}_2$ junto con una unidad terminal de haluro de ácido de la fórmula $\text{Y-}\phi\text{-COX}$, el producto puede tener la fórmula:



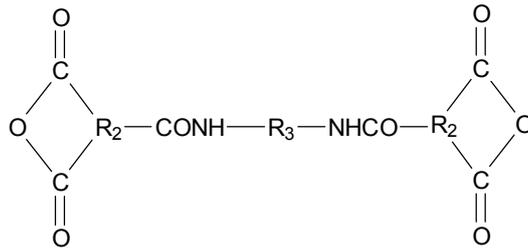
2. Síntesis de compuesto (b) indicado anteriormente:



Una diamina de la fórmula $\text{H}_2\text{N-R}_3\text{-NH}_2$ se hace reaccionar con

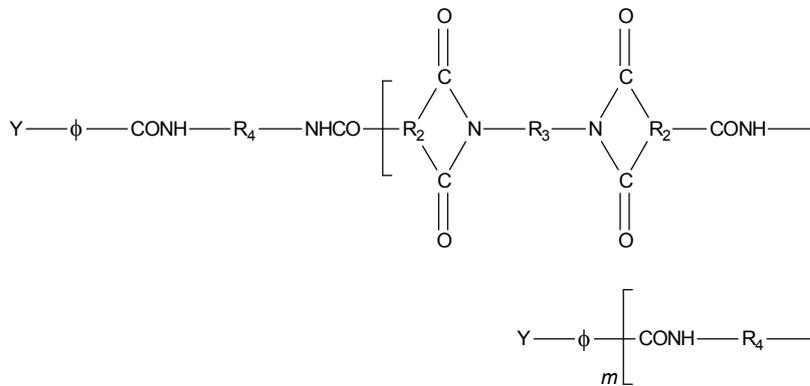


5 para producir un dianhídrido intermedio de la fórmula:



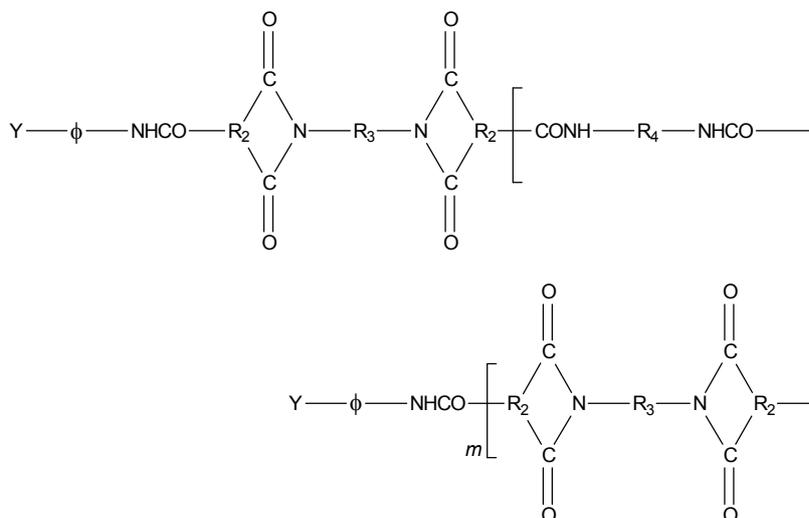
El compuesto intermedio se condensa después con $Y-\phi-COCl$ y una diamina de la fórmula $H_2N-R_4-NH_2$ para producir el producto deseado.

3. Síntesis de compuesto (d) indicado anteriormente:

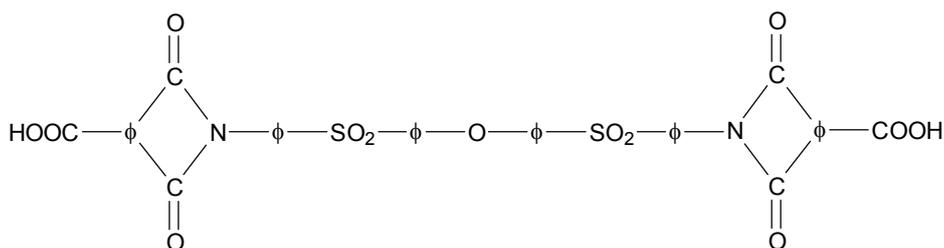


10 Una diamina de la fórmula $H_2N-R_3-NH_2$ se hace reaccionar con un anhídrido de ácido como en el Ejemplo 1 para formar un ácido dicarboxílico intermedio que se puede hacer reaccionar con otra diamina de la fórmula $H_2N-R_4-NH_2$ y una unidad terminal de haluro de ácido de la fórmula $Y-\phi-COCl$ para producir el producto deseado.

