

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 639**

51 Int. Cl.:

C08L 83/02 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
C07F 7/00 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01)
B01D 69/14 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
B01D 61/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2010 E 10757607 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2483354**

54 Título: **Procedimiento para separar mezclas de sustancias mediante películas de polímeros de varias fases**

30 Prioridad:

01.10.2009 EP 09171969

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

03.01.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**LANGE, ARNO;
HÄHNLE, HANS-JOACHIM;
SPANGE, STEFAN;
STAUDT, CLAUDIA y
BISKUPSKI, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 436 639 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

Procedimiento para separar mezclas de sustancias mediante películas de polímeros de varias fases

La presente invención hace referencia a un procedimiento para separar mezclas de sustancias mediante una película de polímeros no porosa que presenta

5 (a) al menos una fase inorgánica o metal-orgánica y

(b) al menos una fase orgánica del polímero

10 donde la película de polímeros puede obtenerse mediante la polimerización de al menos un monómero que presenta al menos un primer segmento polimerizable del monómero A1 que contiene al menos un metal o un semimetal M, y al menos un segundo segmento orgánico polimerizable del monómero A2 que se encuentra unido al segmento polimerizable del monómero A1 mediante un enlace químico covalente, bajo condiciones de polimerización, bajo las cuales tanto el segmento polimerizable del monómero A1 como también el segmento orgánico polimerizable del monómero A2 polimerizan al romperse el enlace químico covalente entre A1 y A2.

La presente invención hace referencia también a la utilización de la película de polímeros mencionada anteriormente para permeación, separación de gas o pervaporación.

15 Las láminas de materiales compuestos ya son conocidas. Por ejemplo, en la solicitud de patente no publicada EP 09164339.5 se describe la fabricación de materiales porosos de láminas en base a polimerizados dobles. Los materiales compuestos porosos obtenidos se utilizan como separadores en celdas electroquímicas.

20 Las películas de polímeros híbridas como membranas para la separación de mezclas de gas o para pervaporación se conocen, por ejemplo, por la solicitud WO 03/072232. En estas membranas, se considera una desventaja el hecho de que primero debe producirse un portador polimérico que posteriormente debe ser provisto de un material de relleno inorgánico. Este procedimiento es costoso e implica el riesgo de que se produzcan inhomogeneidades no deseadas. Es inherente al procedimiento el hecho de que al menos una fase no sea continua, por lo general la fase inorgánica, donde las estructuras de los dominios se encuentran por lo general por encima de 50 nm.

25 De este modo, es objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para separar mezclas de sustancias, el cual en la separación de la sustancia, mediante permeación, proporcione buenas propiedades de separación, en particular brindando una selectividad elevada y una buen poder de separación. El procedimiento debe poder emplearse para la separación de gas y para la pervaporación. En comparación con las películas de polímeros o membranas conocidas, el procedimiento debe presentar propiedades de separación mejoradas, buenas propiedades mecánicas, así como una estabilidad y/o elasticidad elevada, buenas propiedades a largo plazo, una amplia aplicabilidad en diferentes procedimientos de separación y en particular una selectividad mejorada durante la separación de gas y/o la pervaporación.

30 Éste y otros objetos se lograrán a través del procedimiento conforme a la invención.

A este respecto, la presente invención hace referencia a un procedimiento para separar mezclas de sustancias mediante una película de polímeros no porosa que presenta

35 (a) al menos una fase inorgánica o metal-orgánica y

(b) al menos una fase orgánica del polímero

40 donde la película de polímeros puede obtenerse mediante la polimerización de al menos un monómero que presenta al menos un primer segmento polimerizable del monómero A1 que contiene al menos un metal o un semimetal M, y al menos un segundo segmento orgánico polimerizable del monómero A2 que se encuentra unido al segmento polimerizable del monómero A1 mediante un enlace químico covalente, bajo condiciones de polimerización, bajo las cuales tanto el segmento polimerizable del monómero A1 como también el segmento orgánico polimerizable del monómero A2 polimerizan al romperse el enlace químico covalente entre A1 y A2.

A continuación, así como en las reivindicaciones, se describen formas de ejecución preferentes. Las combinaciones de formas de ejecución preferentes no exceden el marco de la presente invención.

45 Como película de polímeros no porosa se entiende una película de polímeros que presenta una porosidad (fracción de volumen de los poros en el volumen total) menor a 0,10, en especial menor a 0,05, de forma especialmente

preferente menor a 0,02, y de forma completamente preferente menor a 0,005. Dentro del marco de la presente invención la porosidad es determinada a través de la medición de intrusión con mercurio conforme a DIN 66133.

5 De acuerdo con ello, una película de polímeros no porosa consiste en una película de polímeros esencialmente libre de poros que a lo sumo puede presentar defectos que producen una porosidad muy reducida e irrelevante. En ningún caso las películas de polímeros utilizadas conforme a la invención presentan una así llamada porosidad de células abiertas (poros unidos unos a otros).

10 Una película de polímeros no porosa de esta clase debe diferenciarse estrictamente de una película de polímeros porosa, como se conoce por ejemplo a través de la solicitud de patente no publicada EP 09164339.5. En esta última solicitud se describe una película de polímeros no porosa que es convertida en una película de polímeros porosa mediante un tratamiento específico, donde la fase orgánica del polímero A2 es separada al menos de forma parcial y es convertida en poros.

15 Una película de polímeros es una estructura autoportante que se extiende en dos dimensiones, que está compuesta por material polimérico con un grosor máximo de 1000 micrómetros, en especial como máximo de 500 micrómetros, de forma preferente como máximo de 300 micrómetros. El grosor de las películas de polímeros autoportantes asciende como mínimo a 10 micrómetros, en especial como mínimo a 50 micrómetros. Como material polimérico se entiende un material inorgánico, en particular oxidico, orgánico o una mezcla de material inorgánico/orgánico (material compuesto).

Como mezclas de sustancias se entienden mezclas de al menos dos sustancias gaseosas, así como mezclas de al menos dos sustancias líquidas.

20 Las películas de polímeros de la presente invención, de forma ventajosa, se utilizan como membranas o en membranas. La película de polímeros puede ser una membrana en sí misma (utilización como membrana) o formar parte de una membrana de varias capas (utilización en membranas). Las estructuras de membranas de varias capas son conocidas por el experto. El experto selecciona en particular estructuras de membranas adecuadas en función de la clase de separación que va a realizarse. Las presentes películas de polímeros se utilizan como una capa selectivamente permeable de la membrana (o como membrana), es decir para la separación de sustancias mediante permeación, donde las películas de polímeros son permeables de diferente modo con respecto a las sustancias a ser separadas.

30 La polimerización doble consiste en la polimerización de al menos un monómero que presenta al menos un primer segmento polimerizable del monómero A1, y al menos un segundo segmento orgánico polimerizable del monómero A2, que se encuentra unido al segmento polimerizable del monómero A1 mediante un enlace químico covalente, bajo condiciones de polimerización, bajo las cuales tanto el segmento polimerizable del monómero A1 como también el segmento orgánico polimerizable del monómero A2, polimerizan al romperse el enlace químico covalente entre A1 y A2.

35 El término segmento del monómero hace referencia a una o a varias áreas del monómero. En particular, un segmento del monómero comprende uno o varios grupos funcionales del monómero, de manera que el término segmento o área debe comprenderse de modo funcional y no se refiere absolutamente a un área delimitada espacialmente dentro del monómero.

40 Las películas de polímeros utilizadas en el procedimiento conforme a la invención para separar mezclas de sustancias pueden obtenerse mediante polimerización doble. Dentro del marco del procedimiento conforme a la invención, la polimerización produce un material compuesto en forma de una película de polímeros, donde el material compuesto presenta al menos una fase inorgánica o metal-orgánica A1* y al menos una fase orgánica del polímero A2*.

El término "fase inorgánica" hace referencia a una fase inorgánica, en particular oxidica, donde el término "fase metal-orgánica" indica la presencia de grupos orgánicos que se encuentran unidos a un metal o a un semimetal.

45 Las condiciones de polimerización de una polimerización doble se seleccionan de manera que durante la polimerización del monómero los segmentos del monómero A1 y A2 polimerizan de forma sincrónica, donde el primer segmento del polímero A1 forma un material polimérico oxidico que contiene el metal o el semimetal y, al mismo tiempo, el segundo segmento del monómero forma un polímero orgánico (fase del polímero A2*) que se constituye a partir de los segundos segmentos del monómero. El término "sincrónico" no significa estrictamente que la polimerización del primer y del segundo segmento se desarrolla con la misma velocidad. Más bien, como "sincrónico" se entiende que las polimerizaciones del primer y del segundo segmento del monómero se encuentran acopladas de forma cinética y se inician, así como se desarrollan, al mismo tiempo, a través de las mismas condiciones de polimerización, por lo general bajo condiciones de polimerización catiónicas.

5 Bajo las condiciones de polimerización, en una primera fase inorgánica o metal-orgánica, se produce una separación parcial o completa de las fases (es decir la fase de óxido (semi)metálica A1*), y una segunda fase que se forma a partir de los polímeros orgánicos constituidos desde los segundos segmentos del monómero (segundo material polimérico, fase del polímero A2*). De este modo, a partir de la fase de óxido (semi)metálica A1* y la fase del polímero A2* se obtiene un material compuesto.

10 Debido a la polimerización sincrónica se produce la formación de áreas muy reducidas de la fase desde la fase A1* inorgánica o metal-orgánica y la fase del polímero A2*, cuyas dimensiones por lo general se encuentran dentro del rango de pocos nanómetros, donde los dominios de la fase, de la fase A1* y de la fase del polímero A2*, presentan, preferentemente, una disposición co-continua. Las distancias entre los límites contiguos de las fases, o las distancias entre los dominios de fases idénticas contiguas son muy reducidas, y ascienden de media como máximo a 10 mn, con frecuencia como máximo a 5 mn, en particular como máximo a 2 mn y especialmente como máximo a 1 mn. No se produce una separación macroscópicamente visible en dominios discontinuos de la respectiva fase.

15 Los grupos de hidrocarburos que se encuentran contenidos en la fase A1* inorgánica o metal-orgánica que se encuentran unidos a los átomos de (semi) metal M resultan debido a que durante la polimerización se utilizan al menos parcialmente monómeros dobles de la clase antes mencionada, los cuales portan al menos un grupo de hidrocarburos que se encuentran unidos al átomo de (semi) metal M del monómero doble mediante un átomo de carbono.

