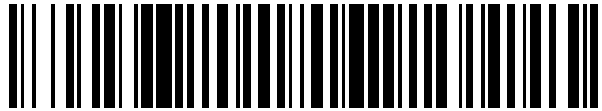


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 178**

51 Int. Cl.:

C08G 83/00 (2006.01)

C08G 65/06 (2006.01)

B01D 71/06 (2006.01)

B01D 53/22 (2006.01)

B01D 61/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2004 E 04767936 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.11.2014 EP 1648954**

54 Título: **Material polimérico microporoso**

30 Prioridad:

26.07.2003 GB 0317557

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

05.02.2015

73 Titular/es:

**THE UNIVERSITY OF MANCHESTER (100.0%)
OXFORD ROAD
MANCHESTER M13 9PL, GB**

72 Inventor/es:

**MCKEOWN, NEIL B.;
BUDD, PETER M.;
MSAYIB, KADHUM y
GHANEM, BADER**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 528 178 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

Material polimérico microporoso

5 La presente invención se refiere a materiales orgánicos microporosos y, más particularmente, pero no exclusivamente, a materiales tales que en virtud de su alta área superficial tienen aplicaciones como membranas de purificación, separación, adsorción y reactivas.

10 En la presente solicitud, el término "materiales microporosos" pretende incluir materiales que también se pueden describir como "materiales nanoporosos".

Hay dos clases principales de materiales microporosos intrínsecos usados ampliamente en la industria -estos son las zeolitas y los carbones amorfos activados. Tales materiales son de gran importancia tecnológica en separaciones químicas, catálisis heterogénea y como adsorbentes debido a sus grandes áreas superficiales (por lo general de 500-1200 m² g⁻¹). Las zeolitas y los materiales relacionados poseen redes cristalinas ordenadas y la forma y el tamaño de los microporos se puede seleccionar para ajustarse a la aplicación destinada. Por el contrario, los carbones activados se definen mal en términos tanto de estructura como de química superficial. Desafortunadamente, el alcance para catálisis, separación y adsorción ofrecido por estos materiales microporosos convencionales está limitado por la naturaleza de la superficie expuesta y su insolubilidad en los disolventes orgánicos habituales, tales como THF y cloroformo -una propiedad que impide la fabricación de películas y membranas finas. Por lo tanto, existe la necesidad del desarrollo de materiales orgánicos fácilmente procesables, especialmente polímeros, que demuestren porosidad intrínseca pero para los que la naturaleza química de la superficie expuesta se pueda adaptar para que se ajuste a la aplicación final.

25 Hasta la fecha, los avances hacia la preparación de estructuras microporosas de base orgánica han sido modestos. Por ejemplo, numerosos grupos de investigación estudian materiales orgánicos compuestos por moléculas rígidas unidas mediante interacciones no covalentes tales como metal-ligando o enlace de hidrógeno. Estos sistemas están bien ordenados y se pueden diseñar para que posean poros en el intervalo de tamaño de 0,5-2 nm de diámetro. Sin embargo, las estructuras resultantes son demasiado frágiles para la mayoría de las aplicaciones -de hecho, la mayoría colapsan cuando se retira el disolvente presente durante el montaje. Para muchos de tales sistemas, la formación de grandes poros está prohibida por la interpenetración de una red cristalina dentro de los poros de la otra. Un enfoque diferente es la preparación de redes de polímero estables compuestas por segmentos rígidos tales como trifenilcarbinoles o fenilenos unidos en 1,3,5. La presencia de pequeños huecos en estos materiales se infirió mediante la adsorción de argón. Sin embargo, hasta fechas recientes las redes de polímero rígidas no han proporcionado grandes áreas superficiales.

Se han desvelado redes de polímero rígidas que tienen grandes áreas superficiales en el documento de Patente WO-A-2002/002838 (The Victoria University of Manchester) que describe materiales microporosos "de base orgánica" comprendidos por una red tridimensional de macrociclos porfirínicos planos interconectados covalentemente mediante conectores que imponen una orientación relativa particular en los anillos de macrociclos que interconectan. Cada uno de tales conectores puede conectar conjuntamente dos o más anillos macrocíclicos y en la red global la gran mayoría de los anillos macrocíclicos (pero no necesariamente todos) está asociada con al menos tres, e idealmente cuatro, conectores cada uno de los cuales une a su vez ese macrociclo al menos a un macrociclo adyacente de modo que constituye la red tridimensional global. Debido a su forma plana, en forma de placa (o en forma de cruz), la orientación no coplanar de los planos de macrociclos adyacentes asegura una estructura microporosa. Los conectores rígidos mantienen la no coplanaridad de los planos de macrociclos adyacentes que de otro modo permitiría la coalescencia de los macrociclos y de ese modo haría colapsar el espacio vacío deseado dentro del material. Aunque estos materiales representan un avance importante en este área de tecnología y encontrarían aplicación en numerosos campos diferentes, adolecen de la desventaja de ser relativamente insolubles en numerosos disolventes orgánicos comunes, tales como THF, DMF y diclorometano, lo que puede restringir la facilidad con la que se pueden procesar, por ejemplo en membranas.

Ejemplos específicos de las redes de polímero rígidas del tipo desvelado en el documento de Patente WO-A-2002/002838 se describen en:

- 55 (i) McKeown N.B., Makhseed S. y Budd P.: "Phthalocyanine-based nanoporous network polymers" Chem. Commun., 2002, páginas 2780-2781, XP002342917; y
 (ii) McKeown N.B., Hanif S., Msayib K., Tattershall C.E. y Budd P.M.: Chem. Commun., 2002, páginas 2782-2783, XP002342978.

60 El documento (i) se refiere a polímeros de red nanoporosa basados en ftalocianina que exhiben grandes áreas superficiales (450-950 m² g⁻¹). Los materiales orgánicos nanoporosos resultan de la unión covalente de grandes macrociclos de ftalocianina planos con conectores rígidos de anillos condensados que contienen un centro espiránico. Las redes microporosas de ftalocianina pueden encontrar aplicaciones como catalizadores y adsorbentes.

El documento (ii) se refiere a polímeros de red nanoporosa basados en porfirina que exhiben grandes áreas superficiales ($900-1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Los materiales orgánicos nanoporosos resultan de la unión covalente de macrociclos porfirínicos planos con conectores rígidos de anillos condensados que contienen un centro espiránico.

5 Los polímeros no cristalinos (es decir amorfos o "vítreos") que se usan para la formación de membranas contienen habitualmente cierto espacio vacío - denominado habitualmente el volumen libre (V_f). Este es por lo general menos de un 5 % del volumen total para polímeros vítreos convencionales. Sin embargo, para aquellos con estructuras moleculares rígidas, es posible "congelar" volumen libre adicional mediante el enfriamiento rápido del estado fundido por debajo de la temperatura de transición vítrea. Alternativamente, se puede introducir volumen libre mediante la
10 retirada de un adsorbato o disolvente de un polímero vítreo hinchado. De este modo, se puede conseguir un volumen libre de hasta un 20 % y los polímeros de alto volumen libre (por ejemplo, poliimidaz, óxidos de polifenileno, polisulfonas) se usan para membranas semipermeables debido a que el volumen libre facilita el transporte de gas o de líquido a través del material. Numerosos procesos industriales tales como separación de gases y purificación de agua se basan en tales membranas.

15 La adsorción de nitrógeno se usa solo en contadas ocasiones como método para evaluar y definir la microporosidad de tales polímeros -a diferencia de su uso extendido para la caracterización de materiales microporosos convencionales (por ejemplo, zeolitas y carbones). De hecho, únicamente un grupo de investigación ha investigado con detalle el área superficial de los polímeros de alto volumen libre usando esta técnica (véase *Polymer*, 2002, 43, 3209). Encontraron que un derivado de poli(fenilenooxi) -un material de membrana prometedor- muestra solo una
20 baja área superficial ($30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) pero que esta se podía aumentar dramáticamente hasta aproximadamente $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ por tratamiento con propileno. Sin embargo, esta microporosidad inducida se pierde con el envejecimiento (o calentamiento) para dar un material de baja área superficial.

25 La clase polímeros cuyo mejor ejemplo es el poli(1-trimetilsilil-1-propino), también conocido como PTMSP o poli(TMSP), puede satisfacer el criterio de microporosidad *intrínseca*, es decir, microporosidad que deriva de las estructuras moleculares del polímero en lugar de introducir los poros en interconexión por medio de procesamiento o de una preparación "modelada" dentro de un sistema coloidal. Masuda fue el primero en describir el PTMSP en 1983 (véase *Journal of the American Chemical Society*, 1983, 105, 7473) y desde ese momento ha habido
30 aproximadamente 550 artículos y patentes relacionados con este poliacetileno y los que tienen una estructura estrechamente relacionada. Este trabajo se ha revisado recientemente en *Progress in Polymer Science* (2001, 26, 7221). La razón del intenso interés por el PTMSP se debe a sus permeabilidades de gas extremadamente altas (por ejemplo, para oxígeno e hidrocarburos), que son 2-3 órdenes de magnitud superiores a las mostradas por otros tipos de polímeros. Numerosas publicaciones y patentes describen el uso de membranas basadas en PTMSP para la
35 separación de gases, pervaporación, detectores y adsorbentes (véase una amplia lista de referencias en *Progress in Polymer Science*, 2001, 26, 7221). Es de interés indicar que el área superficial del PTMSP, según se mide mediante adsorción de nitrógeno, se ha informado en $550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en un gran número de revisiones pero, hasta donde los presentes inventores han podido determinar, la isoterma de adsorción de nitrógeno en la que se basa esta cifra nunca se ha mostrado en la bibliografía publicada. Por lo tanto, las comparaciones directas de la microporosidad del
40 PTMSP con otros polímeros son difíciles. No obstante, el PTMSP se describe como un polímero micro o nanoporoso basándose en que la gran cantidad de volumen libre que posee (aproximadamente 25-30 %) está interconectado, permitiendo de este modo la rápida difusión de gas. El potencial tecnológico del PTMSP es claro aunque, sin embargo, presenta varias desventajas serias incluyendo un rápido envejecimiento -que implica la pérdida de su alta permeabilidad al gas- y la pérdida de estabilidad frente a oxígeno/radiación/luz UV/calor o diversas combinaciones
45 de estos factores.

Un objetivo de la presente invención es evitar o atenuar las desventajas mencionadas anteriormente.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un material microporoso que tiene un diámetro medio de poro
50 de menos de 100 nm que es un polímero que tiene una cadena comprendida por unidades de repetición unidas entre sí y que incluye cada una una primera especie generalmente plana que comprende al menos un anillo aromático y que comprende también un conector rígido que tiene un sitio de contorsión que es un grupo espiránico, un resto de anillo con puente, o un enlace covalente individual estéricamente congestionado alrededor del cual hay rotación restringida de modo que dos primeras especies planas adyacentes conectadas a la cadena mediante un
55 conector rígido se mantienen en una orientación no coplanar, y siendo el primer polímero tal que al menos un 50 % en moles de las primeras especies planas de la cadena están conectadas mediante los conectores rígidos a un máximo de otras dos especies planas y siendo tal que no tiene una estructura tridimensional reticulada unida covalentemente. El primer aspecto de la presente invención se basa en la realización inesperada de que los macrociclos porfirínicos no son esenciales para la formación de estructuras tridimensionales en rígidas que exhiben microporosidad intrínseca, de hecho tales materiales se pueden producir usando cualquier especie generalmente
60 plana adecuada conectada mediante conectores rígidos que tienen un sitio de contorsión. Una ventaja importante de la presente invención sobre los materiales microporosos que contienen porfirina descritos previamente en el documento de Patente WO-A-2002/002838 es que se pueden incorporar muchos otros componentes (por ejemplo, bexanzatrinaftileno) en la estructura de los materiales para proporcionar diferentes funcionalidades (por ejemplo, sitios básicos y sitios para quelación metálica).
65

La invención proporciona materiales que poseen microporosidad intrínseca. Estos materiales están comprendidos por macromoléculas orgánicas en las que las primeras especies generalmente planas están conectadas predominantemente a un máximo de otras dos de dichas especies por medio de conectores rígidos que tienen un sitio de contorsión que hace que dos especies planas conectadas mediante un conector se mantengan en una orientación no coplanar. Predominantemente significa que al menos un 50 % en moles de las primeras especies planas de la macromoléculas orgánicas están conectadas (mediante los conectores rígidos) a un máximo de otras dos de tales primeras especies planas. Preferentemente, las macromoléculas son tales que al menos un 70 %, más preferentemente al menos un 80 %, y lo más preferentemente al menos un 90 % en moles de la primera especie plana está conectado (mediante los conectores rígidos) a un máximo de otras dos especies planas. De este modo, se pueden producir materiales que poseen altas áreas superficiales pero que son suficientemente solubles en disolventes orgánicos habituales para facilitar su uso en un intervalo más amplio de aplicaciones que los materiales microporosos convencionales. Realizaciones particularmente preferentes de este aspecto de la invención son materiales que comprenden una pluralidad de cadenas de polímero contorsionadas en los que se evita que las cadenas adyacentes se empaqueten conjuntamente de forma eficaz en virtud de su estructura rígida contorsionada que resultan en materiales tales que poseen microporosidad intrínseca. Por lo tanto, los materiales de la invención preferentes poseen microporosidad intrínseca que se extiende en tres dimensiones pero que se pueden considerar como materiales de polímero "que no forman una red" dado que no tienen una estructura tridimensional reticulada unida covalentemente tal como la que poseen los materiales basados en porfirina que se desvelan en el documento de Patente WO-A-2002/002838.