4. Síntesis de amidaimida que tiene una diamina



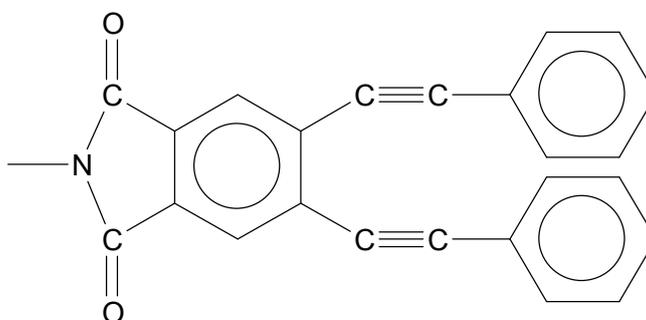
- 5 Dos moles de una unidad terminal amínica se hacen reaccionar con aproximadamente (m+2) moles de un anhídrido de ácido, tal como anhídrido de ácido ftálico, y aproximadamente (2m+1) moles de una diamina, tal como H₂N-φ-SO₂-φ-O-φ-SO₂-NH₂, para producir el producto deseado. Para evitar reacciones secundarias o competitivas, probablemente es deseable preparar un ácido dicarboxílico intermedio de la fórmula:



- 10 mezclando el anhídrido de ácido y diamina en la relación de aproximadamente 2 moles de anhídrido de ácido: 1 mol de diamina antes de añadir las sustancias reaccionantes restantes para la condensación simultánea al oligómero.

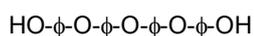
5. Preparación de una mezcla de material compuesto avanzado

El oligómero de poli(amida imida) del Ejemplo 1, en donde R₂ = R₃ = R₄ = fenilo, m = 1, i = 2, e Y =



- 15 se disuelve en un disolvente adecuado.

Un polímero poliéter de peso fórmula medio relativamente alto se prepara por condensación de un dialcohol de la fórmula general

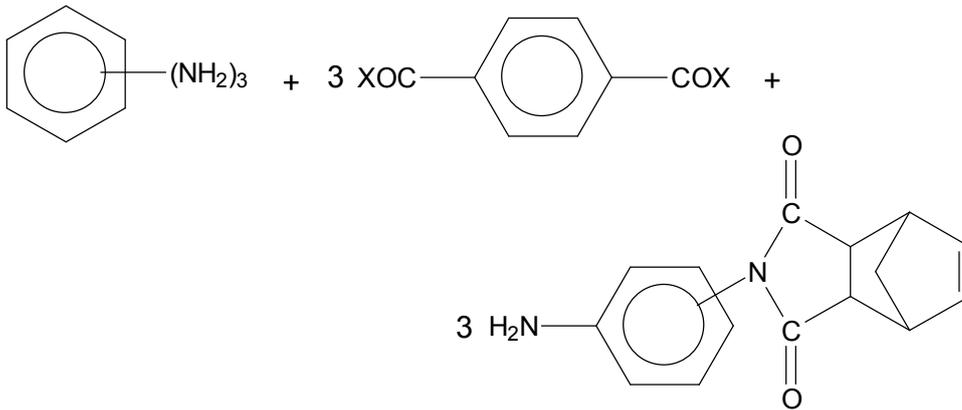


con Cl-Φ-Cl y fenol (para desactivar la polimerización) bajo una atmósfera inerte en el mismo disolvente que se utiliza con la poli(amida imida) u otro disolvente miscible con el de la poli(amida imida).