20 La polimerización doble en principio es conocida y fue descrita por primera vez por S. Spange y otros, Angew. Chem. Int. Ed., 46 (2007) 628-632, mediante la polimerización catiónica de tetrafurfuriloxisilano para formar alcohol de poli furfurilo y dióxido de silicio, así como mediante la polimerización catiónica de difurfurilo oxi dimetil silano para formar alcohol de poli furfurilo y poli dimetil oxisilano. En la solicitud WO 2009/083083 se describe además una polimerización doble de 2,2'-espiro[4H-1,3,2-benzodioxasilin] igualmente sustituida (a continuación denominada como SPISI). Con respecto a esto se hará referencia a la descripción presente en la solicitud WO 2009/083083.

25 Para el procedimiento conforme a la invención se consideran monómeros preferentes aquellos en donde el segmento del monómero A1 contiene al menos un metal o un semimetal, seleccionado entre los metales y semimetales del tercer grupo principal (grupo 3 según IUPAC), en particular B o Al, metales y semimetales del cuarto grupo principal de la tabla periódica de los elementos (grupo 14 según IUPAC), en particular Si, Ge, Sn o Pb, semimetales del quinto grupo principal de la tabla periódica de los elementos (grupo 15 según IUPAC), en particular As, Sb y Bi, metales del cuarto grupo secundario de la tabla periódica de los elementos, en particular Ti, Zr y Hf, y metales del quinto grupo secundario de la tabla periódica de los elementos, en particular V. De forma preferente, el metal o semimetal M del segmento del monómero A1 se selecciona de B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, As, Sb, Bi y de sus mezclas.

35 Para el procedimiento conforme a la invención se consideran preferentes especialmente aquellos monómeros en donde el segmento del monómero A1 contiene un metal o semimetal M que es seleccionado entre los metales y semimetales del cuarto grupo principal de la tabla periódica de los elementos, en particular Si, Ge, Sn o Pb y metales del cuarto grupo secundario de la tabla periódica de los elementos, en particular Ti, Zr y Hf, y boro.

Para el procedimiento conforme a la invención se consideran preferentes especialmente aquellos monómeros en donde el segmento del monómero A1 contiene un metal o semimetal M que es seleccionado entre Si, B y Ti.

40 Dentro del marco del procedimiento conforme a la invención se consideran completamente preferentes aquellos monómeros, en donde al menos una parte o la cantidad total de los monómeros contiene el segmento del monómero A1 exclusivamente de silicio. En una forma de ejecución especialmente preferente al menos 90 % molar y en especial la cantidad total de los metales o semimetales M contenidos en los monómeros dobles consiste en silicio.

45 En otra forma de ejecución igualmente preferente, al menos 90 % molar y en especial la cantidad total de los metales o semimetales M contenidos en los monómeros dobles se seleccionan combinando silicio con al menos otro átomo de (semi)metal, en particular boro o titanio. La proporción molar del silicio con respecto al otro semi(metal) se encuentra preferentemente dentro del rango de 10:1 a 1:10 y especialmente dentro del rango de 1:5 a 5:1.

50 De manera ventajosa, las películas de polímeros utilizadas conforme a la invención pueden obtenerse mediante la polimerización de un primer monómero M1 y al menos otro monómero M2, es decir que la polimerización doble consiste preferentemente en una copolimerización doble. La copolimerización doble se describe en la solicitud internacional PCT/EP2010/054404.

Dentro del marco de la copolimerización preferente, los monómeros a polimerizarse comprenden un primer monómero M1 y al menos un segundo monómero M2, que se diferencia del monómero M1 al menos en uno de los segmentos del monómero A1 ó A2 (forma de ejecución 1), o donde los monómeros a polimerizarse, junto con al menos un monómero a polimerizarse M1, comprenden al menos otro monómero diferente de éste sin segmento del

monómero A1 que es copolimerizable con el segmento del monómero A2 (forma de ejecución 2). A continuación se indican monómeros adecuados.

5 Conforme a la forma de ejecución 1 especialmente preferente, los monómeros a polimerizarse comprenden un primer monómero M1 y al menos un segundo monómero M2 que se diferencia del monómero M1 al menos en uno de los segmentos del monómero A1 o A2.

Conforme a una variante preferente de la forma de ejecución 1, los monómeros M1 y M2 se diferencian en cuanto a la forma del segmento del monómero A1.

10 Una diferencia de esta clase puede residir en el tipo de metal o de semimetal en el segmento del monómero A1: Por ejemplo, se pueden copolimerizar monómeros dobles unos con otros, en los cuales un monómero (monómero M1) contiene silicio como semimetal y el segundo monómero M2 contiene un metal o semimetal seleccionado de un metal o semimetal diferente al silicio, por ejemplo boro o un metal del cuarto grupo secundario de la tabla periódica de los elementos, como Ti, Zr o Hf, en particular Ti.

15 Una diferencia de esta clase puede consistir también en el tipo de ligando o ligandos del metal, así como del semimetal M en los monómeros dobles que no se encuentran involucrados en la polimerización de la fase orgánica. Por ejemplo, si el metal o el semimetal M, en especial silicio, en el segmento del monómero A1 del monómero M2, bajo condiciones de polimerización, presenta ligandos inorgánicos u orgánicos inertes que no pueden disociarse bajo condiciones de polimerización, por ejemplo radicales de hidrocarburos inertes unidos mediante carbono o nitrógeno, como alquilo, cicloalquilo o eventualmente fenilo sustituido, entonces esos radicales inertes pasan a formar parte de la fase inorgánica o metalorgánica. En el caso de la copolimerización de un monómero M2 de esta clase con un monómero M1 que no porta ligandos de esa clase en el átomo de (semi)metal del segmento del monómero A1, sino más bien exclusivamente ligandos que forman la unidad polimerizable A2 y que preferentemente se encuentran unidos mediante oxígeno, se produce por lo general una fase mixta inorgánica o una mezcla de dos fases inorgánicas o metal-orgánicas con componentes habitualmente oxídicos (o nitrídicos o sulfídicos) que resultan a partir del monómero M1, así como componentes oxídicos, sulfídicos, nitrídicos o metal-orgánicos que resultan a partir del monómero M2.

20 Por ejemplo, si el átomo de (semi)metal en el monómero M1 consiste en silicio, boro o titanio, donde éste presenta exclusivamente grupos A2 unidos mediante oxígeno, y el átomo de (semi)metal en el monómero M2 consiste en silicio, donde junto con los grupos A2 que preferentemente se encuentran unidos mediante oxígeno, porta también ligandos inertes unidos mediante carbono, entonces en la polimerización, junto con dióxido de silicio o dióxido de titanio, se forma también poli siloxano o un dióxido de silicio o dióxido de titanio modificado con unidades de siloxano.

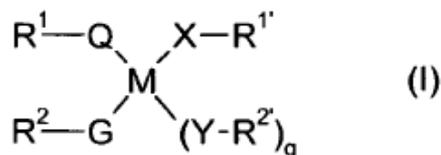
35 Conforme a una variante especialmente preferente de la forma de ejecución 1, los monómeros M1 y M2 se diferencian en cuanto a la forma del segmento del monómero A2. De este modo se obtienen materiales compuestos que se encuentran modificados con respecto a la fase orgánica del polímero. Por ejemplo, si los monómeros M1 y M2, respectivamente, presentan segmentos del monómero A21, así como A22, que pueden copolimerizar el uno con el otro, entonces durante la copolimerización doble se forma un copolímero constituido a partir de una fase orgánica del polímero A21*/A22*. Si los segmentos de los monómeros A21 y A22 no pueden copolimerizar el uno con el otro, durante la copolimerización doble en la fase orgánica del polímero se forma una mezcla (mixture) de polímeros a partir de dos polímeros diferentes el uno del otro que se encuentran mezclados de forma íntima, donde uno de los polímeros se constituye esencialmente en base a la fase orgánica del polímero A21* y el otro polímeros esencialmente en base a la fase orgánica del polímero A22*.

En la forma de ejecución 1, la proporción molar del monómero M1 con respecto a por lo menos otro monómero M2, por lo general, se encuentra dentro del rango de 5:95 a 95:5, preferentemente dentro del rango de 10:90 a 90:10, en particular dentro del rango de 15:85 a 85:15 y especialmente dentro del rango de 20:80 a 80:20.

45 De acuerdo con la forma de ejecución 2 conforme a la invención, los monómeros a polimerizarse, junto con al menos un monómero M1, comprenden al menos otro monómero M' (comonómero M') distinto del monómero M1, es decir un monómero convencional sin segmento del monómero A1 que puede copolimerizar con el segmento del monómero A2. De esta manera, durante la copolimerización doble se forma un copolímero constituido a partir de la fase orgánica del polímero A2* que comprende el comonómero M' en forma convertida. Un monómero de esta clase, a modo de ejemplo, puede consistir en formaldehído o en un precursor de formaldehído como paraformaldehído o trioxano, en particular cuando el segmento del monómero A2 es eventualmente una unidad bencilo, furfurilo o tienilmetilo sustituida.

A continuación se explican en detalle monómeros preferentes M1, así como M2.

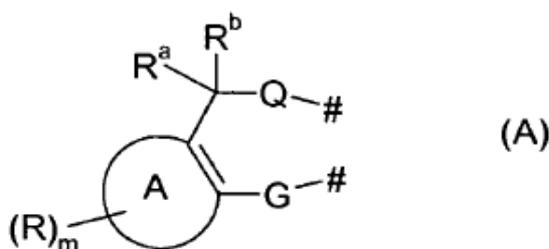
Los monómeros preferentes pueden describirse a través de la fórmula general 1:



en donde

M es un metal o semimetal, preferentemente un metal o semimetal del tercer o del cuarto grupo principal, o del cuarto o quinto grupo secundario de la tabla periódica de los elementos, en particular B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, As, Sb o Bi, de forma especialmente preferente Si, Ti, Zr o Sn, de forma completamente preferente Si o Ti y especialmente Si;

R^1 , R^2 pueden ser iguales o diferentes y consisten en un radical $Ar-C(R^a, R^b)$, en donde Ar consiste en un anillo aromático o heteroaromático que eventualmente presenta 1 ó 2 sustituyentes seleccionados entre halógeno, CN, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alcoxi y fenilo, y R^a , R^b , independientemente el uno del otro, consisten en hidrógeno o metilo o, de forma conjunta, designan un átomo de oxígeno y en particular ambos consisten en hidrógeno, o los radicales R^1Q y R^2G consisten en un radical de la fórmula A,



en donde A consiste en un anillo aromático o heteroaromático condensado en el enlace doble, m es 0, 1 ó 2, R puede ser igual o diferente y es seleccionado entre halógeno, CN, C₁-C₆-alquilo,

C₁-C₆- alcoxi y fenilo, y R^a , R^b poseen las designaciones indicadas anteriormente;

G es O, S o NH y en particular O;

Q es O, S o NH y en particular O;

q, de acuerdo con la valencia de M, es 0, 1 ó 2 y en particular 1,

X, Y pueden ser iguales o diferentes y consisten en O, S, NH o en un enlace químico y en particular designan oxígeno o un enlace químico;

R^1 , R^2 pueden ser iguales o diferentes y consisten en C₁-C₆-alquilo, C₃-C₆-cicloalquilo, arilo o en un radical $Ar'-C(R^a, R^b)$, en donde Ar' posee las designaciones indicadas para Ar, y R^a , R^b presentan las designaciones indicadas para R^a , R^b y en particular consisten en hidrógeno, o R^1 , R^2 , junto con X e Y, consisten en un radical de la fórmula A, de la manera definida anteriormente, y

espacio de variable para los elementos estructurales correspondientes conforme a la fórmula (I).