El área superficial de los materiales de la invención según se mide mediante adsorción de nitrógeno o una técnica relacionada puede ser al menos $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ o al menos $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Además, el área superficial puede estar en el intervalo de 600 a $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ o de 700 a $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Se debería observar que el valor real es independiente de los monómeros específicos usados.

Otras propiedades que es deseable controlar con el fin de proporcionar materiales microporosos útiles son el diámetro de poro y la masa promedio en número, por ejemplo, en comparación con patrones de poliestireno según se mide mediante cromatografía de permeación en gel. Los materiales de la invención tienen un diámetro medio de poro de menos de 100 nanómetros y, más preferentemente, un diámetro de poro en el intervalo de 0,3 a 20 nm. Además, los materiales de la invención tienen preferentemente una masa promedio en número (en comparación con patrones de poliestireno) en el intervalo de 1×10^3 - 1000×10^3 uma, más preferentemente en el intervalo de 15×10^3 - 500×10^3 uma. Además, es preferente que los materiales de la invención tengan una masa promedio en número en el intervalo de 20×10^3 - 200×10^3 uma.

Los materiales de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención se pueden producir haciendo reaccionar unidades monoméricas adecuadas. Un segundo aspecto de la invención proporciona un método para producir los materiales microporosos de acuerdo con el primer aspecto de la invención que comprende hacer reaccionar una primera unidad monomérica que tiene un sitio de contorsión proporcionado por un grupo espiránico, un resto de anillo con puente o un enlace covalente individual estéricamente congestionado alrededor del cual hay rotación restringida con un par de segundas unidades monoméricas generalmente planas que comprenden cada una al menos un anillo aromático.

Los materiales microporosos de la presente invención son sumamente adecuados para su uso como membranas, particularmente membranas de purificación, separación, adsorción y reactivas. Por lo tanto, de acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una membrana que comprende un material microporoso de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

La naturaleza orgánica de los materiales de la invención permite que la estructura porosa de las membranas construidas a partir de tales materiales se funcione con un alto grado de especificidad para una especie particular frente a especies similares. Por ejemplo, mediante la selección cuidadosa de monómeros, se pueden producir materiales que poseen poros que tienen superficies interiores quirales que pueden ser útiles en procesos de separación que implican moléculas quirales, tales como aminoácidos.

Las membranas de acuerdo con el tercer aspecto de la presente invención pueden ser de una forma seleccionada entre el grupo que consiste en: un polvo prensado; una colección de fibras; un microgránulo comprimido; un material compuesto compuesto por una pluralidad de capas de membrana individuales; una película sin soporte; y una película soportada.

Preferentemente, la membrana de la invención de acuerdo con el tercer aspecto de la invención tiene un grosor que es menor o igual que 2 mm, y más preferentemente menor o igual que 1 mm. La membrana puede tener un grosor que está en el intervalo de $1 \mu\text{m}$ a $500 \mu\text{m}$, 50 a $500 \mu\text{m}$, o 150 a $350 \mu\text{m}$. Además, el grosor de la membrana puede estar en el intervalo de $10 \mu\text{m}$ a $100 \mu\text{m}$. Se prevé que membranas más delgadas pueden ser particularmente adecuadas para su uso en procesos de pervaporación.

En ciertas aplicaciones será útil construir membranas que comprendan entidades adicionales diseñadas para realizar una tarea específica. De ese modo, las membranas de acuerdo con el tercer aspecto de la invención pueden

incluir una entidad adicional seleccionada entre una especie de catalizador, una especie organometálica, una especie inorgánica, al menos un tipo de ion metálico; y al menos un tipo de partícula metálica. El aditivo puede ser, por ejemplo, un catalizador orgánico que contiene metal tal como una ftalocianina o porfirina. Un ejemplo preferente de una especie inorgánica es una zeolita.

5 Las membranas sin soporte o soportadas de acuerdo con la invención se pueden producir mediante técnicas de moldeado en disolvente. De ese modo, de acuerdo con un cuarto aspecto de la invención, se proporciona un método para producir una membrana sin soporte de acuerdo con el tercer aspecto de la invención, comprendiendo el método las etapas de: i) moldear una solución del material microporoso del que está compuesto la membrana; y ii) evaporar el disolvente para producir la membrana. Además, un quinto aspecto de la invención proporciona un método para producir una membrana soportada de acuerdo con el tercer aspecto de la invención, comprendiendo el método las etapas de: i) moldear una solución del material microporoso del que está compuesto la membrana sobre un soporte adecuado; y ii) evaporar el disolvente para producir la membrana. El soporte puede ser un soporte macroporoso inorgánico o polimérico. Además, las membranas producidas de acuerdo con el cuarto o quinto aspecto de la invención se pueden reticular usando un agente de reticulación adecuado, tal como dicloruro de paladio. Tal reticulación puede hacer la membrana insoluble en disolventes orgánicos, lo que puede ser deseable en ciertas aplicaciones.

20 Aunque numerosos materiales de acuerdo con la presente invención son solubles en disolventes orgánicos habituales, algunos no lo son. Tales materiales insolubles se pueden conformar en membranas usando diversas técnicas convencionales tales como prensado en polvo. Alternativamente, los materiales insolubles de la invención se pueden mezclar con un material microporoso soluble (que puede estar o no estar de acuerdo con la presente invención) de modo que la mezcla se pueda procesar a continuación usando cualquier técnica conocida empleada para la fabricación de membranas a partir de materiales solubles, por ejemplo, moldeado en disolvente.

25 La microporosidad intrínseca de los materiales de la invención es distinta de la microporosidad inducida en los polímeros vítreos convencionales en que no se elimina con el envejecimiento (es decir, la relajación física), el recocido a temperaturas elevadas (por ejemplo, entre 100 °C y 300 °C), o la retirada lenta de disolvente durante la fabricación de películas o membranas.

30 De acuerdo con un sexto aspecto de la presente invención, se proporciona un método para separar una primera especie de una mezcla de dicha primera especie y una segunda especie, comprendiendo el método las etapas de: i) aplicar la mezcla una cara de una membrana de acuerdo con el tercer aspecto de la invención; ii) hacer que la primera especie pase a través de la membrana; y iii) recoger la primera especie del lado opuesto de la membrana.

35 El término "separar" en el método de formación del sexto aspecto de la invención pretende incluir tanto "separación" como "retirada" de una primera especie de una mezcla de dicha primera especie y una segunda especie.

40 La mezcla de la primera y la segunda especies puede estar en fase gaseosa o de vapor o, alternativamente, en fase líquida.

45 Las membranas de la invención también se pueden usar para enriquecer un componente particular en una mezcla de ese componente con al menos un componente adicional. Por lo tanto, un séptimo aspecto de la presente invención proporciona un método para enriquecer una primera especie en una primera mezcla de dicha primera especie y una segunda especie, comprendiendo el método las etapas de: i) aplicar la primera mezcla a una cara de una membrana de acuerdo con el tercer aspecto de la invención; ii) hacer que la primera mezcla pase a través de la membrana; y iii) recoger una segunda mezcla de la primera y la segunda especies, que está enriquecida con respecto a la primera especie en comparación con la primera mezcla, de la cara opuesta de la membrana.

50 La primera mezcla puede estar en fase gaseosa o de vapor, o la primera mezcla puede estar en fase líquida.

55 Será evidente para los expertos en la materia que el método de acuerdo con el sexto aspecto de la invención es sumamente adecuado para la separación (o retirada) de una primera especie de una mezcla de dicha primera especie y al menos dos especies adicionales. Análogamente, el método de formación del séptimo aspecto de la invención es sumamente adecuado para el enriquecimiento de una primera especie en una mezcla de dicha primera especie y al menos dos especies adicionales.

60 Con respecto al sexto y al séptimo aspectos de la invención, preferentemente al menos una de la primera y la segunda especies es un compuesto orgánico. En una realización preferente, la primera especie es un compuesto orgánico y la segunda especie es agua. El compuesto orgánico puede ser un alcohol o un compuesto de hidrocarburo halogenado. En una realización preferente adicional, la primera y la segunda especies son compuestos orgánicos y la primera especie es un isómero de la segunda especie. En este caso, al menos uno de dichos compuestos orgánicos puede ser un alcohol o un compuesto que contiene metal.

65 La separación mediante membrana se basa principalmente en las velocidades relativas de transferencia de masa de diferentes especies a través de una membrana. Se aplica una fuerza impulsora, por lo general una presión o una

diferencia de concentración, a través de la membrana de modo que las especies seleccionadas pasen con preferencia a través de la membrana.

5 Los materiales de la invención son especialmente adecuados para conformarse en membranas y más particularmente en membranas que pueden ser útiles para purificación, separación o adsorción de una especie particular en una fase líquida o gaseosa. Las membranas de la invención se pueden usar, por ejemplo, para la separación de proteínas u otros compuestos inestables térmicamente, por ejemplo en las industrias farmacéutica y de biotecnología. Las membranas también se pueden usar en fermentadores y biorreactores para transportar gases en el recipiente de reacción y transferir el medio de cultivo celular al exterior del recipiente. Además, las membranas se pueden utilizar para la retirada de microorganismos de corrientes de aire o de agua, purificación de agua, producción de etanol en un sistema de fermentación continua/pervaporación de membrana, y detección o retirada de compuestos traza o sales metálicas en corrientes de aire o de agua.

15 Las membranas de la invención se pueden usar en procesos de separación de gas/vapor en las industrias química, petroquímica, farmacéutica y relacionadas para la retirada de vapores orgánicos de corrientes de gas, por ejemplo en el tratamiento de emisiones de gases para la recuperación de compuestos orgánicos volátiles que permita cumplir la normativa de aire limpio, o en corrientes de proceso en plantas de producción de modo que se puedan recuperar los compuestos valiosos (por ejemplo, monómero de cloruro de vinilo, propileno). Otros ejemplos de procesos de separación de gas/vapor en los que se pueden usar los materiales de la invención son la separación de vapor de hidrógeno del H₂ en refinerías de petróleo y gas, para regular el punto de rocío de hidrocarburos del gas natural (es decir, disminuir el punto de rocío de los hidrocarburos por debajo de la temperatura de la tubería de salida más baja posible de modo que los hidrocarburos líquidos no se separen en la tubería), para el control del índice de metano en gases combustibles para motores de gas y turbinas de gas, y para la recuperación de gasolina. Es posible que las membranas de la invención incorporen una especie que adsorba fuertemente ciertos gases (por ejemplo, porfirinas o ftalocianinas de cobalto para O₂ o plata(I) para etano) para facilitar su transporte a través de la membrana.

30 Las membranas de la invención también se pueden usar en la separación de mezclas líquidas mediante pervaporación, tal como en la retirada de compuestos orgánicos (por ejemplo, alcoholes, fenoles, hidrocarburos clorados, piridinas, cetonas) de agua tal como efluentes acuosos o fluidos del proceso. Una membrana de acuerdo con la invención que es selectiva al etanol podría ser útil para aumentar la concentración de etanol en soluciones de etanol relativamente diluidas (5-10 % de etanol) obtenidas mediante procesos de fermentación. Otros ejemplos de fases líquidas incluyen la separación de un componente orgánico de otro componente orgánico, por ejemplo para separar isómeros de compuestos orgánicos. Las mezclas de compuestos orgánicos que se pueden separar usando una membrana de la invención incluyen: acetato de etilo-etanol, éter dietílico-etanol, ácido acético-etanol, benceno-etanol, cloroformo-etanol, cloroformo-metanol, acetona-isopropiléter, alcohol alílico-aliléter, alcohol alílico-ciclohexano, butanol-acetato de butilo, butanol-1-butiléter, etanol-etilbutiléter, acetato de propilo-propanol, isopropiléter-isopropanol, metanol-etanol-isopropanol, y acetato de etilo-etanol-ácido acético, como sugieren G.F. Tusel y H.E.A. Brusckke, (Desalination, 1985, 53, 327).

40 Las membranas pueden usar para separación de gases. Ejemplos de tal separación incluyen separación de un gas orgánico de un gas "permanente", es decir un gas inorgánico de pequeño tamaño tal como nitrógeno u oxígeno. Un ejemplo adicional de tal separación es la separación de gases orgánicos entre sí.

45 Las membranas se pueden usar para la separación de compuestos orgánicos del agua (por ejemplo, etanol y/o fenol del agua mediante pervaporación) y la retirada de compuestos orgánicos y metales del agua.