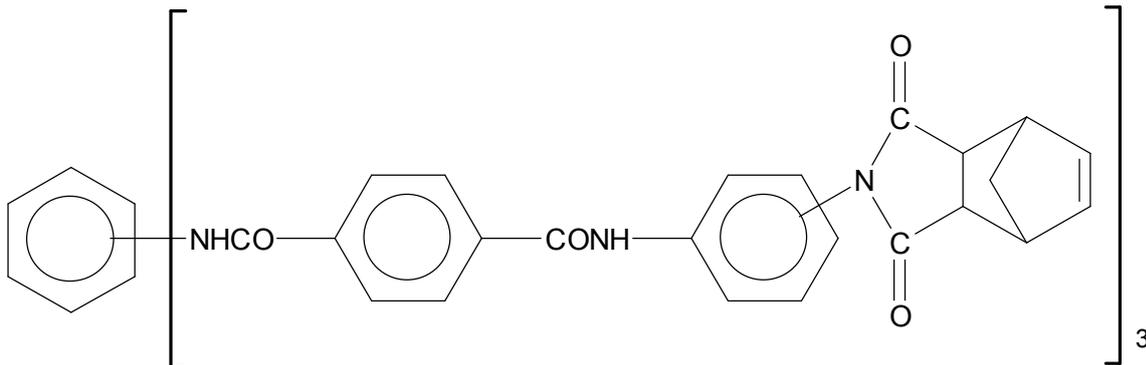
Las dos disoluciones se mezclan para formar la mezcla de material compuesto avanzado, que se puede preimpregnar o secar antes del curado a un material compuesto de amidaimida/éter avanzado.

5 6. Síntesis de una poliamida multidimensional.

El oligómero se prepara haciendo reaccionar

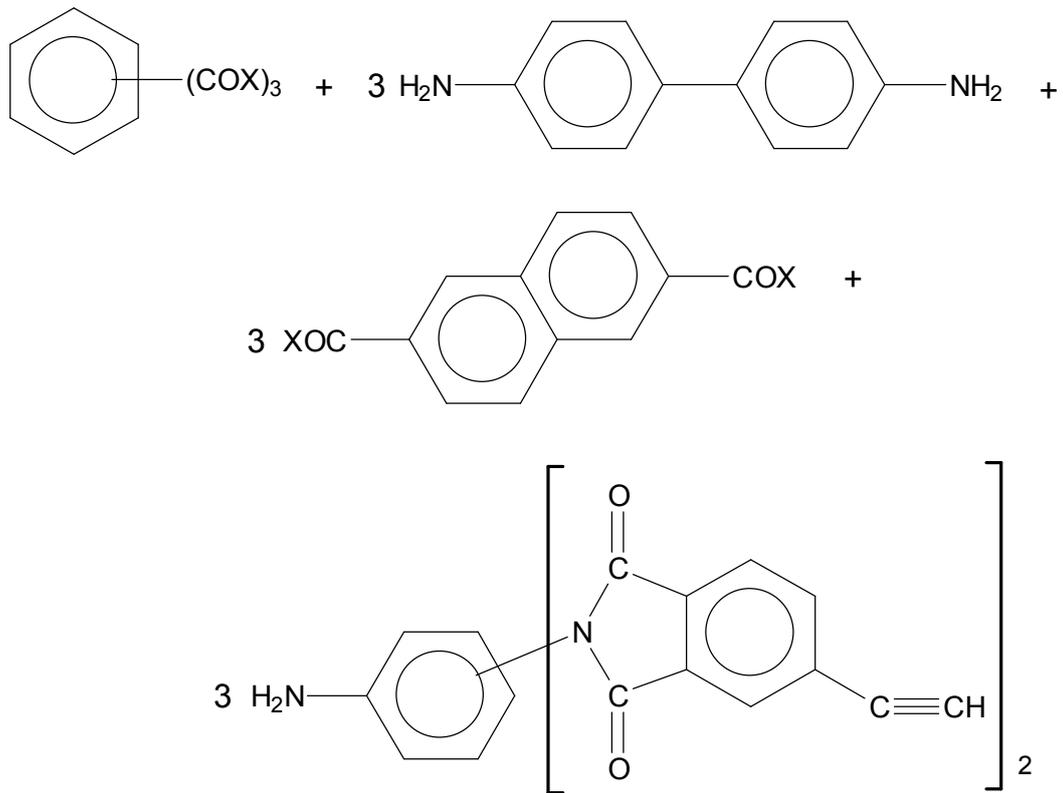


bajo una atmósfera inerte para producir:

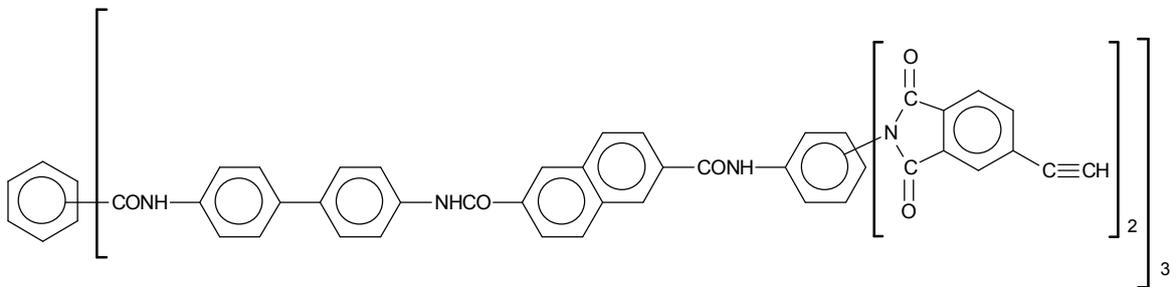


10

7. Síntesis de una poliamida difuncional multidimensional. El oligómero se prepara haciendo reaccionar:



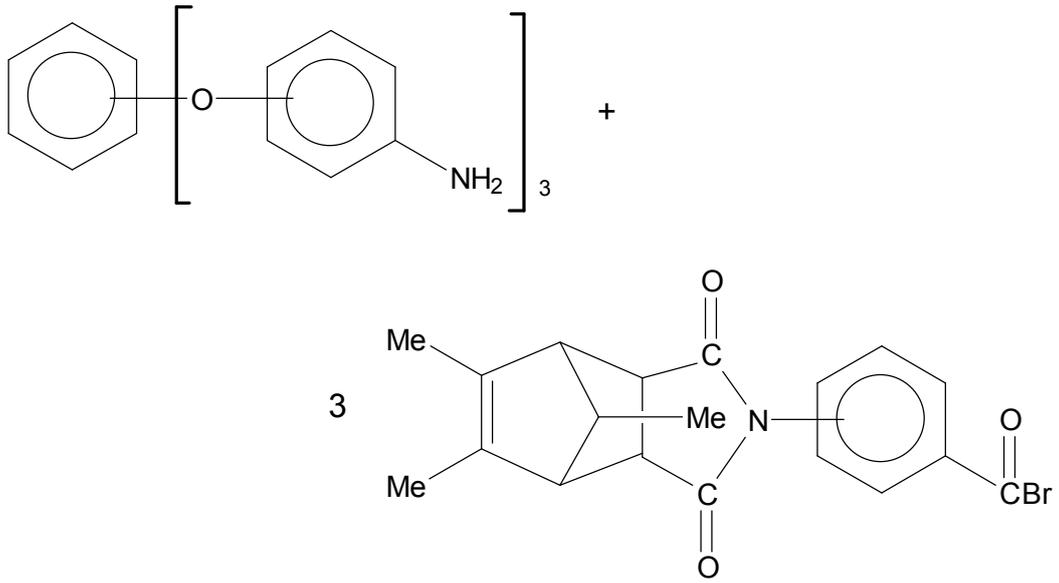
bajo una atmósfera inerte para producir:



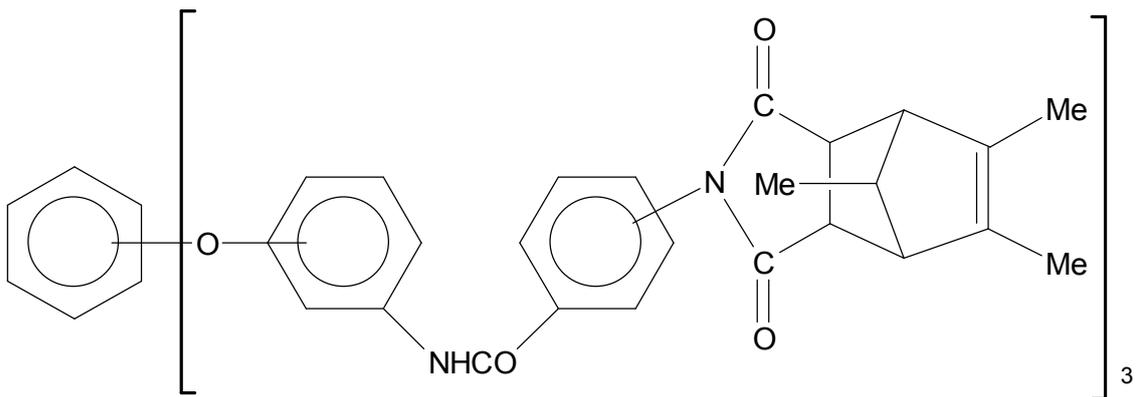
5 Reacciones secundarias competitivas entre las sustancias reaccionantes en el Ejemplo 7 obstaculizarán probablemente el rendimiento de este producto y harán difícil el aislamiento del producto. El rendimiento se puede mejorar mediante la adición de las sustancias reaccionantes en serie, pero las propiedades físicas de los oligómeros resultantes podrían verse perjudicadas.