En los monómeros de la fórmula I las partes de la molécula correspondientes a los radicales R^1Q y R^2Q forman un segmento del monómero A2 polimerizable. Cuando X e Y son distintos a un enlace químico, y R^1X y R^2 no consisten en radicales inertes como C₁-C₆-alquilo, C₃-C₆-cicloalquilo o arilo, los radicales R^1X y R^2Y forman igualmente un segmento del monómero A2 polimerizable. El átomo de metal, eventualmente junto con los grupos Q e Y, por el contrario, forma el componente principal del segmento del monómero A1.

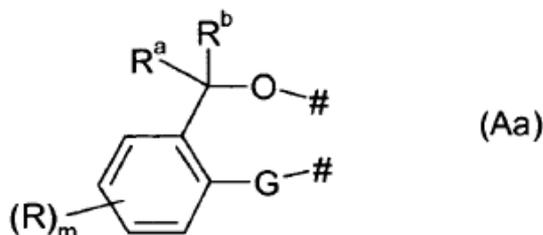
Dentro del sentido de la presente invención, un radical aromático se entiende como un radical de hidrocarburo aromático carbocíclico, como fenilo o naftilo.

5 Dentro del sentido de la presente invención, un radical heteroaromático se entiende como un radical aromático heterocíclico que por lo general presenta 5 ó 6 miembros del anillo, donde uno de los miembros del anillo es un heteroátomo seleccionado entre nitrógeno, oxígeno y azufre, y eventualmente 1 ó 2 miembros del anillo pueden consistir en átomos de nitrógeno y el resto de los miembros del anillo son de carbono. Como ejemplos de radicales heteroaromáticos pueden mencionarse el furilo, tienilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, piridilo o tiazolilo.

Como un radical o un anillo aromático condensando, dentro del sentido de la presente invención, se entiende un radical de hidrocarburo bivalente aromático carbocíclico, como o-fenilos (benzo) o 1,2 naftileno (nafto).

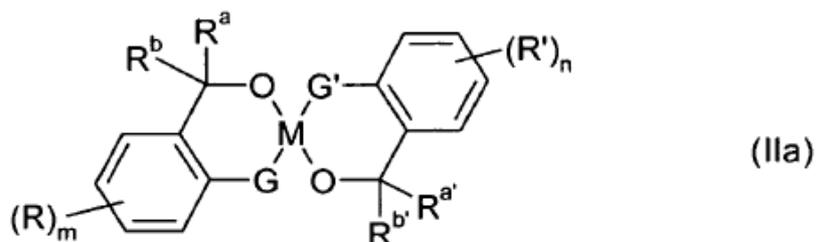
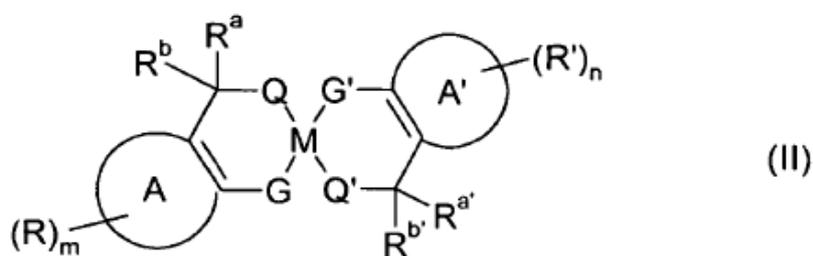
10 Dentro del sentido de la presente invención, como un radical o un anillo heteroaromático condensado se entiende un radical aromático heterocíclico definido del modo antes indicado, en donde dos átomos de carbono contiguos forman el enlace doble representado en la fórmula A, así como en las fórmulas II y III.

De acuerdo con una primera forma de ejecución preferente de los monómeros de la fórmula I, los grupos R^1Q y R^2G consisten de forma conjunta en un radical de la fórmula A, del modo anteriormente definido, en particular en un radical de la fórmula Aa:



en donde #, m, R, R^a y R^b presentan los significados mencionados anteriormente. En las fórmulas A y Aa, la variable m es en particular 0. Siempre que m sea 1 ó 2, R designa en particular un grupo metilo o metoxi. En las fórmulas A y Aa, R^a y R^b consisten en hidrógeno. En la fórmula A Q es en particular oxígeno. En las fórmulas A y Aa, G es en particular oxígeno o NH, en particular oxígeno.

20 Entre los monómeros de la primera forma de ejecución se consideran especialmente preferentes aquellos monómeros de la fórmula I, en donde $q = 1$ y en donde los grupos $X-R^1$ y $Y-R^2$, de forma conjunta, consisten en un radical de la fórmula A, en particular en un radical de la fórmula Aa. Los monómeros de esta clase pueden describirse a través de las siguientes fórmulas II, así como IIa:



En la fórmula II las variables poseen los siguientes significados:

M es un metal o semimetal, preferentemente un metal o un semimetal del tercer o del cuarto grupo principal o del cuarto o quinto grupo secundario de la tabla periódica de los elementos, en particular B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, As, Sb o Bi, de forma especialmente preferente Si, Ti, Zr o Sn, especialmente Si;

5 A y A', independientemente el uno del otro, consisten en un anillo aromático o heteroaromático condensado en el enlace doble;

m y n, independientemente el uno del otro, significan 0, 1 ó 2; en particular 0;

G, G', independientemente el uno del otro, significan O, S o NH, en particular O o NH y especialmente O;

Q, Q', independientemente el uno del otro, significan O, S o NH, en particular O;

10 R, R', independientemente el uno del otro, son seleccionados entre halógeno, CN, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alcoxi y fenilo y significan en particular metilo o metoxi;

R^a, R^b, R^{a'}, R^{b'} son seleccionados de forma independiente el uno del otro entre hidrógeno y metilo, o R^a y R^b y/o R^{a'} y R^{b'}, respectivamente de forma conjunta, designan un átomo de oxígeno; en particular R^a, R^b, R^{a'}, R^{b'} consisten respectivamente en hidrógeno.

En la fórmula IIa las variables poseen los siguientes significados:

15 M es un metal o semimetal, preferentemente un metal o un semimetal del tercer o del cuarto grupo principal, o del cuarto o quinto grupo secundario de la tabla periódica de los elementos, en particular B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, As, Sb o Bi, de forma especialmente preferente Si, Ti, Zr o Sn, especialmente Si;

M, n, independientemente el uno del otro, significan 0, 1 ó 2; en particular 0;

G, G', independientemente el uno del otro, significan O, S o NH, en particular O o NH y especialmente O;

20 R, R', independientemente el uno del otro, son seleccionados entre halógeno, CN, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alcoxi y fenilo y significan en particular metilo o metoxi;

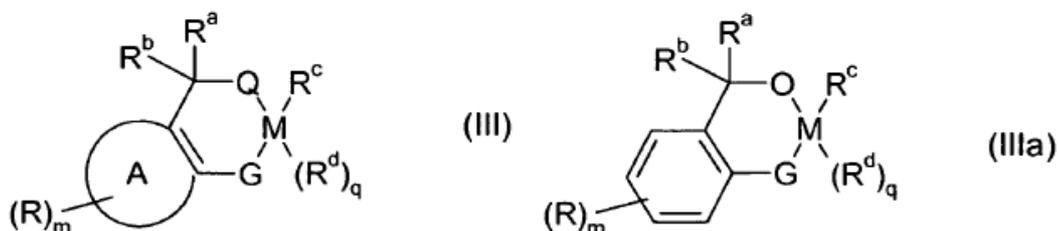
R^a, R^b, R^{a'}, R^{b'} son seleccionados de forma independiente el uno del otro entre hidrógeno y metilo, o R^a y R^b y/o R^{a'} y R^{b'}, respectivamente de forma conjunta, designan un átomo de oxígeno; en particular R^a, R^b, R^{a'}, R^{b'} consisten respectivamente en hidrógeno.

25 Una forma de ejecución especialmente preferente es el caso de 2,2'-espiro[4H-1,3,2-benzodioxasilin] (compuesto de la fórmula IIa con M = Si, m = n = 0, G = O, R^a = R^b = R^{a'} = R^{b'} = hidrógeno) como monómero de la fórmula II, así como de la fórmula IIa. Los monómeros de esta clase se conocen por la solicitud WO 2009/083083 o pueden producirse de acuerdo con los métodos descritos en dicho documento.

30 En los monómeros II y IIa, la unidad MQQ', así como MOO forma la unidad polimerizable A1, mientras que las partes restantes del monómero II, así como IIa, es decir los grupos de la fórmula A, así como Aa, menos los átomos Q, así como Q' (así como menos el átomo de oxígeno en Aa), forman las unidades polimerizables A2.

35 De acuerdo con una forma de ejecución preferente 1a se copolimeriza una mezcla de dos o varios monómeros M1 y M2, donde el monómero M1 es un monómero de la fórmula II o IIa y el otro monómero M2 es seleccionado igualmente entre los monómeros de las fórmulas II o IIa, donde el monómero M1 se diferencia del monómero M2 en la clase de unidad polimerizable A1, por tanto se diferencia en particular en cuanto al átomo de (semi)metal M. El átomo de (semi)metal en el monómero M1 consiste en particular en silicio y en el monómero M2 en un átomo de (semi)metal distinto del silicio, en particular en Ti, Zr, Hf o Sn y especialmente en Ti.

40 De acuerdo con otra forma de ejecución preferente 1b se copolimeriza una mezcla de dos o varios monómeros M1 y M2, donde el monómero M1 es un monómero de la fórmula II o IIa y el otro monómero M2 se selecciona entre los monómeros de las fórmulas III o IIIa que se definen a continuación. También en este caso el monómero M1 se diferencia del monómero M2 en la clase de unidad polimerizable A1, a saber, debido a que el monómero M2 presenta ligandos que bajo condiciones de polimerización pueden permanecer en el metal. En particular, el átomo de (semi)metal M en el monómero M1 consiste en silicio o titanio y en el monómero M2 consiste en silicio.