50 Una aplicación adicional para las membranas de la invención es en reactores químicos para aumentar el rendimiento de las reacciones limitadas por un equilibrio mediante retirada selectiva de un producto específico de una forma análoga al uso de membranas hidrofílicas para aumentar el rendimiento de esterificación mediante la retirada de agua (J. Memb. Sci., 2002, 199, 117).

55 Los materiales de alta área superficial de acuerdo con el primer aspecto de la invención se pueden usar en procesos que emplean convencionalmente zeolitas u otros materiales nanoporosos inorgánicos, por ejemplo cromatografía, catálisis y procesos de separación basados en la adsorción selectiva de gas/líquido. Otras aplicaciones potenciales de los materiales de la invención incluyen el uso de andamios moleculares que pueden funcionar, por ejemplo, como soportes para catalizadores o muestras de tejidos, el uso como componentes en dispositivos optoelectrónicos, sensores o para fabricar materiales textiles.

60 Por lo tanto, un octavo aspecto de la presente invención proporciona un sistema catalítico que comprende una especie catalítica y un material microporoso de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

65 La especie catalítica puede tomar cualquier forma conveniente. Por ejemplo, la especie catalítica se puede seleccionar entre el grupo que consiste en: un sitio ácido; un sitio básico; un metal; y una sal metálica.

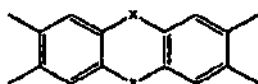
Un noveno aspecto de la presente invención proporciona un soporte de tejido que comprende un material microporoso de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

5 Un décimo aspecto de la presente invención proporciona un sensor molecular que comprende un material microporoso de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

10 Un undécimo aspecto de la presente invención proporciona un material optoelectrónico que comprende un material microporoso de acuerdo con el primer aspecto de la invención. Preferentemente, el material optoelectrónico comprende un material orgánico o inorgánico eléctricamente conductor, tal como un material polimérico o un material de baja masa molar.

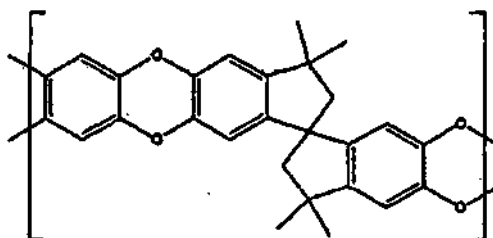
15 Como se ha indicado anteriormente, los materiales de acuerdo con el primer aspecto de la invención comprenden una primera especie generalmente plana conectada mediante conectores rígidos que tienen un sitio de contorsión de modo que dos primeras especies planas adyacentes conectadas mediante el conector se mantienen en una orientación no coplanar. El sitio de contorsión es un grupo espiránico, un resto de anillo con puente, o un enlace covalente individual estéricamente congestionado alrededor del cual hay rotación restringida. El sitio de contorsión se puede proporcionar mediante un resto espiro-indano, biciclo-octano, bifenilo o binaftilo, sustituido o sin sustituir.

20 Cada una de las primeras especies planas comprende preferentemente al menos un anillo aromático. En una realización preferente adicional de la invención, cada una de las primeras especies planas comprende un resto sustituido o sin sustituir de fórmula:



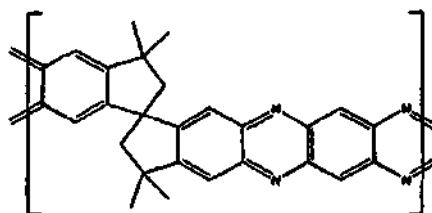
25 en la que X es O, S o NH.

Además, el material de la invención puede comprender unidades de repetición de fórmula:



30 que pueden estar sustituidas o sin sustituir.

Además, el material de la invención puede comprender unidades de repetición de fórmula:

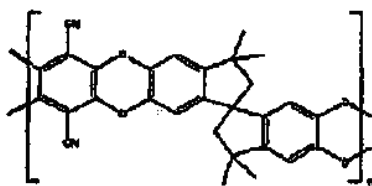


35 que pueden estar sustituidas o sin sustituir.

40 Los materiales de la invención se pueden preparar con el tipo de química que se usa para la preparación de polímeros de alto rendimiento a partir de una gran diversidad de monómeros adecuados sin comprometer la microporosidad intrínseca. La naturaleza química robusta de los anillos de cinco y seis miembros que dominan la estructura de los materiales de la invención es similar a la seleccionada para construir materiales de ingeniería de alto rendimiento y por lo tanto promete una estabilidad química y física mejorada en comparación con el PTMSP.

45

En una realización preferente, la invención proporciona una nueva clase de polímeros microporosos, ejemplificados mediante el polidioxano A (**1**), que ofrece una microporosidad similar (quizá mayor) que el PTMSP debido a su estructura molecular rígida y contorsionada.



Polidioxano A (1)

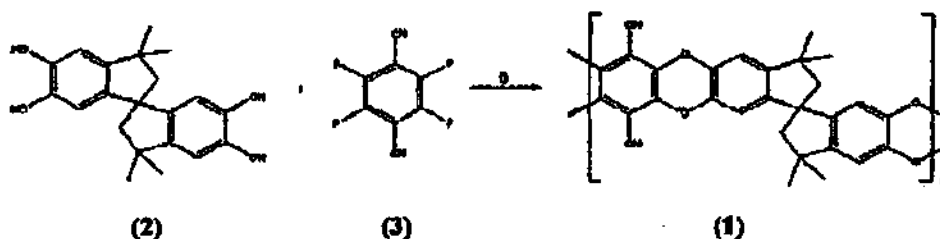
5

La microporosidad del polidioxano A (que representa una realización preferente de la presente invención) está demostrada mediante su alta área superficial (aproximadamente $680\text{-}850\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) determinada usando mediciones de adsorción de nitrógeno (cálculo BET). La presencia de grupos ciano y metilo es opcional, y se puede omitir o reemplazar con otros sustituyente sencillos. Cada grupo fenilo puede contener uno o más sustituyentes. Además, se pueden seleccionar la naturaleza y la disposición de los sustituyentes en el resto de espiro-indano para proporcionar cualquier configuración deseable alrededor del átomo de carbono común a ambos anillos de 5 miembros.

10

El polidioxano A se puede preparar con un buen rendimiento a partir de la reacción de sustitución nucleofílica aromática entre un bia(catecol) (**2**) y tetrafluorotereftalonitrilo (**3**) como se muestra a continuación en el esquema de reacción A:

15



Esquema de reacción A: síntesis de polidioxano A (1); i) K_2CO_3 , DMF, $50\text{ }^\circ\text{C}$

20

El polímero resultante, polidioxano; A (**1**), es completamente soluble en THF y DMF, parcialmente soluble en cloroformo e insoluble en acetona, metanol y agua. Mediante cromatografía de permeación en gel, tiene una masa promedio en número de 170×10^3 uma en comparación con patrones de poliestireno. En solución, en forma de polvo y en forma de membrana moldeada de disolvente es altamente fluorescente (amarillo). Lo más importante, presenta un área superficial en el intervalo de $680\text{-}850\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (medido a partir de 10 muestras diferentes). Un modelado molecular sencillo muestra que el polidioxano A (**1**) está forzado a adoptar una configuración contorsionada debido a la presencia de los centros de espiro-indano, cada uno de los cuales actúa como "sitio de contorsión". Además, la estructura de anillos condensados asegura que la estructura contorsionada aleatoriamente de cada molécula de polímero quede fijada de modo que las moléculas no se puedan empaquetar eficazmente, dando como resultado la microporosidad.

25

30

Se pueden producir otros polímeros con estructuras rígidas y contorsionadas similares a la del polidioxano A (**1**). En esencia, cualquier combinación de monómeros que a) conduzca a un polímero muy rígido y b) proporcione un polímero dentro del que haya suficientes características estructurales para inducir una estructura contorsionada, conduce a la microporosidad.

35

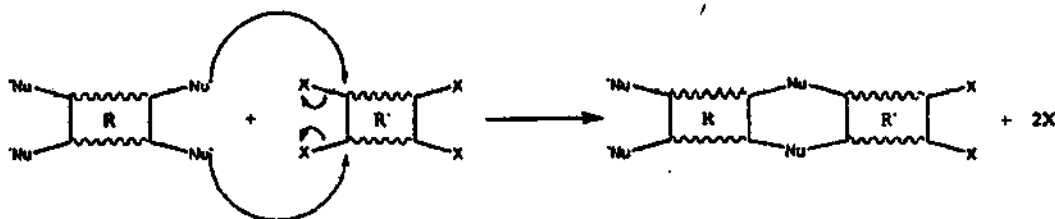
En la nueva clase de polímeros microporosos proporcionada por la presente invención hay cinco subclases preferentes de materiales microporosos, cada una de las cuales se caracteriza por las unidades monoméricas a partir de las que se producen los materiales finales.

40

La primera subclase de materiales incluye polidioxano A (**1**). Los materiales incluidos en esta subclase se producen a partir de la reacción de un monómero $\text{Nu}_2\text{-R-Nu}_2$ y un monómero $\text{X}_2\text{-R'-X}_2$. En cada caso, R y R' representan grupos de base orgánica que unen los grupos Nu_2 o X_2 . R y R' pueden ser o no ser el mismo grupo. Siempre que al menos uno de R y R' contenga al menos un sitio de contorsión, el polímero resultante poseerá microporosidad intrínseca. R y/o R' pueden contener uno o más sitios de contorsión. En esencia, Nu representa un nucleófilo y X representa un buen grupo saliente para sustitución nucleofílica, particularmente sustitución nucleofílica aromática en los casos en los que X está unido a un grupo aromático. De ese modo, la reacción de $\text{Nu}_2\text{-R-Nu}_2$ con $\text{X}_2\text{-R'-X}_2$ implica una reacción de sustitución nucleofílica en la que cada grupo Nu se une a un átomo de carbono que porta un

45

grupo X y desplaza a X como se muestra a continuación a modo de ejemplo en el esquema de reacción idealizado B.



5

Esquema de reacción B

El esquema **B** ilustra una realización preferente de la invención en la que los cuatro grupos nucleofílicos (Nu) de cada compuesto de monómero se disponen en dos pares en los que los miembros de cada par están unidos a átomos de carbono adyacentes. Además, los cuatro grupos salientes (X) de cada compuesto de monómero están dispuestos asimismo en dos pares en los que los miembros de cada par están unidos a átomos de carbono adyacentes. La disposición de los cuatro grupos Nu y X de este modo da como resultado que se formen un par de enlaces covalentes para dar un anillo de seis miembros de átomos entre cada par de monómeros que contienen dos átomos de carbono de cada monómero. En consecuencia, la rotación de una unidad monomérica, una vez incorporado al polímero, está restringida con respecto a su vecino, lo que da como resultado una estructura de polímero en la que las unidades monoméricas adyacentes están básicamente "fijadas" conjuntamente. La pérdida de la libertad rotacional de esta manera proporciona un mayor control sobre la microporosidad de los materiales formados usando tal disposición de grupos Nu y X dado que los sitios predeterminados de contorsión construidos en la estructura son el factor predominante que asegura la forma contorsionada de las cadenas de polímero y de ese modo la microporosidad del material resultante.

20

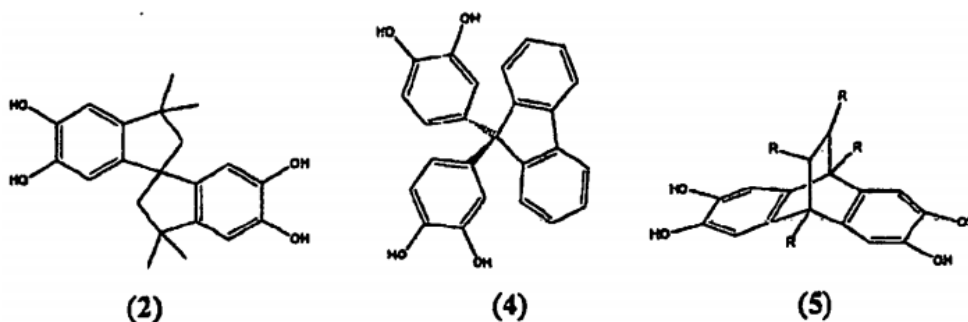
Cada Nu y X puede ser o no ser el mismo tipo de grupo funcional. Además, cada B y X puede ser cualquier grupo funcional siempre que satisfaga los requisitos anteriores. En realizaciones preferentes de la presente invención Nu es un grupo OH, NH₂ o SH y X es un grupo halógeno, OPh, OTs o triflato.