8. Síntesis usando un núcleo de éteramina:

10 Otro oligómero multidimensional se prepara haciendo reaccionar:



bajo una atmósfera inerte para producir:



REIVINDICACIONES

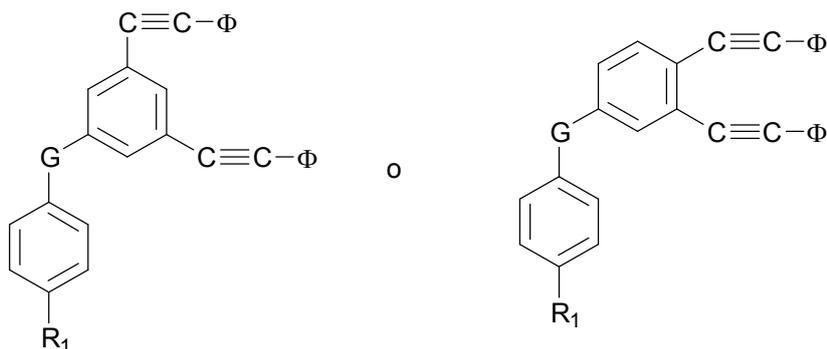
1. Una mezcla de material compuesto avanzado que comprende:

(i) un oligómero rematado con di-feniletinilo que tiene la fórmula:

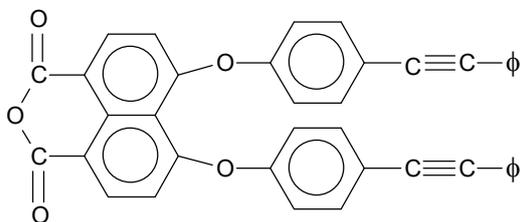


5 en donde

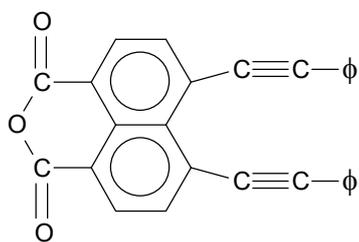
A es un oligómero seleccionado del grupo que consiste en imidasulfona, éter, étersulfona, amida, imida, éster, éstersulfona, éterimida, amidaimida, oxazol, oxazol sulfona, tiazol, tiazol sulfona, imidazol, e imidazol sulfona; y D es una unidad terminal de di-feniletinilo, formado mediante reacción de un oligómero A con un monómero de unidad terminal de di-feniletinilo que tiene la fórmula:



10 o



o

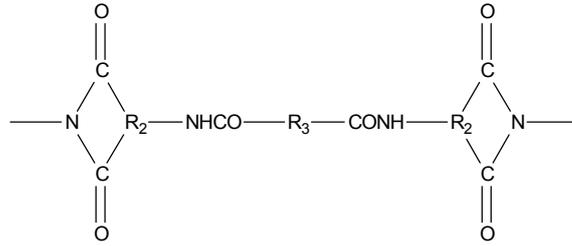


en donde

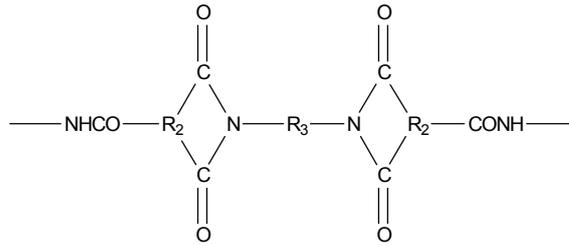
15 Φ = fenilo;
 G = -SO₂-, -S-, -O-, -CH₂-, -CO-, -SO-, C₃F₆, o NHCO; y
 R₁ = amina, hidroxilo, cloruro de ácido, o anhídrido, en donde R₁ es el punto de unión a A; y

(ii) al menos un polímero compatible de una familia química diferente a la del oligómero.