En la fórmula III las variables poseen los siguientes significados:

5 M es un metal o un semimetal, preferentemente un metal o un semimetal del tercer o del cuarto grupo principal o del cuarto o quinto grupo secundario de la tabla periódica de los elementos, en particular B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, As, Sb o Bi, de forma especialmente preferente Si, Ti, Zr o Sn, especialmente Si;

A consiste en un anillo aromático o heteroaromático condensado en el enlace doble;

m designa 0, 1 ó 2, en particular 0;

G significa O, S o NH, en particular O o NH y especialmente O;

Q es O, S o NH y en particular O;

10 R, independientemente el uno del otro, es seleccionado entre halógeno, CN, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆ alcoxi y fenilo y significa en particular metilo o metoxi;

R^a, R^b, independientemente el uno del otro, son seleccionados entre hidrógeno y metilo, o R^a y R^b designan conjuntamente un átomo de oxígeno y en particular ambos consisten en hidrógeno;

15 R^c, R^d son iguales o diferentes y son seleccionados entre C₁-C₆-alquilo, C₃-C₆-cicloalquilo y arilo, y en particular consisten en metilo.

En la fórmula IIIa las variables poseen los siguientes significados:

M es un metal o un semimetal, preferentemente un metal o un semimetal del tercer o del cuarto grupo principal o del cuarto o quinto grupo secundario de la tabla periódica de los elementos, en particular B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, As, Sb o Bi, de forma especialmente preferente Si, Ti, Zr o Sn, especialmente Si;

20 m designa 0, 1 ó 2, en particular 0;

G significa O, S o NH, en particular O o NH y especialmente O;

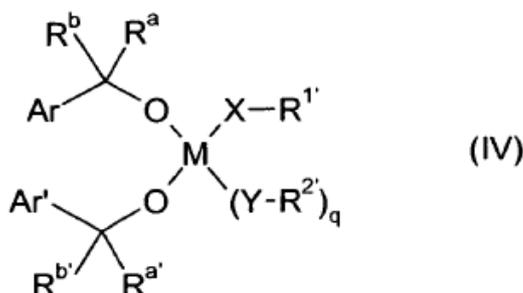
R, independientemente el uno del otro, es seleccionado entre halógeno, CN, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alcoxi y fenilo y significa en particular metilo o metoxi;

25 R^a, R^b, independientemente el uno del otro, son seleccionados entre hidrógeno y metilo, o R^a y R^b designan conjuntamente un átomo de oxígeno y en particular ambos consisten en hidrógeno.

R^c, R^d son iguales o diferentes y son seleccionados entre C₁-C₆-alquilo, C₃-C₆-cicloalquilo y arilo, y en particular consisten en metilo.

30 En una forma de ejecución especialmente preferente, como monómeros de la fórmula III, así como IIIa se utilizan 2,2- dimetil-4H-1,3,2-benzodioxasilin (compuesto de la fórmula IIIa con M = Si, q = 1, m = 0, G = O, R^a = R^b = hidrógeno R^c = R^d = metilo), 2,2-dimetil-4H-1,3,2-benzooxazasilina, (compuesto de la fórmula IIIa con M = Si, q = 1, m = 0, G = NH, R^a = R^b = hidrógeno, R^c = R^d = metilo), 2,2-dimetil-4-oxo-1,3,2-benzodioxasilin (compuesto de la fórmula IIIa con M = Si, q = 1, m = 0, G = O, R^a + R^b = O, R^c = R^d = metilo) o 2,2-dimetil-4oxo-1,3,2-benzooxazasilina (compuesto de la fórmula IIIa con M = Si, q = 1, m = 0, G = NH, R^a + R^b = O, R^c = R^d = metilo). Los monómeros de esta clase se conocen por ejemplo a través de Wieber y otros Journal of Organometallic Chemistry; 35 1, (1963), 93, 94.

- De acuerdo con otra forma de ejecución preferente 1c se copolimeriza una mezcla de dos o varios monómeros M1 y M2, donde el monómero M1 es un monómero de la fórmula II o Ila y el otro monómero M2 se selecciona entre los monómeros de las fórmulas IV, V, Va, VI o VIa que se definen a continuación. Aquí el monómero M1 se diferencia del monómero M2 en la clase de unidad polimerizable A2 e igualmente en la clase de unidad polimerizable A1, en particular cuando los monómeros M2 presentan un átomo de (semi)metal M que es distinto al átomo de (semi)metal M del monómero M1.



En la fórmula IV las variables poseen los siguientes significados:

- M es un metal o un semimetal, preferentemente un metal o un semimetal del tercer o del cuarto grupo principal o del cuarto o quinto grupo secundario de la tabla periódica de los elementos, en particular B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, As, Sb o Bi, de forma especialmente preferente Si, Ti, Zr o Sn, especialmente Si;

Ar, Ar' son iguales o diferentes y consisten en un anillo aromático o heteroaromático, en particular 2-furilo o fenilo, donde el anillo aromático o heteroaromático eventualmente presenta 1 ó 2 sustituyentes que se seleccionan entre halógeno, CN, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alcoxi y fenilo;

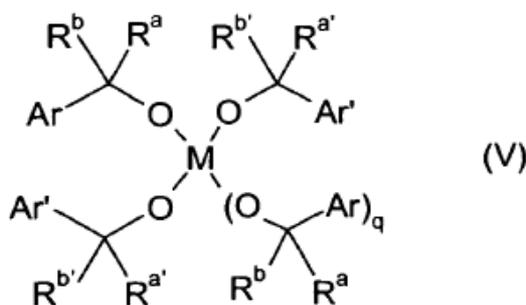
- R^a, R^b, R^{a'}, R^{b'} son seleccionados de forma independiente el uno del otro entre hidrógeno y metilo, o R^a y R^b y/o R^{a'} y R^{b'}, respectivamente de forma conjunta, designan un átomo de oxígeno; en particular R^a, R^b, R^{a'}, R^{b'} consisten respectivamente en hidrógeno;

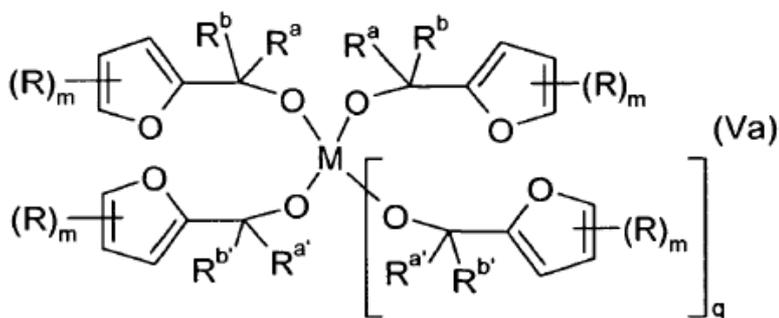
q, de acuerdo con la valencia de M, es 0, 1 ó 2 y en particular 1,

X, Y pueden ser iguales o diferentes y consisten en O, S, NH o en otro enlace químico; y

- R^{1'}, R^{2'} pueden ser iguales o diferentes y consisten en C₁-C₆-alquilo, C₃-C₆-cicloalquilo, arilo o en un radical Ar''-C(R^{a''}, R^{b''}), en donde Ar'' posee las designaciones indicadas para Ar, así como para R', y R^{a''}, R^{b''} presentan las designaciones indicadas para R^a, R^b o para R^{a'}, R^{b'}, o R^{1'}, R^{2'}, junto con X e Y, consisten en un radical de la fórmula A, en particular en un radical de la fórmula Aa, de la manera definida anteriormente.

- Entre los monómeros de la fórmula IV se consideran especialmente preferentes aquellos monómeros en donde q = 0, 1 o 2, en particular 1 y los grupos X-R^{1'} y Y-R^{2'} son iguales o diferentes y consisten en un grupo Ar''-C(R^{a''}, R^{b''}) O, y preferentemente en un grupo Ar''-CH₂O (R^a = R^b = hidrógeno) donde Ar'' posee los significados indicados anteriormente y se selecciona en particular entre furilo, tienilo, pirrolilo y fenilo, donde los cuatro anillos mencionados son no sustituidos o presentan uno o dos sustituyentes seleccionados entre halógeno, CN, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alcoxi y fenilo. Los monómeros de esta clase pueden describirse a través de las siguientes fórmulas V, así como Va:





En las fórmulas V y Va las variables poseen los siguientes significados:

- 5 M es un metal o un semimetal, preferentemente un metal o un semimetal del tercer o del cuarto grupo principal o del cuarto o quinto grupo secundario de la tabla periódica de los elementos, en particular B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, As, Sb o Bi, de forma especialmente preferente Si, Ti, Zr o Sn, especialmente Si;

Ar, Ar' son iguales o diferentes en la fórmula V y consisten en un anillo aromático o heteroaromático, en particular en 2-furilo o fenilo, donde el anillo aromático o heteroaromático eventualmente presenta 1 ó 2 sustituyentes que se seleccionan entre halógeno, CN, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alcoxi y fenilo;

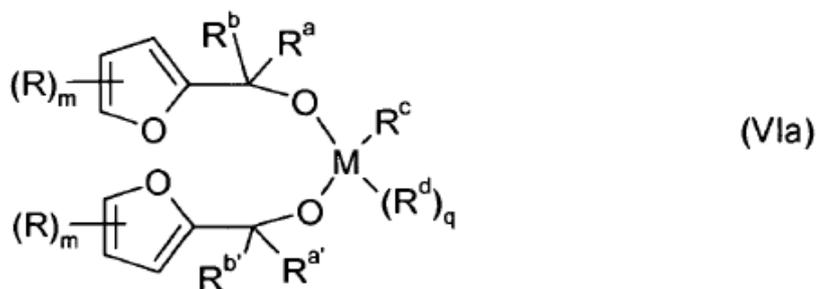
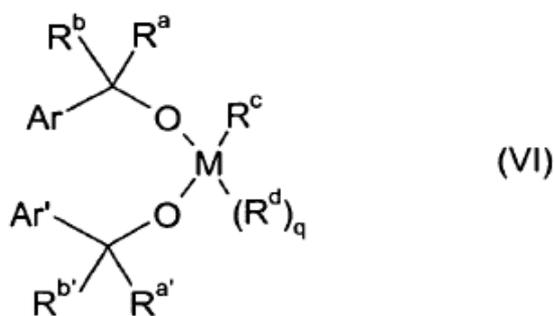
- 10 R^a, R^b, R^{a'}, R^{b'} son seleccionados de forma independiente el uno del otro entre hidrógeno y metilo, o R^a y R^b y/o R^{a'} y R^{b'}, respectivamente de forma conjunta, designan un átomo de oxígeno; en particular R^a, R^b, R^{a'}, R^{b'} consisten respectivamente en hidrógeno;

q, de acuerdo con la valencia de M, es 0, 1 ó 2 y en particular 1,

- 15 En la fórmula Va m es 0, 1 ó 2 y en especial 0, y R se selecciona entre halógeno, CN, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alcoxi y fenilo y especialmente entre metilo y metoxi.