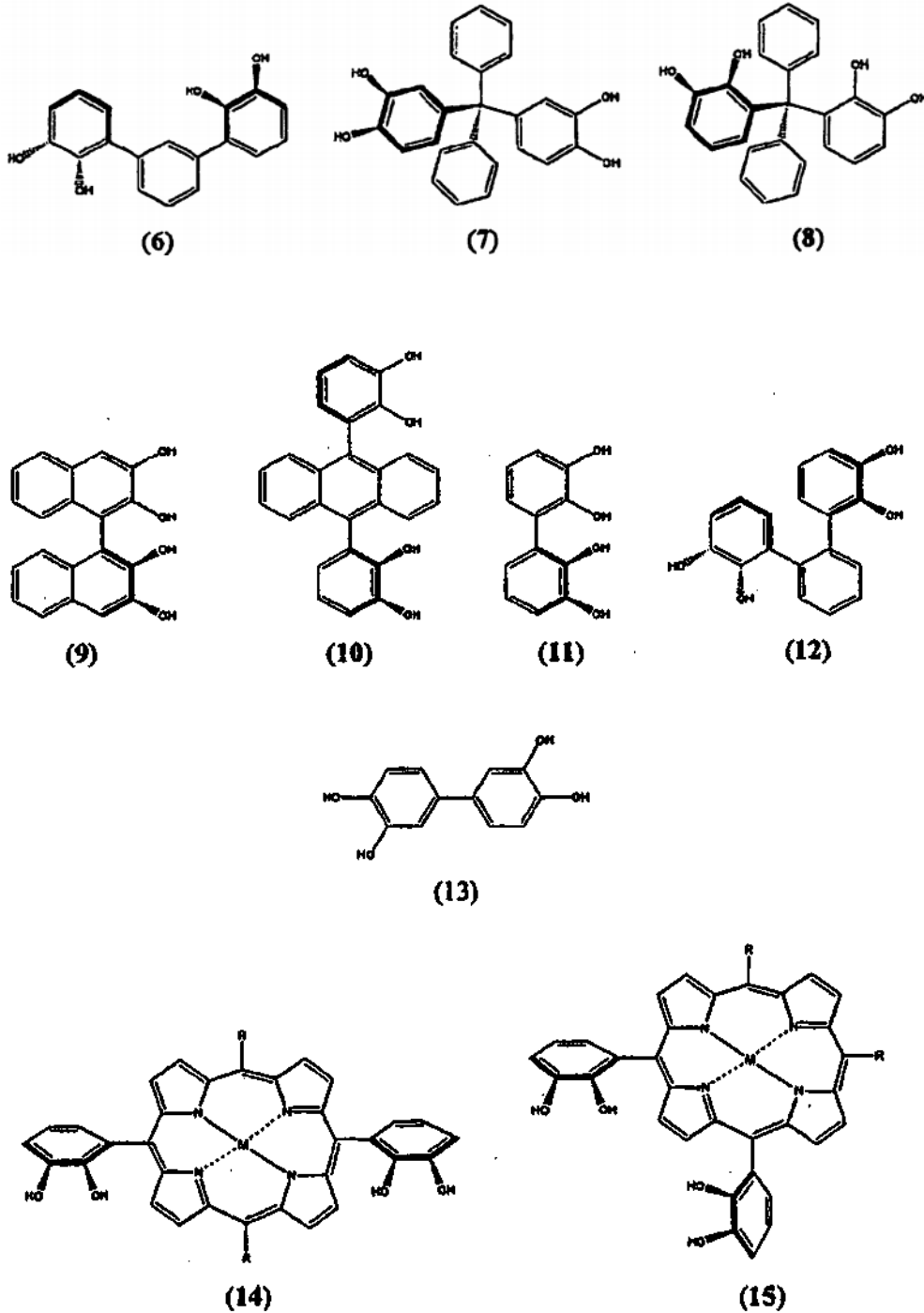
Están previstas realizaciones alternativas de la invención en las que un monómero comprende grupos nucleofílicos dispuestos adecuadamente que pueden reaccionar con grupos salientes dispuestos adecuadamente en otro monómero de modo que formen un polímero deseado. Será evidente para los expertos en la materia que puede estar presente un sitio de contorsión en el grupo R del monómero que contiene el nucleófilo y no en el grupo R' del monómero que contiene el grupo saliente o viceversa. Además, puede estar presente un sitio de contorsión en ambos tipos de monómeros.

30

Es preferente que el sitio de contorsión esté presente en el monómero que porta los grupos nucleofílicos y que las especies generalmente planas porten los grupos salientes.

35 Ejemplos de compuestos Nu₂-R-Nu₂ que incluyen puntos de contorsión son:

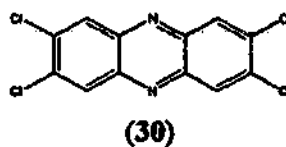
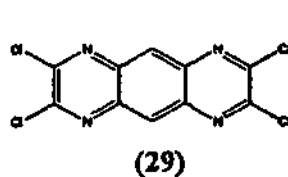
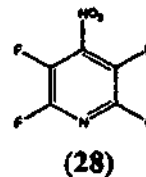
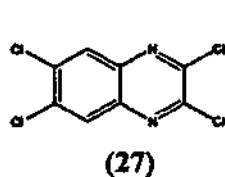
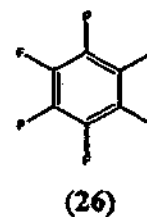
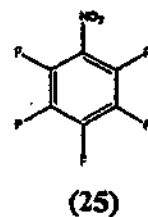
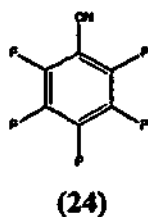
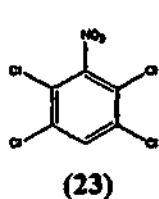
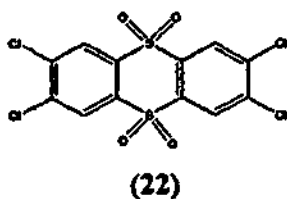
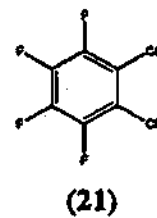
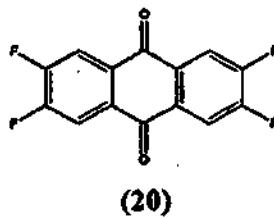
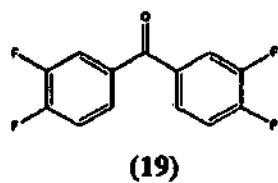
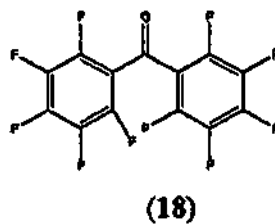
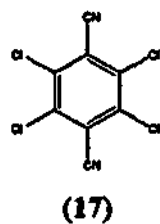
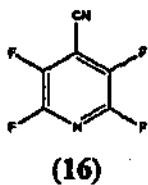
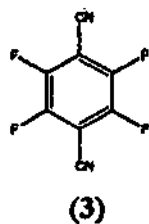




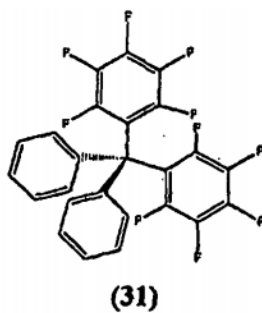
5 Las estructuras (2) y (9) se pueden usar en forma del racemato o de los enantiómeros R o S. En la estructura (5), R' y R' pueden ser 2H (es decir, un puente de eteno) o una unidad benzocondensada (es decir, un triptíceno).

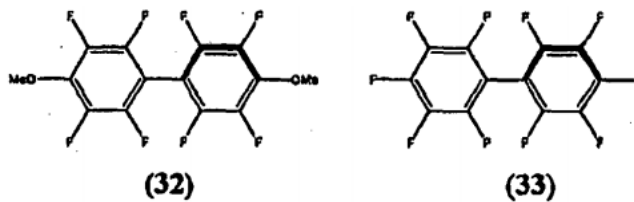
10 Se proporciona un sitio de contorsión preferente mediante el resto de espiro-indano (sustituido o sin sustituir). Un sitio de contorsión preferente adicional comprende restos unidos mediante un enlace covalente sencillo estéricamente congestionado que une restos de hidrocarburo adyacentes. En virtud de la congestión estérica, existe una considerable restricción de movimiento relativo de los restos unidos alrededor del enlace covalente sencillo.

15 Son ejemplos de monómeros $X_2-R'-X_2$ que representan la especie generalmente plana:

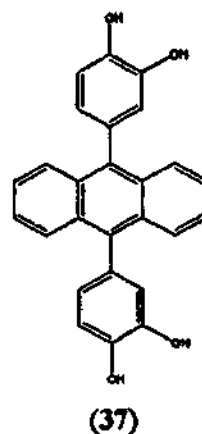
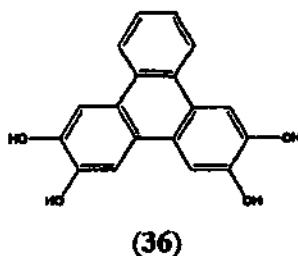
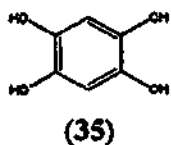
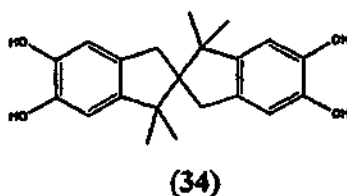


- 5 Alternativamente, el sitio de contorsión puede estar presente en el monómero que contienen los grupos salientes y la especie generalmente plana puede ser el monómero que contiene los nucleófilos. Son ejemplos de compuestos $X_2-R^1-X_2$ que comprenden puntos de contorsión:

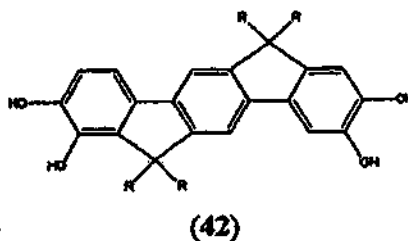
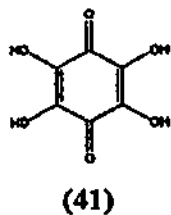
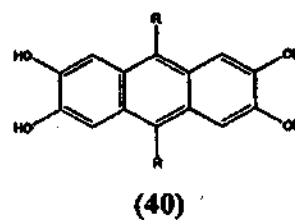
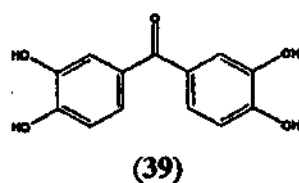
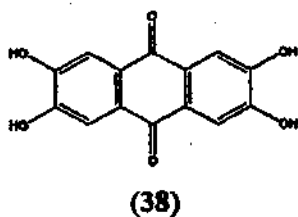




Son ejemplos de compuestos Nu₂-R-Nu₂ que representan la especie generalmente plana:

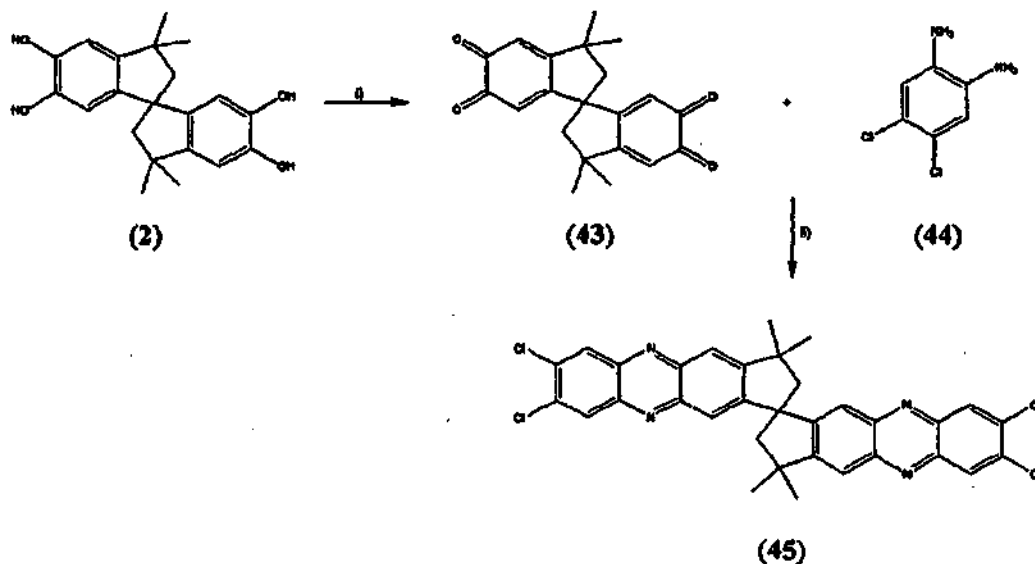


5



10

En ciertas aplicaciones puede ser deseable convertir un primer monómero que contiene nucleófilos en un monómero que contiene grupos salientes antes de la reacción del monómero que contiene grupos salientes (recién formado) con un segundo monómero que contiene nucleófilos. Una forma mediante la que se puede conseguir esto se muestra en el esquema de reacción C.



Esquema de reacción C: i) oxidación; ii) ácido acético, 100 °C.