20 2. Una mezcla de material compuesto avanzado según la reivindicación 1 en donde A es una amidaimida, comprendiendo la amidaimida unidades repetitivas de la fórmula:



o

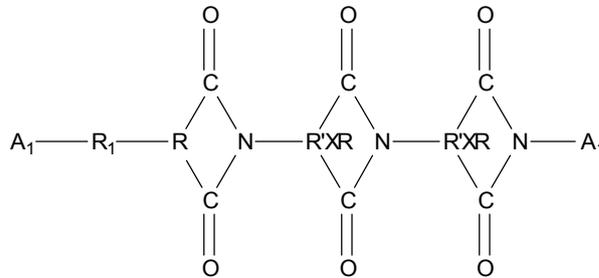


en donde

R₃ = un radical aromático, alifático o alicíclico; y
R₂ = un resto orgánico.

3. Una mezcla de material compuesto avanzado según la reivindicación 2, en donde R₂ es fenilo o naftilo.

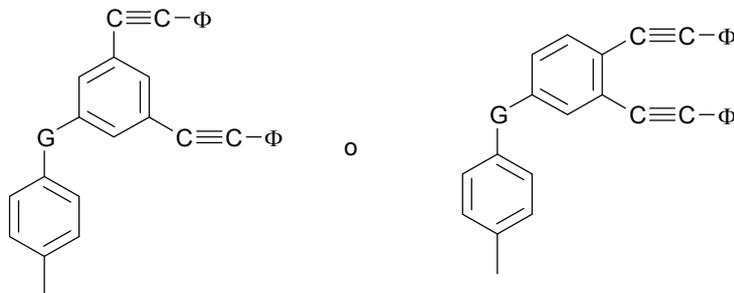
4. Una mezcla de material compuesto avanzado según la reivindicación 1 en donde A es una poli(éter imida) o poli(sulfona imida), y el oligómero tiene la fórmula:



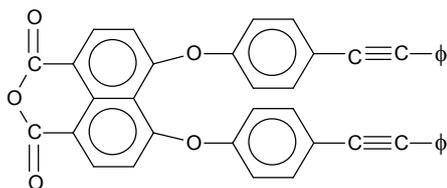
en donde

5 X = -O-, o -S-;

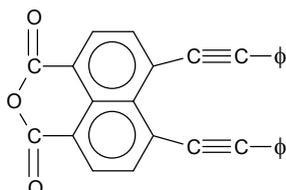
A₁ =



o se forma a partir de un monómero de unidad terminal que tiene la fórmula:



o



m = 1 a 4;

φ = fenilo;

R = un radical orgánico aromático de C₆-C₁₃ trivalente;

5 R₁ = amida, imida, o sulfona;

G = -SO₂-, -S-, -O-, -CH₂-, -CO-, -SO-, C₃F₆, o NHCO; y

R¹ = un radical orgánico aromático de C₆-C₃₀ divalente.

5. Una mezcla de material compuesto avanzado según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero se selecciona del grupo que consiste en imidasulfona; éter; étersulfona; amida; imida; éster; éstersulfona; éterimida; amidaimida; oxazol; oxazol sulfona; tiazol; tiazol sulfona; imidazol; e imidazol sulfona.

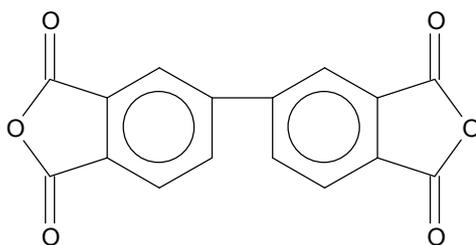
6. Una mezcla de material compuesto avanzado según la reivindicación 1, en donde A es un residuo de imida aromático o aromático/alifático que incluye al menos un segmento de la fórmula:



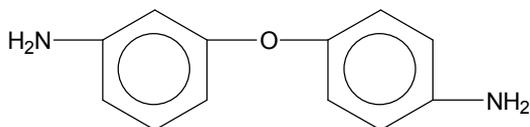
7. Una mezcla de material compuesto avanzado según la reivindicación 6, en donde A es una imida alterna preparada a partir de la condensación de un dianhídrido y una diamina.