Un ejemplo preferente para un monómero de la fórmula V, así como Va, es el tetrafurfuriloxisilano (compuesto de la fórmula Va con M = Si, q = 1, m = 0, R^a = R^b = hidrógeno).

- 20 Entre los monómeros de la fórmula IV se consideran preferentes aquellos monómeros en donde los grupos X-R^{1'} y Y-R^{2'} son iguales o diferentes y se seleccionan entre C₁-C₆-alquilo, C₃-C₆-cicloalquilo y arilo, como por ejemplo fenilo, es decir que X e Y consisten en un enlace químico. Los monómeros de esta clase pueden describirse a través de las siguientes fórmulas VI, así como VIa:



En las fórmulas VI y VIa las variables poseen los siguientes significados:

- M es un metal o un semimetal, preferentemente un metal o un semimetal del tercer o del cuarto grupo principal o del cuarto o quinto grupo secundario de la tabla periódica de los elementos, en particular B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, As, Sb o Bi, de forma especialmente preferente Si, Ti, Zr o Sn, especialmente Si;
- Ar, Ar' son iguales o diferentes en la fórmula VI y consisten en un anillo aromático o heteroaromático, en particular en 2-furilo o fenilo, donde el anillo aromático o heteroaromático eventualmente presenta 1 ó 2 sustituyentes que se seleccionan entre halógeno, CN, C₁-C₆-alquilo C₁-C₆-alcoxi y fenilo;
- R^a, R^b, R^{a'}, R^{b'} son seleccionados de forma independiente el uno del otro entre hidrógeno y metilo, o R^a y R^b y/o R^{a'} y R^{b'}, respectivamente de forma conjunta, designan un átomo de oxígeno; en particular R^a, R^b, R^{a'}, R^{b'} consisten respectivamente en hidrógeno;
- q, de acuerdo con la valencia de M, es 0, 1 ó 2 y en particular 1,
- R^c, R^d son iguales o diferentes y son seleccionados entre C₁-C₆-alquilo, C₃-C₆-cicloalquilo y arilo, y en particular consisten en metilo.
- En la fórmula VIa m es 0, 1 ó 2 y en especial 0, y R se selecciona entre halógeno, CN, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alcoxi y fenilo, y especialmente entre metilo y metoxi.
- Un ejemplo preferente para un monómero de la fórmula VI, así como VIa es el bis(furfuriloxi)-dimetilsilano (compuesto de la fórmula VIa con M = Si, q = 1, m = 0, R^a = R^b = hidrógeno, R^c = R^d = metilo).
- Los monómeros de esta clase de las fórmulas IV, V, Va, VI o VIa se conocen en el estado del arte, por ejemplo en el artículo citado en la introducción de Spange y otros, y en la bibliografía allí mencionada, o pueden producirse de forma análoga.
- De acuerdo con otra forma de ejecución preferente 1 d, los monómeros M a polimerizarse comprenden al menos un monómero de la fórmula general IV, en particular al menos un monómero de la fórmula general V, y especialmente al menos un monómero de la fórmula general Va, del modo definido anteriormente.
- De acuerdo con una forma de ejecución preferente 1 e se copolimeriza una mezcla de dos o varios monómeros M1 y M2, donde el monómero M1 es un monómero de la fórmula V o Va y el otro monómero M2 es seleccionado igualmente entre los monómeros de las fórmulas V o Va, donde el monómero M1 se diferencia del monómero M2 en la clase de unidad polimerizable A1, por tanto se diferencia en cuanto al átomo de (semi)metal M. El átomo de

(semi)metal en el monómero M1 consiste en particular en silicio y en el monómero M2 en un átomo de (semi)metal distinto del silicio, en particular en Ti, Zr, Hf o Sn y especialmente en Ti.

De acuerdo con otra forma de ejecución preferente 1f se copolimeriza una mezcla de dos o varios monómeros M1 y M2, donde el monómero M1 es un monómero de la fórmula V o Va y el otro monómero M2 se selecciona entre los monómeros de las fórmulas VI o VIa anteriormente definidas. También en este caso el monómero M1 se diferencia del monómero M2 en la clase de unidad polimerizable A1, a saber, debido a que el monómero M2 presenta ligandos que bajo condiciones de polimerización pueden permanecer en el metal. En particular, el átomo de (semi)metal M en el monómero M1 consiste en silicio o titanio y en el monómero M2 consiste en silicio.

De forma general, dentro del marco de la copolimerización doble conforme a la forma de ejecución 1, se ha demostrado como ventajoso el utilizar aquellos monómeros M1, en los cuales el metal o el semimetal M no presenta un enlace químico con un átomo de carbono, en combinación con monómeros M2, en los cuales el metal o el semimetal M presenta un enlace químico con respecto a un átomo de carbono. Debido a estar razón se considera preferente la forma de ejecución 1 b.

Siempre que los monómeros M1 en los cuales el metal o el semimetal M no presenta ningún enlace químico con respecto a un átomo de carbono, sean combinados con monómeros M2, en los cuales el metal o el semimetal M presentan un enlace químico con respecto a un átomo de carbono, los monómeros M1 y M2 se utilizan en una proporción molar de M1 a M2 de 80 a 20 hasta 20 a 80, en particular de 70 a 30 hasta 30 a 70 y especialmente preferente de 60 a 40 hasta 40 a 60.

De acuerdo con una variante preferente de la forma de ejecución 2 conforme a la invención, los monómeros a polimerizarse comprenden al menos un monómero M seleccionado entre los monómeros de la fórmula I y al menos otro monómero M' (comonómero M') distinto de los monómeros de la fórmula I, el cual puede copolimerizar con el segmento del monómero A2 en la fórmula I. A modo de ejemplo, un monómero de esta clase puede ser formaldehído o un precursor de formaldehído, como paraformaldehído o trioxano.

De acuerdo con una variante especialmente preferente de la forma de ejecución 2 conforme a la invención, los monómeros a polimerizarse comprenden al menos un monómero M seleccionado entre los monómeros de la fórmula II y especialmente entre los monómeros de la fórmula IIa, y al menos otro monómero M' convencional (comonómero M') diferente, el cual puede copolimerizar con el segmento del monómero A2 en la fórmula II, así como IIa. A modo de ejemplo, un monómero de esta clase puede ser formaldehído o un precursor de formaldehído, como paraformaldehído o trioxano.

De acuerdo con otra variante especialmente preferente de la forma de ejecución 2 conforme a la invención, los monómeros a polimerizarse comprenden al menos un monómero M seleccionado entre los monómeros de la fórmula V y especialmente entre los monómeros de la fórmula Va, y al menos otro monómero M' convencional (comonómero M') distinto de los monómero de la fórmula V o Va, el cual puede copolimerizar con el segmento del monómero A2 en la fórmula II, así como IIa. A modo de ejemplo, un monómero de esta clase puede ser formaldehído o un precursor de formaldehído, como paraformaldehído o trioxano.

La polimerización, así como copolimerización de los monómeros utilizados dentro del marco de la presente invención, en particular de los monómeros de las fórmulas generales I, II, IIa, III, IIIa, IV, V, Va, VI o VIa definidas anteriormente, puede tener lugar de modo similar a los métodos descritos en el estado del arte.

El inicio preferente de la (co)polimerización doble se efectúa mediante un iniciador I. Como iniciadores se consideran en particular los compuestos que inician una polimerización catiónica. Se consideran preferentes los ácidos de Lewis y los ácidos de Brönsted. De este modo, el término "polimerización en presencia de un iniciador I" hace referencia al inicio y/o a la catálisis de la polimerización, preferentemente mediante los compuestos antes mencionados.

Los ácidos de Brönstedt preferentes son los ácidos carboxílicos orgánicos, en particular el ácido trifluoroacético o el ácido láctico, así como ácidos sulfónicos orgánicos, como el ácido metanosulfónico, ácido trifluorometansulfónico o el ácido toluenosulfónico. Como ácidos de Brönstedt inorgánicos preferentes se consideran HCl, H₂SO₄ y HClO₄. Los ácidos de Lewis preferentes son BF₃, BCl₃, SnCl₄, TiCl₄, y AlCl₃. También es posible utilizar ácidos de Lewis disueltos en líquidos iónicos o combinados de forma compleja. Por lo general, el iniciador I se utiliza en una cantidad de 0,1 a 10 % en peso, preferentemente de 0,5 a 5 % en peso, referido a la suma de todos los monómeros.

La producción de las películas de polímeros, dentro del marco de la presente invención, en principio puede efectuarse mediante diversos métodos:

De manera ventajosa, la producción de las películas de polímeros utilizadas conforme a la invención comprende al menos los siguientes pasos (a), (d) y (e):

(a) la puesta a disposición de los monómeros M1 y opcionalmente M2, de un iniciador I y eventualmente de un disolvente (L) respectivamente definidos anteriormente;

(d) la aplicación sobre una superficie de una mezcla en base a las sustancias proporcionadas en el paso (a) en forma no convertida, convertida en primer lugar o parcialmente convertida; y

5 (e) la reacción de la mezcla según el paso (d) para formar una membrana.

10 Los monómeros M1 y M2, así como los iniciadores, fueron explicados anteriormente. La aplicación de la mezcla según el paso (d) puede efectuarse de manera que los monómeros sean aplicados en un estado de monómero, es decir primero de forma que no hayan reaccionado. De forma alternativa, los monómeros pueden aplicarse en un estado de pre-polimerización o de polimerización parcial (como los así llamados prepolímeros). Una forma de ejecución de esa clase se explicará más adelante.

La polimerización puede realizarse en la sustancia o preferentemente en un diluyente inerte. En tanto se utilice un diluyente inerte puede considerarse una pluralidad de disolventes conocidos por el experto. Los diluyentes inertes, dentro del marco de la presente invención, se denominarán como disolventes (L). Con ello no se indica que las mezclas resultantes se traten de soluciones puras.

15 Fundamentalmente, los disolventes adecuados presentan de forma preferente al menos las siguientes propiedades:

- los disolventes (L) no son reactivos frente a los monómeros;
- los disolventes (L) disuelven los monómeros y/o prepolímeros;
- los disolventes (L) son suficientemente volátiles, de manera que pueden separarse de las películas;
- los disolventes (L) poseen una viscosidad que posibilita aplicar la mezcla.

20 Los disolventes (L) adecuados son conocidos por el experto. Son disolventes adecuados por ejemplo los hidrocarburos halogenados como el diclorometano, triclorometano, dicloroetano, o hidrocarburos como tolueno, xileno o hexano y sus mezclas. Se consideran disolventes adecuados en particular los éteres cíclicos, en particular tetrahidrofurano (THF), y cetonas como por ejemplo acetona, dietilcetona, metiletilcetona, metil isobutil cetona, metil-n-butilcetona, etil isopropil cetona, 2-acetilfurano, 2-metoxi-4-metilpentano-2-ona, ciclohexanona y acetofenona, donde la acetona y THF se consideran especialmente preferentes.