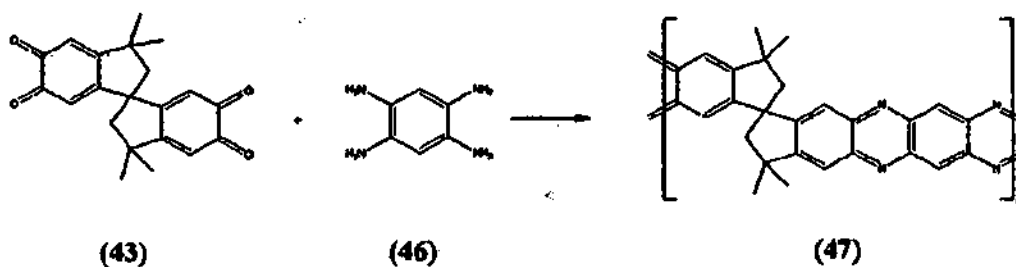
Esquema de reacción C: i) oxidación; ii) ácido acético, 100 °C.

5

Es evidente que el proceso que se muestra en el esquema C es aplicable generalmente a cualquiera de los compuestos Nu₂-R-Nu₂ que incluyen puntos de contorsión (2, 4-15).

10

La segunda subclase de materiales se produce mediante la reacción de un monómero (H₂N)₂-R-(NH₂)₂ con un monómero (ceto)₂-R'-(ceto)₂ o (ceto)(hidroxi)-R'-(hidroxi)(ceto). El sitio de contorsión puede estar presente en el monómero (ceto)₂-R'-(ceto)₂ o (ceto)(hidroxi)-R'-(hidroxi)(ceto) solo, en el caso de que el monómero (H₂N)₂-R-(NH₂)₂ represente la especie plana (mostrado a modo de ejemplo en el esquema de reacción D).

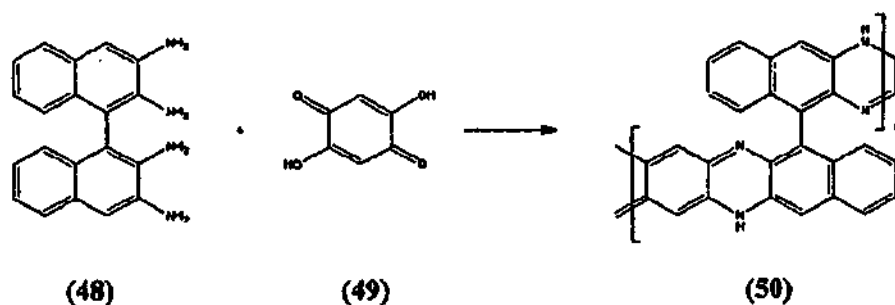


15

Esquema de reacción D

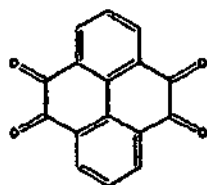
Alternativamente, el sitio de contorsión por estar presente en el monómero (H₂N)₂-R-(NH₂)₂ solo, en el caso de que el monómero (ceto)₂-R'-(ceto)₂ o (ceto)(hidroxi)-R'-(hidroxi)(ceto) represente la especie plana (mostrado a modo de ejemplo en el esquema de reacción E).

20

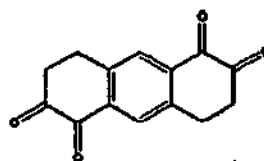


Esquema de reacción E

A continuación se representan otros ejemplos de monómeros planos (ceto)₂-R'-(ceto)₂:

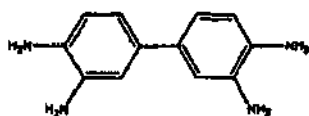


(51)

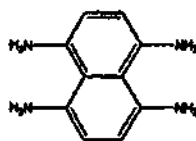


(52)

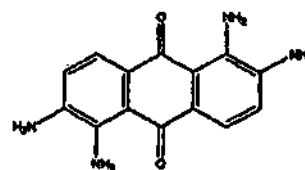
5 A continuación se representan otros ejemplos de monómeros planos y contorsionados (H₂N)₂-R-(NH₂)₂:



(53)



(54)



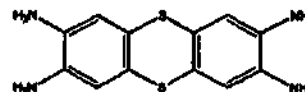
(55)



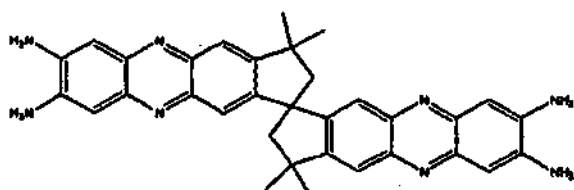
(56)



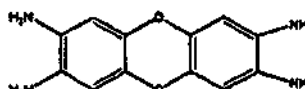
(57)



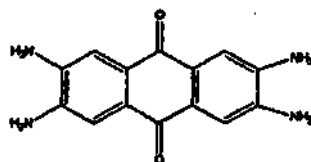
(58)



(59)



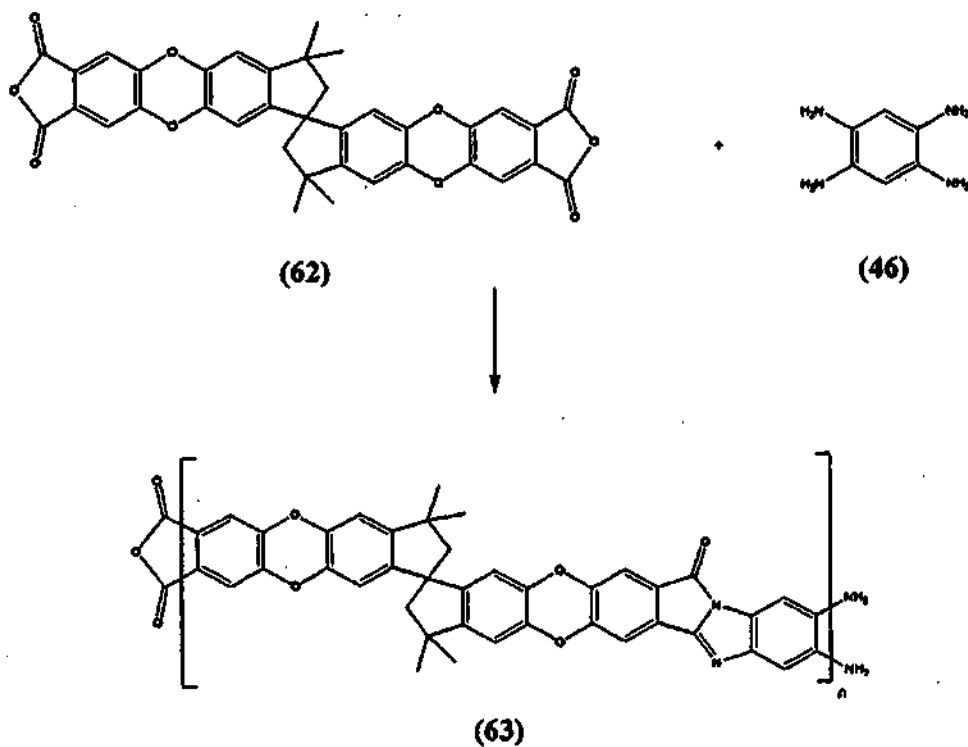
(60)



(61)

10 Además de los esquemas de reacción **D** y **E** anteriores, puede estar presente un sitio de contorsión tanto en el monómero (ceto)₂-R-(ceto)₂ / (ceto)(hidroxi)-R-(hidroxi)(ceto) como en el monómero (H₂N)₂-R-(NH₂)₂.
 Los compuestos incluidos en la tercera subclase de materiales se producen mediante la reacción de un monómero nucleofílico que comprende un compuesto (H₂N)₂-R-(NH₂)₂ con un monómero de bis-anhídrido o bis-ácido dicarboxílico. Como anteriormente, el sitio de contorsión puede formar parte del monómero (H₂N)₂-R-(NH₂)₂, el monómero de bis-anhídrido o bis-dicarboxílico, o ambos tipos de monómeros. El siguiente esquema de reacción **F** muestra a modo de ejemplo la situación en la que está contenido el sitio de contorsión, en este caso un resto de espiro-indano, en un monómero de bis-anhídrido ácido y la especie plana está representada por el compuesto básico 1,2,4,5-tetraaminobenceno (**46**):

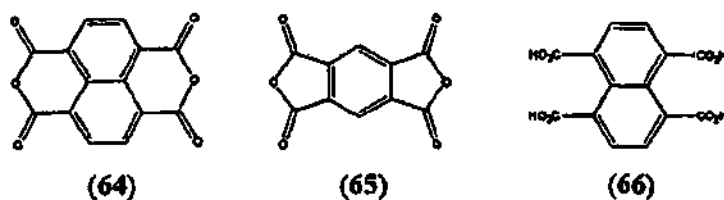
20



Esquema de reacción F

5 Será evidente que el 1,2,4,5-tetraaminobenceno (46) puede estar sustituido en esquema de reacción F con cualquiera de los monómeros $(H_2N)_2-R-(NH_2)_2$ descritos anteriormente (48, 53-61).

A continuación se muestran ejemplos de monómeros de anhídrido o ácido carboxílico que representan la especie plana:

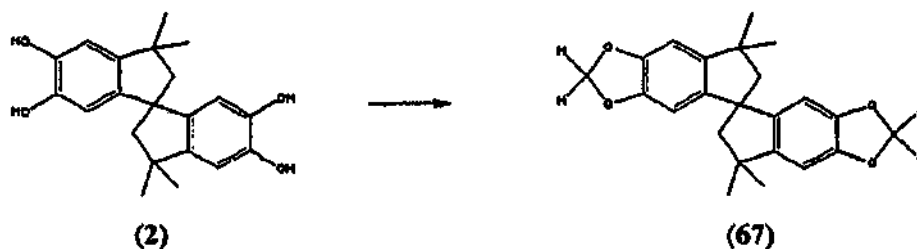


10

15 El principio determinante con respecto a los compuestos incluidos en la segunda y tercera subclases de materiales es que uno de los monómeros comprenda una pluralidad de grupos nucleofílicos (por ejemplo, NH_2) y el otro monómero comprenda una pluralidad de átomos de carbono electropositivos unidos a átomos electronegativos, tales como los átomos de oxígeno que forman parte de los grupos ceto-, hidroxil-, anhídrido- o ácido carboxílico.

20 La cuarta subclase de materiales comprende compuestos que contienen grupos ortocarbonato. En este caso, uno cualquiera de los compuestos Nu_2-R-Nu_2 (2, 4-15, 34-42) se convierte en primer lugar en el correspondiente compuesto de bis-ortocarbonato, como se muestra a modo de ejemplo en esquema de reacción G:

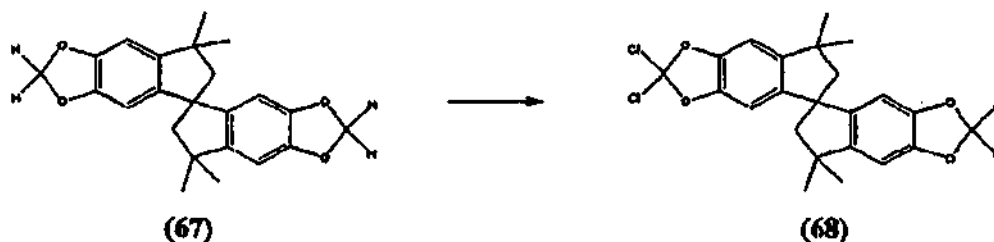
20



Esquema de reacción G

El bis-ortocarbonato producido (67) se halogena a continuación de la siguiente manera:

5

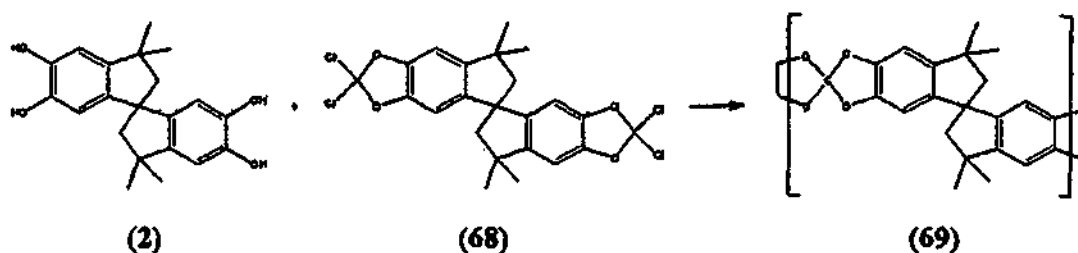


Esquema de reacción H

El bis-ortocarbonato halogenado (68) se puede hacer reaccionar a continuación con uno de los compuestos planos Nu_2-R-Nu_2 (34-42) o uno de los compuestos Nu_2-R-Nu_2 que contienen un sitio de contorsión (2, 4-15), con la condición de que al menos uno del bis-ortocarbonato halogenado o los compuestos Nu_2-R-Nu_2 contengan un sitio de contorsión. Por ejemplo, dado que el bis-ortocarbonato halogenado (68) producido en el esquema de reacción H contiene un sitio de contorsión (el resto de espiro-indano) se puede hacer reaccionar con un compuesto plano Nu_2-R-Nu_2 (34-42) o un compuesto Nu_2-R-Nu_2 que contiene un sitio adicional de contorsión (2, 4-15), como se muestra a continuación en el esquema de reacción I, para producir un material microporoso que posee microporosidad intrínseca de acuerdo con la presente invención. Aunque, si el bis-ortocarbonato halogenado no contenía ningún sitio de contorsión se haría reaccionar con un compuesto Nu_2-R-Nu_2 que contenía un sitio de contorsión, por ejemplo cualquiera de los compuestos 2, 4-15.