8. Una mezcla de material compuesto avanzado según la reivindicación 6, en donde A es aromático.

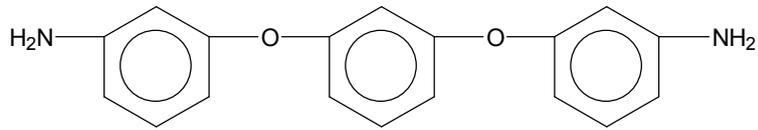
9. Una mezcla de material compuesto avanzado según la reivindicación 1, en donde A es una imida preparada por condensación de un monómero dianhídrido y un monómero diamínico, dicho dianhídrido es:



20 y dicha diamina es



o



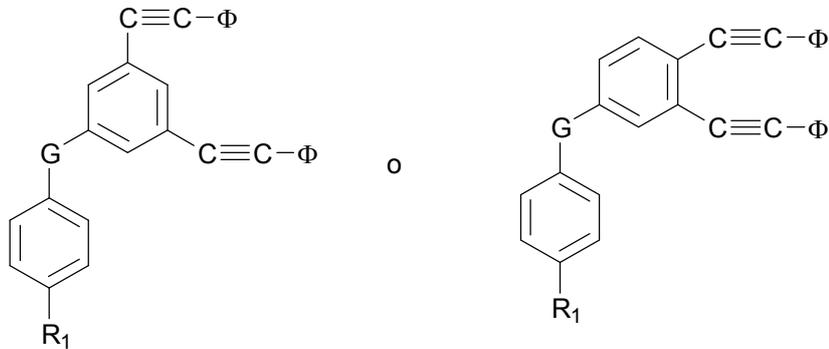
o una mezcla de ellas.

10. Un oligómero que tiene unidades terminales de di-feniletinilo que comprende la fórmula:

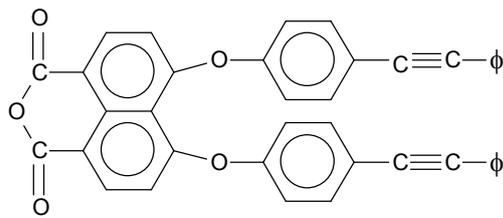


en donde

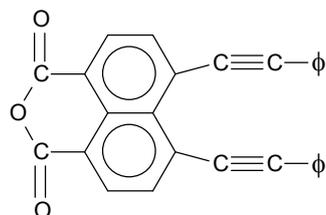
- 5 A es un oligómero seleccionado del grupo que consiste en imidasulfona, éter, étersulfona, amida, imida, éster, éstersulfona, éterimida, amidaimida, oxazol, oxazol sulfona, tiazol, tiazol sulfona, imidazol, e imidazol sulfona; y D es una unidad terminal de di-feniletinilo, formado por reacción de un oligómero A con un monómero de unidad terminal de di-feniletinilo que tiene la fórmula:



10 o



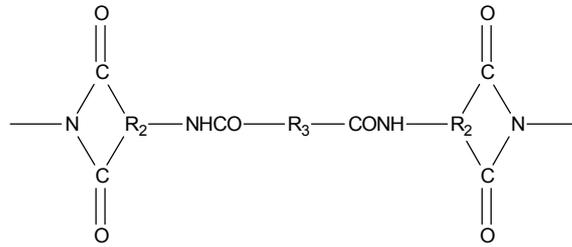
o



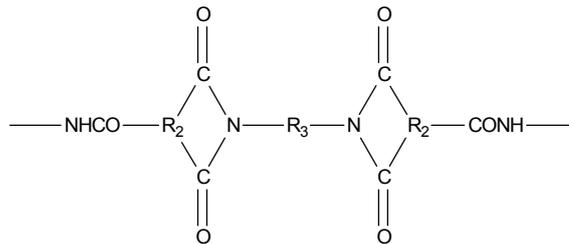
en donde

- 15 ϕ = fenilo;
 G = $-\text{SO}_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}-$, C_3F_6 , o NHCO ; y
 R_1 = amina, hidroxilo, cloruro de ácido, o anhídrido, en donde R_1 es el punto de unión a A.

11. Un oligómero que tiene unidades terminales de di-feniletinilo según la reivindicación 10, en donde A es una amidaimida, comprendiendo la amidaimida unidades repetitivas de la fórmula



o



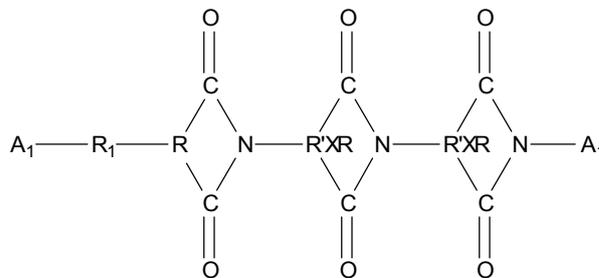
5

en donde

R₃ = un radical aromático, alifático o alicíclico; y
R₂ = un resto orgánico.