25 La reacción de los monómeros M1 y eventualmente M2 en principio puede variar dentro de un amplio margen y tiene lugar preferentemente a una temperatura de 0 °C a 150 °C, de forma especialmente preferente de 20 °C a 120 °C, en particular de 40 °C a 100 °C y de forma completamente preferente de 70 °C a 90 °C.

30 De forma preferente, la polimerización de los monómeros de la fórmula I se realiza principalmente en ausencia de agua, es decir que la concentración de agua al inicio de la polimerización es menor a 0,1 % en peso. Conforme a ello, como monómeros de la fórmula I se consideran preferentes aquellos monómeros que no pierden agua bajo condiciones de polimerización. Entre éstos figuran en particular los monómeros de las fórmulas II, IIa, III y IIIa.

Siempre que se produzca primero un prepolímero del modo representado a continuación (paso b), su producción tiene lugar preferentemente también dentro del margen de las temperaturas indicadas anteriormente.

35 El mezclado de los monómeros M1 y opcionalmente M2, así como del iniciador (I), del mismo modo que la mezcla de los compuestos antes mencionados, así como del prepolímero de allí resultante con el disolvente (L), puede efectuarse mediante métodos de mezcla conocidos por el experto, en especial mediante agitación.

La aplicación de la mezcla sobre una superficie según el paso (d) se efectúa igualmente mediante métodos de aplicación conocidos por el experto, como por ejemplo mediante vertido, racleado o revestimiento por rotación.

40 Mediante otra reacción de los monómeros o mediante la reacción del prepolímero resultante sobre una superficie se obtiene como resultado una lámina de polímeros. El grosor y el tamaño de la lámina de polímeros pueden ser regulados por el experto. El grosor asciende por lo general de 1 a 1000 micrómetros, en especial de 10 a 500 micrómetros, preferentemente de 50 a 300 micrómetros.

45 En una forma de ejecución preferente, un procedimiento para producir la membrana utilizada conforme a la invención comprende los siguientes pasos en el orden a-b-c-d-e:

(a) proporcionar a los monómeros M1 y opcionalmente M2, un iniciador I y eventualmente un disolvente (L) respectivamente definidos del modo anteriormente indicado;

(b) hacer reaccionar los monómeros M1 y opcionalmente M2 en presencia del iniciador I, y eventualmente del disolvente (L) para formar un prepolímero;

5 (c) mezclado del prepolímero obtenido con un disolvente (L*);

(d) aplicación de la mezcla del paso (d) sobre una superficie; y

(e) reacción del prepolímero para formar una película de polímeros.

10 La ejecución de los pasos (b) y (c) posibilita el control deseado de la viscosidad al momento de la aplicación sobre la superficie y, a consecuencia de ello, las propiedades ventajosas de la película de polímeros resultante. Siempre que se utilice directamente un prepolímero, el procedimiento conforme a la invención comprende los pasos c-d-e antes mencionados.

Siempre que el paso (b) sea realizado en presencia de un disolvente (L), el disolvente L* consiste preferentemente en un disolvente que puede ser mezclado con el disolvente L, donde de forma preferente se trata del mismo disolvente.

15 La cantidad de disolvente (L*) puede variar dentro del marco del paso (c). No obstante, debe tomarse en cuenta que la viscosidad de la solución resultante no sea muy elevada al momento de la aplicación sobre una superficie (paso d)). El experto determina las combinaciones adecuadas a través de pruebas piloto apropiadas.

20 La adición del disolvente (L*) dentro del marco del paso (c) se efectúa preferentemente en una proporción en peso de la suma de las partes en peso de los disolventes L y L* relativamente con respecto a la cantidad en peso de los monómeros dobles M1 y M2 de 1 a 1 hasta 50 a 1, preferentemente de 2 a 1 hasta 30 a 1, en especial de 3 a 1 hasta 15 a 1, de forma especialmente preferente de 4 a 1 hasta 10 a 1, y de forma completamente preferente de 5 a 1 hasta 8 a 1.

Después de la reacción de los monómeros y/o la formación de la película de polímeros pueden efectuarse pasos de limpieza y eventualmente pasos de secado.

25 Pueden tener lugar, además, pasos de envejecimiento. Los pasos de envejecimiento se realizan preferentemente a una temperatura de 60 a 300 °C, en particular de 100 a 250 °C. El envejecimiento demora por lo general de 1 a 1000 minutos, en particular de 5 a 60 minutos. El envejecimiento puede realizarse en particular en presencia de una atmósfera que sea inerte con respecto a la lámina de polímeros (atmósfera de gas inerte), en particular bajo nitrógeno o gases nobles. El envejecimiento de la lámina de polímeros puede producir un efecto favorable en cuanto a la selectividad, por una parte en especial con respecto a compuestos alifáticos y, por otra parte, con respecto a compuestos aromáticos.

35 Asimismo, después de obtener las láminas de polímeros se considera especialmente preferente tratar dichas láminas con un compuesto orgánico reactivo (a continuación denominado como agente de modificación). El agente de modificación consiste en un compuesto que es reactivo frente a los grupos fenólicos. Sin que se trate de un hecho restrictivo, mediante el tratamiento con el agente de modificación se prevé la reacción de grupos hidroxilo en la superficie de la membrana, para lograr así una estabilización.

40 Como agentes de modificación se contemplan agentes de modificación conocidos por el experto, por ejemplo derivados reactivos de ácidos orgánicos, como anhídrido acético, cloruro de benzoilo o en especial organosilanos. De forma preferente, como agentes de modificación pueden utilizarse organosilanos con grupos halógenos o grupos alcoxi. Los organosilanos con grupos halógenos considerados como preferentes son en particular el trietil cloro silano, de forma especialmente preferente el trimetil cloro silano. Los organosilanos con grupos alcoxi considerados como preferentes son el trioctil metoxi silano, octil trietoxi silano, 3-metacril oxipropil trimetoxi silano, 3- metacril oxipropil trietoxi silano, hexadecil trimetoxi silano, hexadecil trietoxi silano, dimetil polisiloxano, glicidil oxipropil trimetoxi silano, glicidil oxipropil trietoxi silano, nonafluoro hexil trimetoxi silano, tridecafluoro octil trimetoxi silano, tridecafluoro octil trietoxi silano, amino propil-trietoxi silano. De forma preferente, puede utilizarse también hexametildisilazano.

De manera ventajosa, las películas de polímeros producidas de este modo pueden utilizarse en el procedimiento conforme a la invención.

50 El material nanocompuesto en forma de una lámina de polímeros que puede obtenerse según el procedimiento conforme a la invención presenta al menos una fase inorgánica o metal-orgánica del polímero, la cual es el resultado

- de la polimerización del segmento del monómero A1, y al menos una fase orgánica del polímero que es el resultado de la polimerización del segmento del monómero A2. En el material compuesto así obtenido, las dimensiones de los dominios de las fases se encuentran dentro del rango de unos pocos nanómetros. Asimismo, los dominios de la fase, de la fase inorgánica, así como metal-orgánica, y los dominios de la fase, de la fase orgánica, presentan una disposición co-continua, es decir que tanto la fase orgánica, como también la fase inorgánica o metal-orgánica se infiltran entre sí, sin conformar en principio un área discontinua. Las distancias entre los límites contiguos de las fases, o las distancias entre los dominios de fases idénticas contiguas, son muy reducidas y ascienden de media como máximo a 10 nm, preferentemente como máximo a 5 nm, y en particular como máximo a 2 nm. No se produce una separación macroscópicamente visible en dominios discontinuos de la respectiva fase.
- 5
- 10 La distancia de las fases idénticas contiguas debe comprenderse por ejemplo como la distancia de dos dominios de la fase inorgánica o metal-orgánica que se encuentran separados el uno del otro por un dominio de la fase orgánica del polímero, así como la distancia de dos dominios de la fase orgánica del polímero que se encuentran separados el uno del otro por un dominio de la fase inorgánica o metal-orgánica. La distancia media entre los dominios de fases idénticas contiguas puede calcularse mediante dispersión de rayos x de ángulo pequeño combinada (SAXS - Small Angle X-Ray Scattering) a través del vector de dispersión q (medición en la transmisión a 20 °C, radiación CuK_α monocromatizada, detector 2D (Image-Plate), colimación de disociación).
- 15

Con respecto a los términos dominios continuos de las fases, dominios discontinuos de las fases y dominios co-continuos de las fases se hace referencia a W. J. Work y otros: Definitions of Terms Related to Polymer Blends, Composites and Multiphase Polymeric Materials, (IUPAC Recommendations 2004), Pure Appl. Chem., 76 (2004), p. 1985-2007, en particular p. 2003. Según dicha publicación, una disposición co-continua de una mezcla de dos componentes se entiende como una disposición de fases separadas de ambas fases, donde dentro de un dominio de la respectiva fase cada fase de la superficie de separación de la fase del dominio puede estar comunicada con otra a través de una vía continua, sin que la vía atravesese/cruce una superficie de separación de la fase.

20

En los materiales nanocompuestos acordes a la invención, las áreas en las cuales la fase orgánica y la fase inorgánica o metal-orgánica forman dominios de la fase esencialmente co-continuos ascienden por lo menos al 80 % del volumen, en particular al 90 % del volumen de los materiales nanocompuestos, del mismo modo en el que se puede determinar a través de la aplicación combinada de TEM y SAXS.

25

El grosor de las láminas de polímeros se regula según la aplicación deseada. El grosor del material de las láminas por lo general no excederá los 500 μm , en particular los 300 μm y especialmente los 100 μm (valor medio). Generalmente, el material de las láminas presenta un grosor de por lo menos 5 μm , en particular por lo menos de 10 μm .

30

Las láminas de polímeros no porosas que pueden obtenerse del modo anteriormente indicado, conforme a la invención, pueden utilizarse para permeación, separación de gas o pervaporación.

La permeación se caracteriza por la separación de material mediante una membrana, donde la fuerza impulsora es una diferencia de concentración o de presión, y la membrana presenta una permeabilidad al menos parcialmente selectiva con respecto a los materiales a ser separados. Se considera preferente la separación de gases (separación de gas) y la separación de líquidos (pervaporación).

35

Las láminas de polímeros utilizadas conforme a la invención presentan una permeabilidad selectiva con respecto a los gases, por una parte con respecto al nitrógeno y por otra parte con respecto al oxígeno. Las láminas de polímeros utilizadas conforme a la invención presentan además una permeabilidad selectiva frente a los hidrocarburos alifáticos por una parte, y frente a los hidrocarburos aromáticos por otra parte.