10

15



20

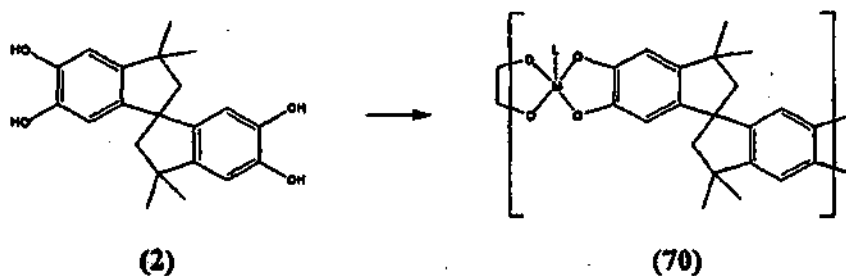
Esquema de reacción I

Los materiales incluidos en las subclases uno y cuatro están claramente relacionados por el hecho de que cada uno comprende polímeros que se han producido mediante la sustitución de átomos de halógeno con nucleófilos tales como grupos hidroxilo.

25

La quinta subclase de materiales se forma mediante la reacción de un monómero Nu_2-R-Nu_2 (2, 4-15, 34-42) con un compuesto que contiene un ion metálico (tal como Ti, Sn, Al, B, Ni, Cr, Co, Cd), o fósforo o silicio (denominado generalmente M en la fórmula 70 posterior) como se muestra a continuación a modo de ejemplo mediante la reacción del compuesto 2:

30

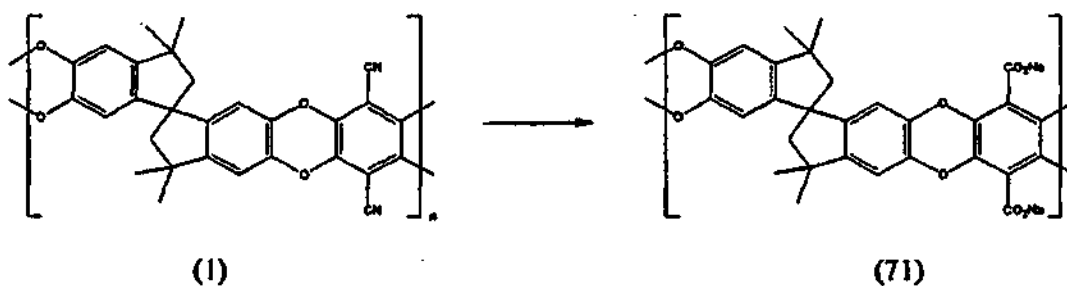


Esquema de reacción J

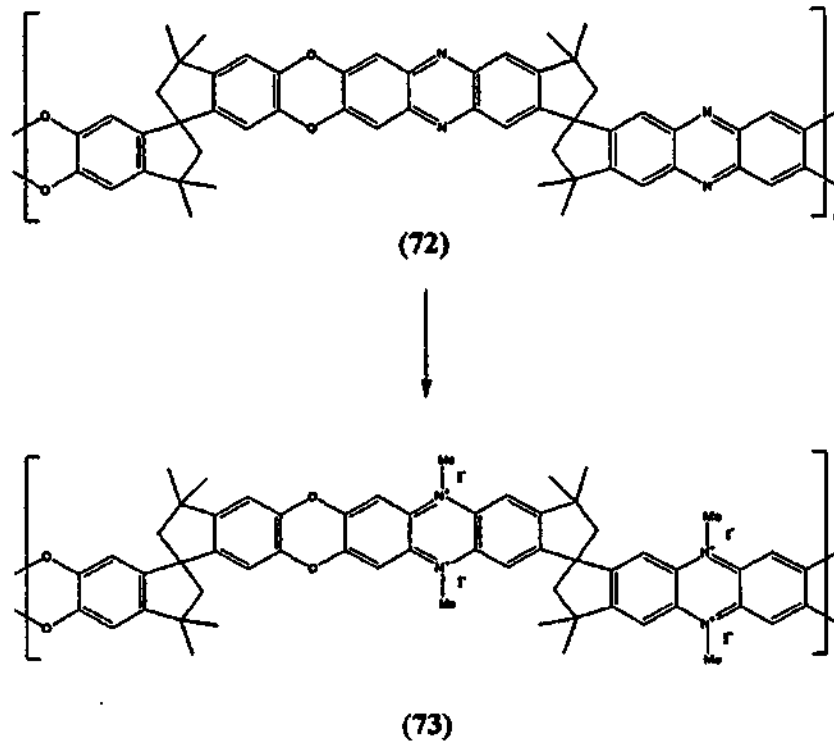
5 Será evidente para los expertos en la materia que dependiendo de la naturaleza de M, se puede requerir al menos un ligando coordinante de M o contraion adicional. Además, dependiendo de la restricción conformacional impuesta en la estructura de la unidad de repetición mediante la disposición de los ligandos alrededor del centro M (por ejemplo, plana (Ni), tetraédrica (Si), pentaédrica (P), por ejemplo bipiramidal trigonal o piramidal de base cuadrada, u octaédrica (Cr)) el monómero Nu₂-R-Nu₂ puede contener o no contener un sitio de contorsión siempre que la unidad de repetición contenga al menos un sitio de contorsión.

10 Se prevé que se pueden preparar polímeros que contengan cualquier número de tipos de monómeros nucleofílicos unidos a cualquier número de tipos de monómeros que comprenden grupos salientes adecuados. Además, se puede combinar cualquier número de tipos de sitios de contorsión con cualquier número de tipos de conector rígido para producir un material orgánico microporoso que posee las características deseadas para adecuarse a una aplicación particular.

15 Además, se debería observar que muchos de los materiales de la invención se puede modificar usando reacciones sencillas del grupo o grupos funcionales que contienen, por ejemplo hidrólisis de sustituyentes nitrilo (mostrada a modo de ejemplo en el esquema de reacción K) y cuaternarización de una funcionalidad amina (mostrada a modo de ejemplo en el esquema de reacción L). Tales reacciones se pueden usar para reticular los materiales de la invención y hacerlos insolubles, lo que puede ser deseable para ciertas aplicaciones.



Esquema de reacción K



Esquema de reacción L

5 La presente invención se ilustra por referencia a los siguientes Ejemplos no limitantes y las figuras acompañantes, en las que:

- 10 la Figura 1 es un diagrama de "límite superior" de la permeabilidad frente a la selectividad para un conjunto de polímeros de alta permeabilidad;
- la Figura 2 es una representación gráfica de la dependencia de la temperatura de la permeación de gas para una película de 91 μm de espesor de Polidioxano A (1);
- la Figura 3 es una representación esquemática de un dispositivo de pervaporación empleado en el Ejemplo 7;
- 15 la Figura 4 es una isoterma de adsorción/desorción de N_2 para el polímero producido en el Ejemplo 1;
- la Figura 5 es una representación gráfica de la variación de la concentración de fenol en una solución de permeato en función de la concentración de fenol en una solución de alimentación para una serie de mezclas de fenol/agua sometidas a un proceso de pervaporación usando la membrana del Ejemplo 4;
- 20 la Figura 6 es una representación gráfica del factor de separación y los datos de flujo para una serie de mezclas de fenol/agua sometidas a un proceso de pervaporación usando la membrana del Ejemplo 4;
- 25 la Figura 7 es una representación gráfica de la variación de la concentración de etanol en una solución de permeato en función de la concentración de etanol en una solución de alimentación para una serie de mezclas de etanol/agua sometidas a un proceso de pervaporación usando la membrana del Ejemplo 4 y la membrana del Ejemplo 6; y
- 30 la Figura 8 es una representación gráfica del factor de separación y los datos de flujo para una serie de mezclas de etanol/agua sometidas a un proceso de pervaporación usando la membrana del Ejemplo 4 y la membrana del Ejemplo 6.

35 Los detalles de la preparación de los compuestos (1 y 74) que ejemplifican aspectos de la presente invención se exponen posteriormente en los Ejemplos 1 y 2.

Los detalles de una serie de experimentos llevados a cabo para investigar las propiedades intrínsecas de los materiales microporosos de acuerdo con los aspectos de la presente invención se presentan en el Ejemplo 3.

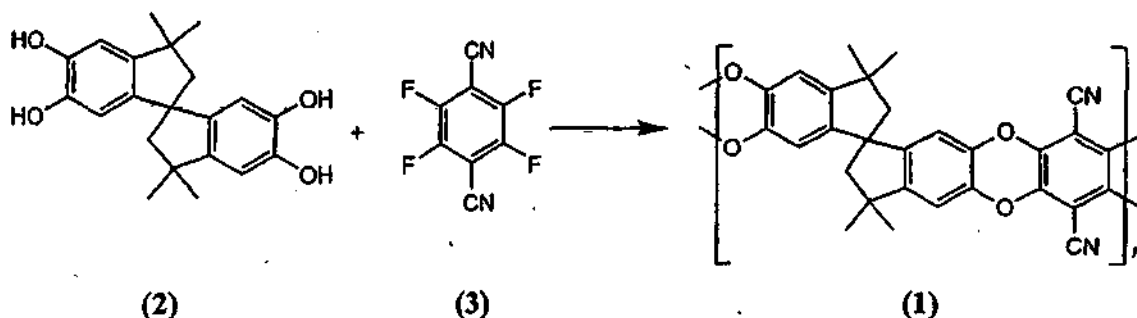
La formación de membranas soportadas y sin soportar que comprenden el compuesto **1** se describe en los Ejemplos 4 y 6, y la formación de una membrana reticulada que comprende el compuesto **74** se describe en el Ejemplo 5.

El Ejemplo 7 proporciona detalles de la separación de una mezcla de fenol/agua usando la membrana sin soportar formada en el Ejemplo 4.

El Ejemplo 8 proporciona detalles de la separación de mezclas de etanol/agua usando la membrana sin soportar formada en el Ejemplo 4.

10 Los Ejemplos 9 a 18 proporcionan detalles adicionales de la preparación de compuestos de acuerdo con la presente invención.

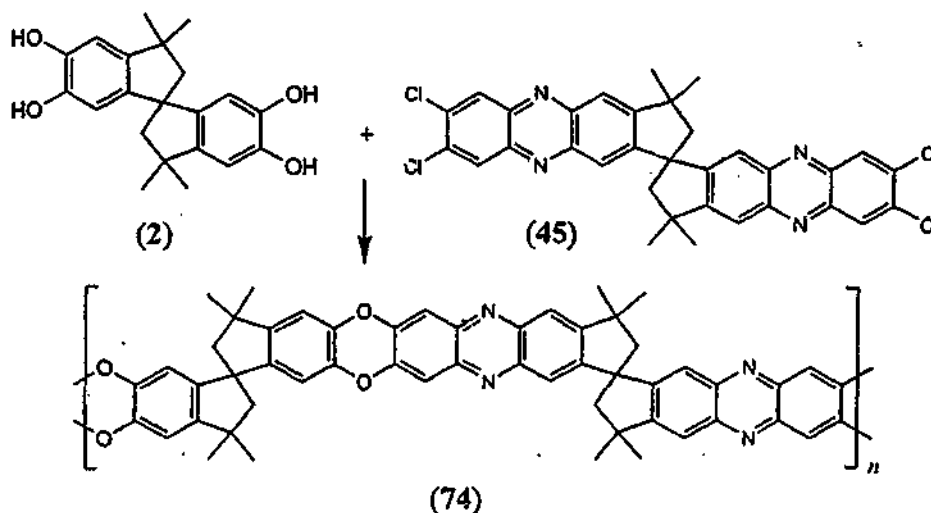
Ejemplo 1



15 Una mezcla de carbonato potásico anhidro, 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobisindano-5,5',6,6'-tetrol (2; 10,25 g, 30,1 mmol) y 2,3,5,6-tetrafluorotereftalonitrilo (3; 6,02 g, 30,1 mmol) en DMF seca (200 ml) se agitó a 65 °C durante 72 h. Después de la refrigeración, se añadió agua (300 ml) a la mezcla y el producto en bruto se recogió por filtración. Nuevas precipitaciones repetidas a partir de metanol proporcionaron 13,15 g (95 %, rendimiento) de un polímero **1** fluorescente de color amarillo. (Encontrado C, 74,85; H, 4,23; N, 6,04 % C₂₉H₂₀N₂O₄ requiere C, 75,64; H, 4,38; N, 6,08 %); δ_H (300 MHz, d₆-CDCl₃): 1,20-1,5 (12H, m a), 2,15-2,5 (4H, m a), 6,5 (2H, s a), 6,8 (2H, s a); M_n = 170 x 10³ uma; M_w = 290 x 10³ uma (usando GPC frente a patrones de poliestireno); Área superficial (polvo, adsorción de N₂, cálculo BET) = 811 m² g⁻¹.