12. Un oligómero que tiene unidades terminales de di-feniletinilo según la reivindicación 11, en donde R₂ es fenilo o naftilo.

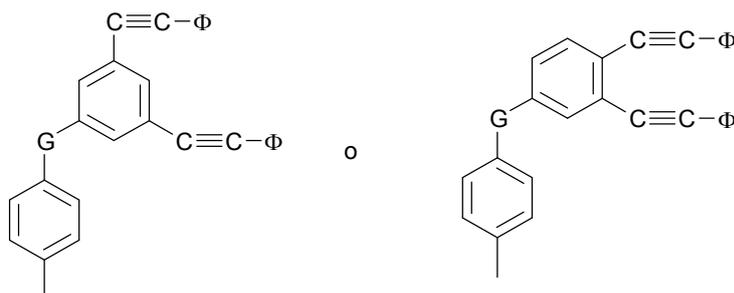
13. Un oligómero que tiene unidades terminales de di-feniletinilo según la reivindicación 10, en donde A es poli(éter imida) o poli(sulfona imida), y el oligómero tiene la fórmula:



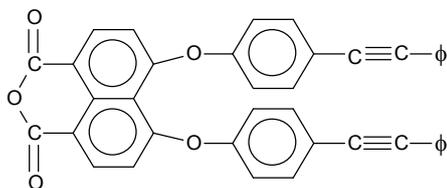
10 en donde

X = -O-, o -S-;

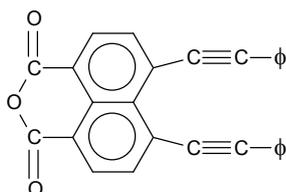
A₁ =



o se forma a partir de un monómero de unidad terminal que tiene la fórmula:



o



$m = 1 \text{ ó } 2$;

Φ = fenilo;

5 R = un radical orgánico aromático de C_6 - C_{13} trivalente;

R_1 = amida, imida, o sulfona;

G = $-SO_2$ -, $-S$ -, $-O$ -, $-CH_2$ -, $-CO$ -, $-SO$ -, C_3F_6 , o $NHCO$; y

R^1 = un radical orgánico aromático de C_6 - C_{30} divalente.

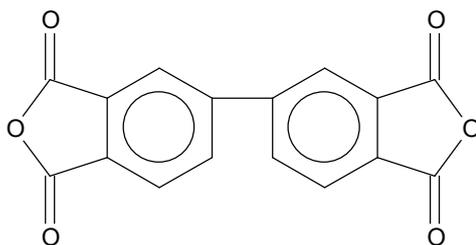
10 14. Un oligómero que tiene unidades terminales de di-feniletinilo según la reivindicación 10, en donde A es un residuo de imida aromático o aromático/alifático que incluye al menos un segmento de la fórmula:



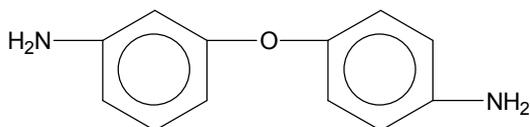
15 15. Un oligómero que tiene unidades terminales de di-feniletinilo según la reivindicación 14, en donde A es una imida alterna preparada a partir de la condensación de un dianhídrido y una diamina.

15 16. Un oligómero que tiene unidades terminales de di-feniletinilo según la reivindicación 15, en donde A es aromática.

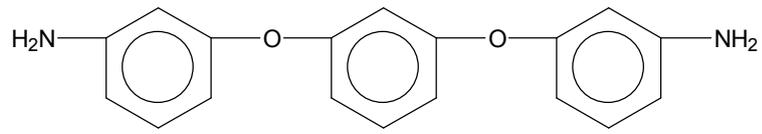
17. Un oligómero que tiene unidades terminales de di-feniletinilo según la reivindicación 10, en donde A es una imida preparada por condensación de un monómero dianhídrido y un monómero diamínico, dicho dianhídrido es:



y dicha diamina es



20 o



o una mezcla de ellas.