40

Ejemplos

a. Producción de los monómeros

Ejemplo 1: 2,2'-espirobis[4H-1,3,2-benzodioxasilin] (BIS)

45 135,77 g de alcohol salicílico (1,0937 molar) se diluyeron en tolueno anhidro a 85 °C. Seguidamente, 83,24g (0,5469 molar) de tetra metoxi silano (TMOS) fueron añadidos lentamente por goteo, donde después de agregar un tercio de TMOS se inyectaron de una sola vez 0,3 mL de tetra-n-butil-fluoruro de amonio (1 M en THF). Se agitó durante 1 hora a 85 °C y a continuación se separó por destilación el azeótropo metanol/tolueno (63,7 °C). El tolueno restante se separó en el evaporador rotativo. El producto se extrajo a partir de la mezcla obtenida en la reacción con n-hexano a = 70 °C. Después de refrigerar a 20 °C se decantó la solución pura. Después de la separación del n-hexano el compuesto base quedó como una sustancia sólida blanca. El producto puede limpiarse mediante dilución en tolueno y con n-hexano para separar otras impurezas.

50

$^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS) δ [ppm] = 5.21 (m, 4H, CH_2), 6.97-7.05 (m, 6H), 7.21-7.27 (M, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ [ppm] = 66.3 (CH_2), 119.3, 122.3, 125.2, 125.7, 129.1, 152.4.

$^{29}\text{Si-CP-MAS}$ (79.5 MHz): δ [ppm] = - 78.4

Ejemplo 2: La producción de 2,2-dimetil-[4H-1,3,2-benzodioxasilin] tuvo lugar conforme a Wieber y otros Journal of Organometallic Chemistry; 1, (1963), 93, 94.

B. Producción de las películas de polímeros

Todos los disolventes se utilizaron en estado anhidro. Las películas autoportantes a partir del material híbrido se produjeron en un aparato en el cual se encontraba colocada una placa de metal con un diámetro de aproximadamente 6 cm en un desecador controlado en cuanto a la temperatura en el interior de un armario térmico y en atmósfera de argón (5,0). La placa de metal poseía una profundidad de 5 mm con un diámetro de 6 cm y estaba pulida.

Ejemplo 3 (M1/M2 = 50/50; acetona)

2,2 mmol de 2,2'-espirobi-[4H-1,3,2-benzodioxasilin] y 2,2 mmol de 2,2-dimetil-4H-1,3,2-benzodioxasilin se colocaron en un matraz bajo gas inerte. La mezcla fue calentada hasta que se fundió todo. Se agregaron entonces 5 mg de ácido láctico y la mezcla se mantuvo durante 30 minutos a una temperatura de 85°C. A continuación, para formar el prepolímero, se agregaron 8 ml de acetona que presentaba una temperatura de 20°C, agitando de forma intensa, hasta que se obtuvo una solución homogénea. Seguidamente, el contenido del matraz se colocó en el aparato antes mencionado y se polimerizó 4 horas a 85 °C.

Se obtuvo una membrana elástica transparente y clara que pudo desprenderse de la placa de metal sin residuos.

Ejemplo 4 (M1/M2 = 60/40; acetona)

De forma análoga al ejemplo 3, se produjo una membrana a partir de 1,83 mmol de 2,2'-espirobi-[4H-1,3,2-benzodioxasilin] y 2,77 mmol de 2,2-dimetil-4H-1,3,2-benzodioxasilin.

Ejemplo 5 (M1/M2 = 50/50; THF)

De forma análoga al ejemplo 3, se produjo una membrana a partir de 2,2 mmol de 2,2'-espirobi-[4H-1,3,2-benzodioxasilin] y 2,2 mmol de 2,2-dimetil-4H-1,3,2-benzodioxasilin, donde el disolvente acetona fue reemplazado por THF.

Ejemplo 6 (M1/M2 = 60/40; THF)

De forma análoga al ejemplo 3, se produjo una membrana a partir de 1,83 mmol de 2,2'-espirobi-[4H-1,3,2-benzodioxasilin] y 2,77 mmol de 2,2-dimetil-4H-1,3,2-benzodioxasilin, donde el disolvente acetona fue reemplazado por THF.

Ejemplo 7 (M1/M2 = 50/50; sin disolvente)

2,2 mmol de 2,2'-espirobi-[4H-1,3,2-benzodioxasilin] y 2,2 mmol de 2,2-dimetil-4H-1,3,2-benzodioxasilin se colocaron en un matraz bajo gas inerte. La mezcla fue calentada hasta que se fundió todo. A continuación se homogeneizó con 5 mg de ácido láctico, el contenido del matraz se colocó en el aparato descrito anteriormente y se polimerizó 4 horas a 85 °C.

Ejemplo 8 (M1/M2 = 60/40; sin disolvente)

De forma análoga al ejemplo 7, se produjo una membrana a partir de 1,83 mmol de 2,2'-espirobi-[4H-1,3,2-benzodioxasilin] y 2,77 mmol de 2,2-dimetil-4H-1,3,2-benzodioxasilin.

Las películas de polímeros no porosas elásticas transparentes mostraron claros signos de envejecimiento después de un período de 30 días, donde dichos signos consistían en una coloración marrón de la película de polímeros que pudo observarse mediante la influencia de la luz.

Propiedades de la membrana: Pervaporación

5 En las láminas de polímeros obtenidas según los ejemplos 4, 6 y 8 se realizaron pruebas de sorción de los disolventes. Para ello se examinaron tanto muestras no envejecidas artificialmente (4-u, 6-u y 8-u) como también muestras de la membrana envejecidas a 200 °C durante 20 minutos (4-a, 6-a y 8-a). Para los ensayos de sorción las muestras de membrana fueron previamente pesadas y a continuación fueron colocadas en recipientes de vidrio que podían cerrarse, con el disolvente correspondiente, a temperatura ambiente. Las muestras fueron retiradas del disolvente a intervalos de aproximadamente 1-2 horas y fueron analizadas en cuanto a su estado. Las muestras fueron tamponadas levemente y después fueron pesadas para determinar la modificación del peso en %.

10 Los disolventes práticos y aromáticos, como por ejemplo H₂O, etanol y tolueno mostraron una afinidad elevada con respecto al material híbrido. Se comprobó que el comportamiento de disolución de la membrana de material híbrido con respecto a ese disolvente podía eliminarse a través del envejecimiento. Las láminas de polímeros envejecidas, por ejemplo en el caso del tolueno, registraron un incremento del peso de sólo aproximadamente 10 % en peso, mientras que en las láminas de polímeros no envejecidas se extrajo un 19,5 % en peso.

15 Las láminas de polímeros envejecidas y no envejecidas mostraron una resistencia al hinchamiento comparable con respecto a los disolventes alifáticos, como por ejemplo ciclohexano y n-dodecano. En base a estos resultados, las láminas de polímeros conforme a la invención pueden utilizarse de forma ventajosa como membranas organófilas para la separación de mezclas alifáticas/aromáticas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para separar mezclas de sustancias mediante una película de polímeros no porosa, el cual presenta

(a) al menos una fase inorgánica o metal-orgánica y

5 (b) al menos una fase orgánica del polímero

donde la película de polímeros puede obtenerse mediante la polimerización de al menos un monómero que presenta al menos un primer segmento polimerizable del monómero A1 que contiene al menos un metal o un semimetal M, y al menos un segundo segmento orgánico polimerizable del monómero A2 que se encuentra unido al segmento polimerizable del monómero A1 mediante un enlace químico covalente, bajo condiciones de polimerización, bajo las cuales tanto el segmento polimerizable del monómero A1 como también el segmento orgánico polimerizable del monómero A2 polimerizan al romperse el enlace químico covalente entre A1 y A2.

2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, donde el procedimiento consiste en un procedimiento para la separación de gas.

15 3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, donde el procedimiento consiste en un procedimiento de pervaporación.

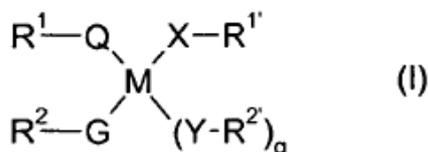
4. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, donde los monómeros a polimerizarse comprenden un primer monómero M1 y al menos un segundo monómero M2, donde los monómeros M2 se diferencian del monómero M1 al menos en uno de los segmentos del monómero A1 ó A2, o donde los monómeros a polimerizarse, junto con al menos un monómero a polimerizarse, comprenden al menos otro monómero diferente de éste sin segmento del monómero A1 que es copolimerizable con el segmento del monómero A2.

5. Procedimiento conforme a las reivindicaciones 1 a 4, donde el metal o el semimetal M del segmento del monómero A1 se selecciona entre B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, As, Sb, Bi y mezclas de los mismos.

6. Procedimiento conforme a las reivindicaciones 1 a 5, donde el metal o el semimetal M del segmento del polímero A1 comprende silicio en al menos 90% molar con respecto a la cantidad total de M.

25 7. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones precedentes, donde los monómeros a polimerizarse que presentan al menos un segmento del monómero A1 y al menos un segmento del monómero A2 comprenden un primer monómero M1 y al menos un segundo monómero M2 que se diferencia del monómero M1 por lo menos en el segmento del monómero A1.

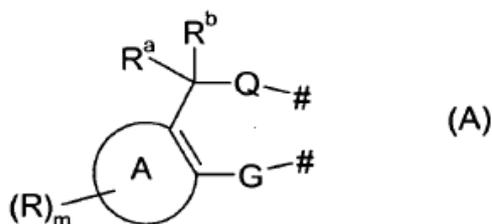
30 8. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones precedentes, donde los monómeros que presentan al menos un segmento del monómero A1 y al menos un segmento del monómero A2 se describen a través de la fórmula general I:



en donde

M es un metal o un semimetal;

35 R^1 , R^2 pueden ser iguales o diferentes y cada uno es un radical $Ar-C(R^a, R^b)$, donde Ar es un anillo aromático o heteroaromático que eventualmente presenta 1 ó 2 sustituyentes seleccionados entre halógeno CN, C_1-C_6 -alquilo, C_1-C_6 -alcoxi y fenilo, y R^a , R^b , independientemente el uno del otro, consisten en hidrógeno o metilo o de forma conjunta designan un átomo de oxígeno, o los radicales R^1Q y R^2G consisten en un radical de la fórmula A,



en donde A es un anillo aromático o heteroaromático condensado en el enlace doble, m es 0, 1 ó 2, R puede ser igual o diferente y es seleccionado entre halógeno, CN, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alcoxi y fenilo, y R^a, R^b presentan las designaciones mencionadas anteriormente;

5 G es O, S o NH;

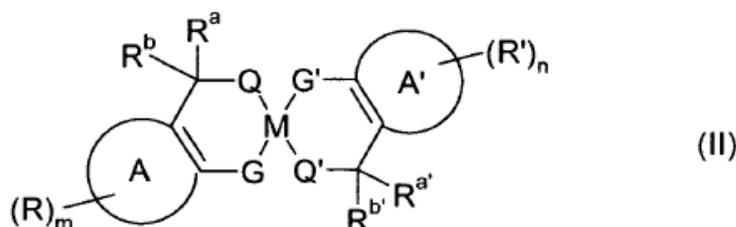
Q es O, S o NH;

q, de acuerdo con la valencia de M, es 0, 1 ó 2,

X, Y pueden ser iguales o diferentes y consisten en O, S, NH o en otro enlace químico;

10 R¹, R² pueden ser iguales o diferentes y consisten en C₁-C₆-alquilo, C₃-C₆-cicloalquilo, arilo o en un radical Ar'-C(R^a, R^b), en donde Ar' posee las designaciones indicadas para Ar, y R^a, R^b presentan las designaciones indicadas para R^a, R^b, o R¹, R², junto con X e Y, consisten en un radical de la fórmula A, de la manera definida anteriormente.

9. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones precedentes, donde los monómeros a polimerizarse que presentan al menos un segmento del monómero A1 y al menos un segmento del monómero A2 comprenden al menos un monómero de la fórmula general II:



15

en donde

M es un metal o un semimetal;

A y A' consisten en un anillo aromático o heteroaromático condensado en el enlace doble;

m y n, independientemente el uno del otro, significan 0, 1 ó 2;

20 G y G' son iguales o diferentes e independientemente el uno del otro significan O, S o NH;

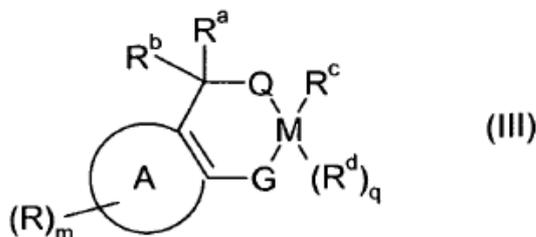
Q y Q' son iguales o diferentes e independientemente el uno del otro, significan O, S o NH;

R y R' son iguales o diferentes e independientemente el uno del otro son seleccionados entre halógeno, CN, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alcoxi y fenilo; y

25 R^a, R^b, R^{a'}, R^{b'} son seleccionados de forma independiente el uno del otro entre hidrógeno o metilo, o R^a y R^b y/ o R^{a'} y R^{b'}, respectivamente de forma conjunta, designan un átomo de oxígeno.

10. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones precedentes, donde los monómeros a polimerizarse que presentan al menos un segmento del monómero A1 y al menos un segmento del monómero A2 comprenden un primer monómero M1 y al menos un segundo monómero M2 que se diferencia del monómero M1 por lo menos en

un segmento del monómero A1, donde el monómero M1 se selecciona entre los monómeros de la fórmula II y donde otro monómero M2 se selecciona entre los monómeros de la fórmula III:



en donde

5 M es un metal o un semimetal;

A consiste en un anillo aromático o heteroaromático condensado en el enlace doble;

m designa 0, 1 ó 2;

G es O, S o NH;

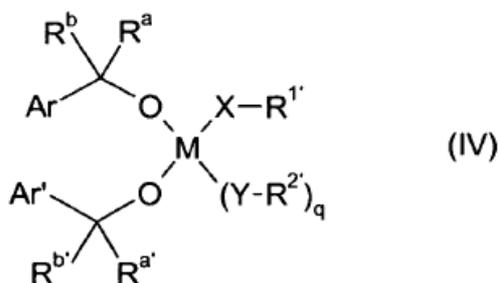
Q es O, S o NH;

10 R, independientemente el uno del otro, son seleccionados entre halógeno, CN, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alcoxi y fenilo;

R^a, R^b, independientemente el uno del otro, son seleccionados entre hidrógeno y metilo, o R^a y R^b designan conjuntamente un átomo de oxígeno, y

R^c, R^d son iguales o diferentes y son seleccionados entre C₁-C₆-alquilo C₃-C₆-cicloalquilo y arilo.

11. Procedimiento conforme a la reivindicación 9 ó 10, donde los monómeros a polymerizarse que presentan al menos un segmento del monómero A1 y al menos un segmento del monómero A2 comprenden un primer monómero M1 y al menos un segundo monómero M2 que se diferencia del monómero M1 en los segmentos del monómero A2 y eventualmente A1, donde el monómero M1 es seleccionado entre los monómeros de la fórmula II y donde al menos otro monómero M2 se selecciona entre los monómeros de la fórmula IV:



20 en donde

M es un metal o un semimetal;

Ar, Ar' son iguales o diferentes y consisten en un anillo aromático o heteroaromático que eventualmente presenta 1 ó 2 sustituyentes que se seleccionan entre halógeno, CN, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆-alcoxi y fenilo;

25 R^a, R^b, R^{a'}, R^{b'} son seleccionados de forma independiente el uno del otro entre hidrógeno y metilo, o R^a y R^b y/o R^{a'} y R^{b'}, respectivamente de forma conjunta, designan un átomo de oxígeno;

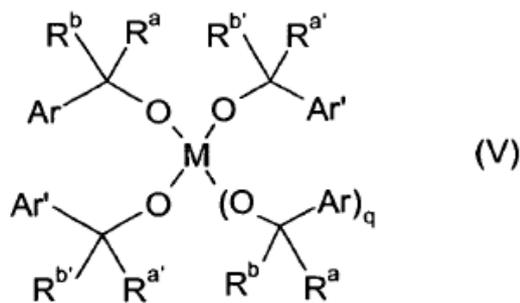
q, de acuerdo con la valencia de M, es 0, 1 ó 2;

X, Y pueden ser iguales o diferentes y consisten en O, S, NH o en otro enlace químico; y

R¹, R² pueden ser iguales o diferentes y consisten en C₁-C₆-alquilo, C₃-C₆-cicloalquilo, arilo o en un radical Ar'-C(R^a, R^b), en donde Ar' posee las designaciones indicadas para Ar, y R^a, R^b presentan las designaciones indicadas para R^a, R^b, o R¹, R², junto con X e Y, consisten en un radical de la fórmula A, de la manera definida anteriormente.

5

12. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones precedentes, donde los monómeros a polimerizarse que presentan al menos un segmento del monómero A1 y al menos un segmento del monómero A2 comprenden al menos un monómero de la fórmula general V:



10 en donde

M es un metal o un semimetal;

Ar, Ar' son iguales o diferentes y consisten en un anillo aromático o heteroaromático que eventualmente presenta 1 ó 2 sustituyentes que se seleccionan entre halógeno, CN, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alcoxi y fenilo;

15 R^a, R^b, R^{a'}, R^{b'} son seleccionados de forma independiente el uno del otro entre hidrógeno y metilo, o R^a y R^b y/o R^{a'} y R^{b'}, respectivamente de forma conjunta, designan un átomo de oxígeno; y

q, de acuerdo con la valencia de M, es 0, 1 ó 2.

13. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones precedentes, donde los monómeros a polimerizarse que presentan al menos un segmento del monómero A1 y al menos un segmento del monómero A2, comprenden un primer monómero M1 y al menos un segundo monómero M2 que se diferencia del monómero M1 al menos en el segmento del monómero A1, donde el monómero M1 es seleccionado entre un monómero de la fórmula V y donde al menos otro monómero M2 es seleccionado entre los monómeros de la fórmula V que se diferencian del monómero M1 en el (semi) metal M.

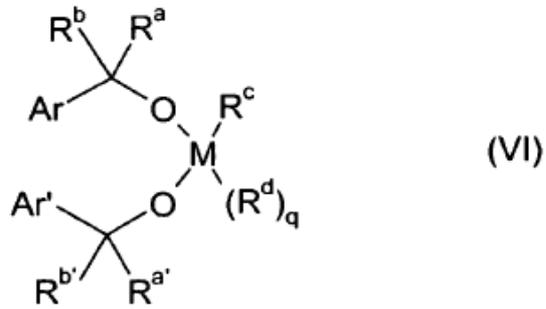
20

14. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones precedentes, donde los monómeros a polimerizarse que presentan al menos un segmento del monómero A1 y al menos un segmento del monómero A2, comprenden un primer monómero M1 y al menos un segundo monómero M2 que se diferencia del monómero M1 en los segmentos del monómero A1 y A2, donde el monómero M1 es seleccionado entre los monómeros de la fórmula V, y donde al menos otro monómero M2 se selecciona entre los monómeros de la fórmula III, del modo definido en la reivindicación 12.

25

15. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones precedentes, donde los monómeros a polimerizarse que presentan al menos un segmento del monómero A1 y al menos un segmento del monómero A2, comprenden un primer monómero M1 y al menos un segundo monómero M2 que se diferencia del monómero M1 en el segmento del monómero A1, donde el monómero M1 es seleccionado entre los monómeros de la fórmula V y donde al menos otro monómero M2 es seleccionado entre los monómeros de la fórmula VI:

30



en donde

M es un metal o un semimetal;

5 Ar, Ar' son iguales o diferentes y consisten en un anillo aromático o heteroaromático que eventualmente presenta 1 ó 2 sustituyentes que se seleccionan entre halógeno, CN, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alcoxi y fenilo;

R^a, R^b, R^{a'}, R^{b'} son seleccionados de forma independiente el uno del otro entre hidrógeno y metilo, o R^a y R^b y/o R^{a'} y R^{b'}, respectivamente de forma conjunta, designan un átomo de oxígeno;

q, de acuerdo con la valencia de M, es 0, 1 ó 2; y

R^c, R^d son iguales o diferentes y son seleccionados entre C₁-C₆-alquilo, C₃-C₆-cicloalquilo y arilo.

10 16. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones precedentes, donde la polimerización se inicia mediante un iniciador I seleccionado del grupo compuesto por ácidos de Lewis y ácidos de Brönsted.

17. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones precedentes, el cual comprende

(b) la reacción de los monómeros M1 y opcionalmente M2 en presencia del iniciador I y eventualmente del disolvente (L) para formar un prepolímero;

15 (d) la aplicación de la mezcla del paso (b) sobre una superficie; y

(e) la reacción del prepolímero para formar una película de polímeros.

18. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones precedentes, el cual comprende

(a) la puesta a disposición de los monómeros M1 y opcionalmente M2, de un iniciador I y eventualmente de un disolvente (L) respectivamente definido del modo indicado anteriormente;

20 (b) la reacción de los monómeros M1 y opcionalmente M2 en presencia del iniciador I y eventualmente del disolvente (L) para formar un prepolímero;

(c) la mezcla del prepolímero obtenido con un disolvente (L*);

(d) la aplicación de la mezcla del paso (d) sobre una superficie; y

(e) la reacción del prepolímero para formar una película de polímeros.

25 19. Utilización de películas de polímeros no porosas que pueden obtenerse del modo indicado en las reivindicaciones 1 a 18 para permeación, separación de gas o pervaporación.