25 En la Figura 4 se muestra una isoterma de adsorción/desorción de N₂ para el polímero **1**.

Ejemplo 2



30 Una mezcla de carbonato potásico anhidro, 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobisindano-, 5,5',6,6'-tetrol (2; 0,58 g, 1,7 mmol) y monómero 45 (1,05 g, 1,7 mmol) en DMF seca (70 ml) se agitó a 120 °C durante 72 h. Después de la refrigeración, se añadió agua (300 ml) a la mezcla y el producto en bruto se recogió por filtración. Nuevas precipitaciones repetidas a partir de metanol proporcionaron 0,98 g (71 %, rendimiento) de un polímero **74** de color

5 amarillo. (Encontrado C, 77,43; H, 5,35; N, 6,57; Cl, 1,32 % $C_{54}H_{44}N_4O_4$ requiere C, 79,78; H, 5,46; N, 6,89; Cl, 0,00 %); δ_H (300 MHz, d_6 - $CDCl_3$): 1,40 (12H, m a), 1,66 (12H, m a), 2,15-2,5 (4H, m a), 2,70 (4H, m a), 6,5 (2H, s a), 6,9 (2H, s a), 7,3-7,7 (6H, m a), 7,95 (2H, s a); $M_n = 18 \times 10^3$ uma; $M_w = 50 \times 10^3$ uma (usando GPC frente a patrones de poliestireno); Área superficial (polvo, adsorción de N_2 , cálculo BET) = $695 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; Área superficial (película, adsorción de N_2 , cálculo BET) = $640 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Ejemplo 3

Propiedades intrínsecas de los materiales microporosos

10 El Polidioxano A (1), también denominado en el presente documento PIM-1, se preparó como se ha descrito en el Ejemplo 1 y se conformó en películas de $46 \mu\text{m}$ y $91 \mu\text{m}$ de espesor de acuerdo con el método que se expone en el Ejemplo 4 para la preparación de una película de $60 \mu\text{m}$. A continuación se midieron los datos de permeación de gas para un conjunto de gases, que se enumeran en las Tablas 1 y 2.

15 Tabla 1. Película de PIM-1 (1) de $46 \mu\text{m}$ de espesor.

GAS	Difusividad, ($\text{cm}^2/\text{s} \times \text{E}^{-8}$)	Solubilidad, ($\text{cm}^3/\text{cm}^3 \text{ cmHg} \times \text{E}^{-3}$)	Permeabilidad, Barrer	P(X/N_2)
O ₂	82	46	380	4,0
N ₂	23	42	94	1,0
He	2300	3,0	670	7,1
Ar	40	50	200	2,1
Xe	0,45	1200	55	0,59
H ₂	1700	7,8	1360	14
CO ₂	26	910	2370	25
CH ₄	6,9	180	126	1,3
Propeno	0,44	3800	160	1,7
Propano	0,040	3100	12	0,13

Tabla 2. Película de PIM-1 (1) de $91 \mu\text{m}$ de espesor.

GAS	Difusividad, ($\text{cm}^2/\text{s} \times \text{E}^{-8}$)	Solubilidad, ($\text{cm}^3/\text{cm}^3 \text{ cmHg} \times \text{E}^{-3}$)	Permeabilidad, Barrer	P(X/N_2)
O ₂	150	36	535	3,5
N ₂	45	35	155	1,0
He	5000	1,5	740	4,8
H ₂	3000	5,3	1600	10
CO ₂	55	670	3700	24
CH ₄	17	140	240	1,5

20 Los datos de permeación de gas medidos se usaron para calcular los valores de permeabilidad/selectividad para las dos películas, que a continuación se representaron en un diagrama de "límite superior" como se muestra en la Figura 1 (PIM-1 = película de $46 \mu\text{m}$ y PIM-1_2 = película de $91 \mu\text{m}$). Los resultados indicaron que para la mayoría de los gases, incluyendo oxígeno y nitrógeno como se muestra en la Figura 1, PIM-1 (1) exhibió una relación de permeabilidad/selectividad por encima del "límite superior", lo que representa un avance considerable sobre los materiales de la técnica anterior.

25 Los gases disminuyeron en permeabilidad de acuerdo con: $\text{CO}_2 > \text{H}_2 > \text{He} > \text{O}_2 > \text{Ar} > \text{CH}_4$, Propeno $>$ Xe $>$ Propano. Para los gases CO_2 , H_2 , He, O_2 , N_2 , CH_4 , y Xe se observó un aumento de permeabilidad con la disminución de la presión de alimentación. Para propeno y propano se encontró una disminución de la permeabilidad con la disminución de la presión de alimentación. Por ejemplo, P(O_2) a una presión de alimentación de 320 mbar fue de 367 Barrer y aumentó a 383 Barrer a una presión de alimentación de 76 mbar. El propeno disminuyó desde 202 Barrer a una presión de alimentación de 690 mbar a 126 Barrer a 190 mbar. Este comportamiento es bien conocido para polímeros con un volumen libre extremadamente alto (Stern 1994). La permeabilidad mayor y la selectividad ligeramente menor para la muestra más gruesa se explica mediante diferentes condiciones de evaporación que

forman de ese modo un polímero empaquetado menos estrechamente. Estos resultados indican que PIM-1 (1) sería especialmente adecuado para la separación de O₂ o N₂ de aire, CO₂ de N₂, CH₄ y/o Xe, y H₂ de N₂ y/o CH₄.

5 La estabilidad de las películas de polímero PIM-1 (1) frente a la temperatura y al envejecimiento térmico se ensayó variando la temperatura para los experimentos de permeación de gas de 25 a 55 °C y volviendo a 30 °C. En los 8 días de la medición no se detectó ningún cambio en la permeabilidad demostrándose de ese modo la estabilidad térmica del polímero. Los resultados de estos experimentos para la película de polímero de PIM-1 (1) de 91 μm se muestran en la Figura 2. La pendiente y la ordenada en el origen de la regresión lineal se informan en la Tabla 3. Por ejemplo, con el aumento de la temperatura, la permeabilidad de oxígeno aumentó desde 511 Barrer (a 20 °C) hasta 10 600 Barrer (a 60 °C) acompañado por una disminución en la selectividad (P(O₂/N₂)) de 4,0 a 2,8.

Tabla 3. Dependencia de la temperatura de la permeabilidad de la película de polímero PIM-1 (1) de 91 μm.

Gas	Regresión
O ₂	$y = 7,58 - 0,394x$
N ₂	$y = 9,22 - 1,28x$
He	$y = 8,77 - 0,647x$
H ₂	$y = 8,66 - 0,382x$
CO ₂	$y = 6,43 + 0,543x$
CH ₄	$y = 9,74 - 1,3x$

15 Con fines comparativos, se sintetizó un polímero microporoso alternativo, PIM-N2 (74) como se describe en el Ejemplo 2 y se conformó en una película delgada de 28 μm de espesor de acuerdo con el método que se expone en el Ejemplo 4 para una película de 60 μm. A continuación se midieron los datos de permeación de gas para 8 de los 10 gases para los que se llevó a cabo el ensayo usando PIM-1. Los resultados de los ensayos llevados a cabo usando PIM-N2 se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Película de PIM-N2 de 28 μm de espesor.

GAS	Difusividad, (cm ² /s x E ⁻⁸)	Solubilidad, (cm ³ /cm ³ cmHg x E ⁻³)	Permeabilidad, Barrer	P(X/N ₂)
O ₂	62	3,0	190	4,5
N ₂	16	26	42	1,0
He	760	6	450	10,8
Ar	30	34	100	2,4
Xe	0,37	710	26	0,62
H ₂	940	9,6	866	21
CO ₂	21	530	1100	26
CH ₄	5,1	120	62	1,5

20 En comparación con PIM 1, PIM-N2 exhibió una mayor selectividad pero una permeabilidad inferior. Incluso aunque PIM-N2 exhibió una permeabilidad para cada gas que fue aproximadamente la mitad que la de PIM-1, se debería observar que las permeabilidades para PIM-N2 aún son aceptablemente altas. Por lo tanto, estos resultados indican que PIM-N2 también sería adecuado para la separación de O₂ o N₂ de aire, CO₂ de N₂, CH₄ y/o Xe, y H₂ de N₂ y/o CH₄.

25 Formación de membrana

Ejemplo 4 - Película sin soportar

30 Se añadieron 0,5 g del polímero 1 preparado en el Ejemplo 1 a un matraz cónico. Se vertió disolvente (THF; 25 ml) en el matraz cónico, se añadió una barra de agitación magnética, y a continuación el matraz se cerró con una tapa. El matraz se colocó en un agitador magnético hasta que el polímero se disolvió completamente. El polímero disuelto se vertió en una placa de Petri de vidrio de 12 cm de diámetro. La placa de Petri se colocó en un desecador con una corriente de nitrógeno de flujo lento y se dejó hasta que se secó el polímero (aproximadamente 4 días). El espesor de la membrana se midió en 60 μm (promedio de 7 medidas) con un tornillo calibrador micrométrico. La membrana

era de color amarillo y exhibió luminiscencia con luz ultravioleta. Tenía un área superficial de $622 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ medida mediante absorción de nitrógeno.

Ejemplo 5 - Membrana reticulada

5 El polímero 74 preparado en el Ejemplo 2 se conformó en una membrana usando el mismo proceso que se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 4. La membrana se sumergió en una solución de bis(benzonitrilo) dicloropaladio(II) (1,0 g) en metanol (200 ml) y a continuación se lavó en cloroformo.

Ejemplo 6 - Membrana soportada

10 Se preparó una solución del polímero 1 de acuerdo con el Ejemplo 1 anterior y a continuación se depositó en un soporte cerámico poroso de óxido de circonio reforzado con una malla metálica y se dejó secar en una corriente de nitrógeno.

Ejemplo 7 - Separación mediante pervaporación de una mezcla de fenol/agua

15 La membrana preparada en el Ejemplo 4 (60 μm de espesor) se ensayó usando un aparato de pervaporación semicontinua convencional (Figura 3). La membrana plana circular se fijó a una celda de ensayo de vidrio de cierre hermético sobre un soporte poroso con un anillo en O elastomérico y un compuesto de caucho de silicona (RS), formando un cierre hermético sin fuga, proporcionando un área de pervaporación de $33,17 \text{ cm}^2$. La celda se llenó con la solución de alimentación (mezcla de fenol en agua; 400 ml) y se colocó un agitador mecánico en la celda. La agitación fue necesaria para reducir los efectos de la polarización de concentración que surgen por la alta selectividad de la membrana y la baja concentración de fenol en la alimentación. Se ensayaron tres muestras usando soluciones de alimentación que contenían fenol en agua en concentraciones de un 1,3 y un 5 % en peso de fenol. La temperatura de la celda se controló y se midió con un termopar y un sistema de control de temperatura electrónico. La temperatura de la celda se controló a temperaturas en el intervalo de 50-80 °C. Una bomba de vacío en el extremo corriente abajo mantuvo una presión baja. La presión se midió entre la celda y la trampa fría. El permeato se condensó y se congeló en la trampa fría, que se enfrió con nitrógeno líquido. La concentración de fenol en el permeato se midió mediante espectroscopía UV usando la banda de absorción del fenol a 270 nm.

20 El porcentaje de fenol en el permeato frente al de la alimentación para las tres muestras a 70 °C se muestra en la Figura 5; la línea de puntos sería continua sino se produjera separación. Los resultados presentados en la Figura 5 ilustran que la concentración de fenol en el permeato aumenta en comparación con la de la alimentación. Estos resultados demuestran que a través de la membrana de la invención tiene lugar una separación eficaz del fenol de la mezcla de fenol/agua.

25 En la Figura 6 se muestran los factores de separación para cada muestra y los valores de flujo para fenol y agua.

40 El factor de separación se define como

$$\text{Factor de separación} = (Y_1/Y_2) / (X_1/X_2)$$

45 donde (Y_1/Y_2) es la proporción en peso del componente 1 (es decir, el componente orgánico) con respecto al componente 2 (es decir, agua) en el permeato y (X_1/X_2) es la proporción en peso del componente 1 con respecto al componente 2 en la alimentación.

Ejemplo 8 - Separación mediante pervaporación de mezclas de etanol/agua

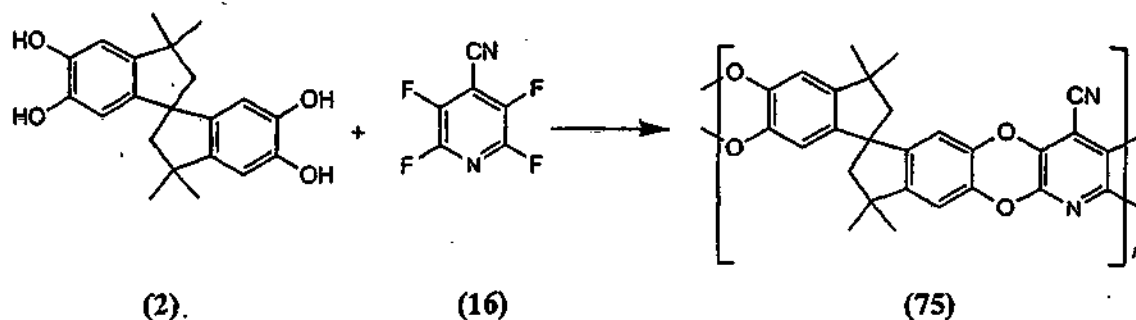
50 Se ensayaron tanto una membrana preparada como en el Ejemplo 4 como una membrana soportada preparada como en el Ejemplo 6 usando un aparato de pervaporación semicontinua convencional (Figura 3) con una celda de ensayo de acero inoxidable. La membrana plana circular se fijó a la celda de ensayo de acero sobre un soporte poroso con un anillo en O elastomérico y un compuesto de caucho de silicona (RS), formando un cierre hermético sin fuga, proporcionando un área de pervaporación de $24,6 \text{ cm}^2$. La celda se llenó con la solución de alimentación (mezcla de etanol agua, 400 ml). La solución se agitó para reducir los efectos de la polarización de concentración. Se ensayaron muestras usando soluciones de alimentación que contenían etanol en agua con concentraciones en el intervalo del 10-70 % en peso. La temperatura de la celda se controló a 30 °C. Una bomba de vacío en el extremo corriente abajo mantuvo una presión baja. El permeato se condensó y se congeló dentro de la trampa fría, que se enfrió con nitrógeno líquido. La concentración de etanol en el permeato se midió usando un refractómetro calibrado.

60 El porcentaje de etanol en el permeato frente al de la alimentación se muestra en la Figura 7 para la membrana de polímero puro y para la membrana soportada. La línea de puntos sería continua sino se produjera separación. Los resultados presentados en la Figura 7 ilustran que la concentración de etanol en el permeato aumenta en comparación con la de la alimentación, proporcionando concentraciones ligeramente mayores de etanol en el permeato con la membrana soportada. Estos resultados demuestran que a través de la membrana de la invención tiene lugar una separación eficaz del etanol de la mezcla de etanol/agua.

En la Figura 8 se muestran los factores de separación y los flujos totales conseguidos para cada muestra en diversas composiciones de alimentación.

Ejemplo 9

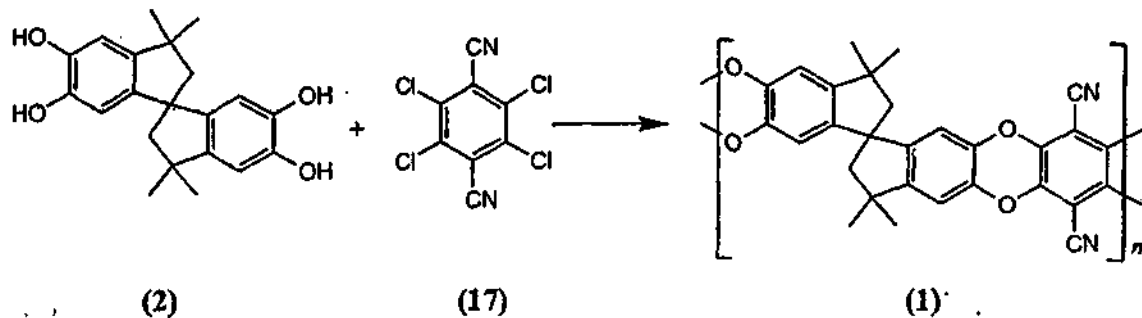
5



Una mezcla de carbonato potásico anhidro, 3,3,3',3'-tetrametil-1,1''-espirobisindano-5,5',6,6'-tetrol (2; 1,93 g, 5,68 mmol) y 2,3,5,6-tetrafluoro-4-piridinacarbonitrilo (16; 1,00 g, 5,68 mmol) en DMF seca (50 ml) se agitó a 70 °C durante 72 h. Después de la refrigeración, se añadió agua (100 ml) a la mezcla y el producto en bruto se recogió por filtración. Nuevas precipitaciones repetidas a partir de metanol proporcionaron 2,2 g (91 %, rendimiento) de un polímero 75 fluorescente de color amarillo/verde. (Encontrado C, 73,00; H, 4,50; N, 6,40 % $C_{27}H_{20}N_2O_4$ requiere C, 74,30; H, 4,62; N, 6,42 %); δ_H (300 MHz, d_6 - $CDCl_3$): 1,20-1,5 (12H, m a), 2,15-2,5 (4H, m a), 6,50 (1H, s a), 6,55 (1H, s a), 6,78 (1H, s a), 6,83 (2H, s a); $M_n = 22 \times 10^3$ uma; $M_w = 47 \times 10^3$ uma (usando GPC frente a patrones de poliestireno); Área superficial (polvo, adsorción de N_2 , cálculo BET) = $760 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

15

Ejemplo 10

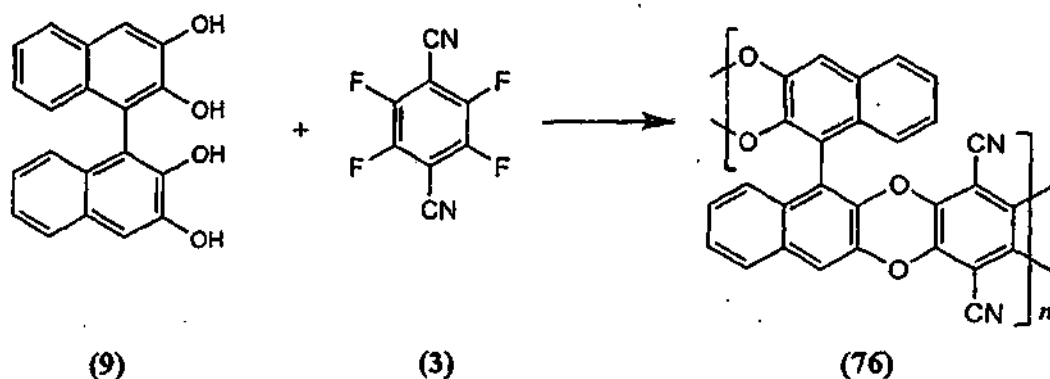


20

Una mezcla de carbonato potásico anhidro, 3,3,3',3'-tetrametil-1,1''-espirobisindano-5,5',6,6'-tetrol (2; 1,84 g, 5,40 mmol) y 2,3,5,6-tetrachlorotereftalonitrilo (17; 1,44 g, 5,40 mmol) en DMF seca (100 ml) se agitó a 80 °C durante 72 h. Después de la refrigeración, se añadió agua (150 ml) a la mezcla y el producto en bruto se recogió por filtración. Nuevas precipitaciones repetidas a partir de metanol proporcionaron 1,98 g (80 %, rendimiento) de un polímero 1 fluorescente de color amarillo. (Encontrado C, 74,00; H, 4,25; N, 6,00 % $C_{29}H_{20}N_2O_4$ requiere C, 75,64; H, 4,38; N, 6,08 %); δ_H (300 MHz, d_6 - $CDCl_3$): 1,20-1,5 (12H, m a), 2,15-2,5 (4H, m a), 6,5 (2H, s a), 6,8 (2H, s a); $M_n = 18 \times 10^3$ uma; $M_w = 43 \times 10^3$ uma (usando GPC frente a patrones de poliestireno); Área superficial (polvo, adsorción de N_2 , cálculo BET) = $752 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

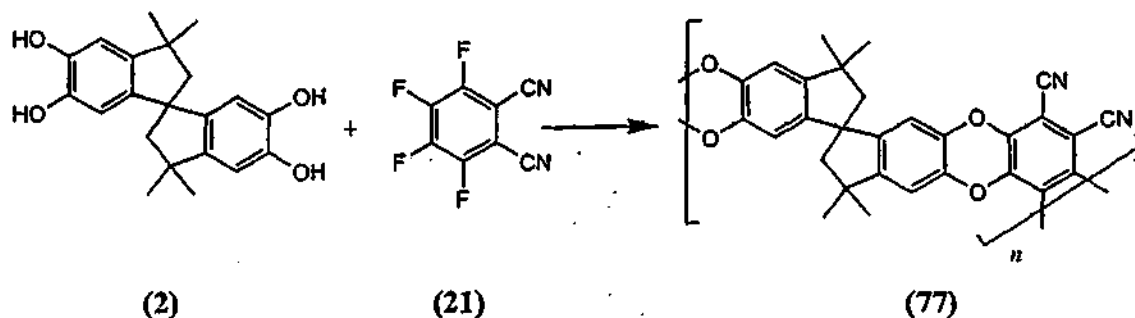
30

Ejemplo 11



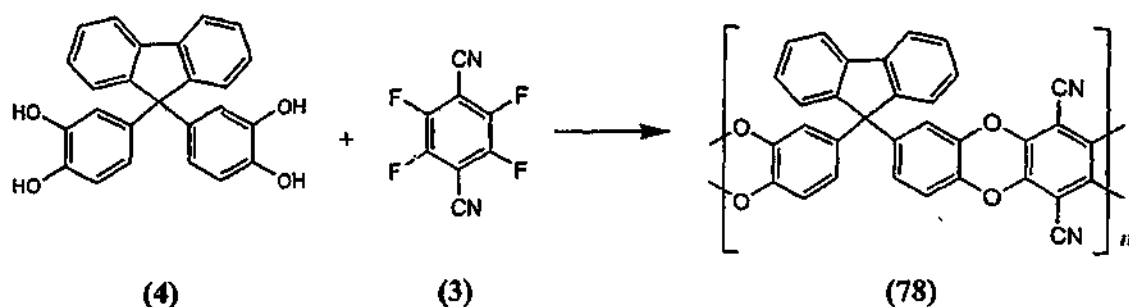
- 5 Una mezcla de carbonato potásico anhidro, 2,2',3,3'-tetrahidroxi-1,1'-binaftilo (9; 1,61 g, 5,0 mmol) y 2,3,5,6-tetrafluorotereftalonitrilo (3; 1,01 g, 5,0 mmol) en DMF seca (100 ml) se agitó a 80 °C durante 72 h. Después de la refrigeración, se añadió agua (150 ml) a la mezcla y el producto en bruto se recogió por filtración. Nuevas precipitaciones repetidas a partir de metanol proporcionaron 1,8 g (85 %, rendimiento) de un polímero 76 fluorescente de color amarillo/verde. (Encontrado C, 74,57; H, 2,0; N, 6,16 % $C_{28}H_{10}N_2O_4$ requiere C, 76,71; H, 2,30; N, 6,39 %); δ_H (300 MHz, d_6 - $CDCl_3$): 7,0-8,0 (10H, m a); $M_n = 3 \times 10^3$ uma; $M_w = 6 \times 10^3$ uma (usando GPC frente a patrones de poliestireno); Área superficial (polvo, adsorción de N_2 , cálculo BET) = 440 $m^2 g^{-1}$.

Ejemplo 12



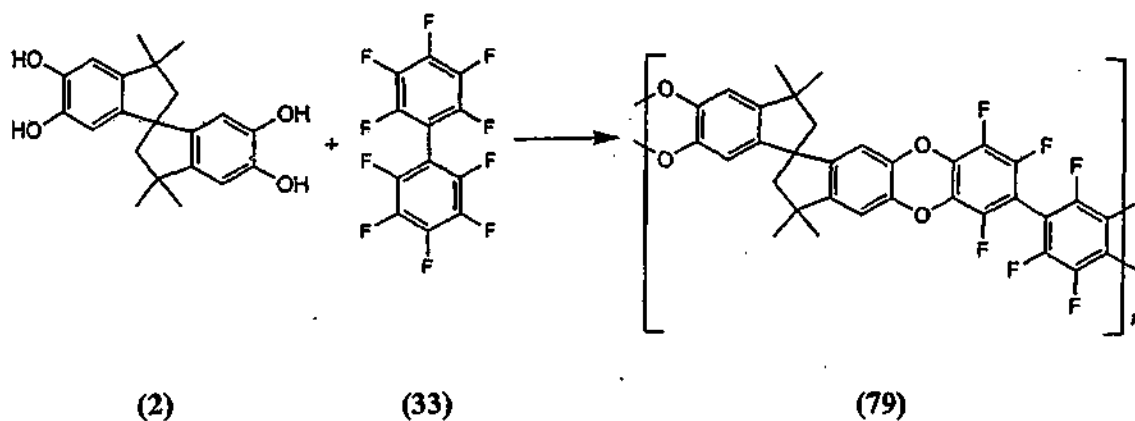
- 15 Una mezcla de carbonato potásico anhidro, 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobisindano-5,5',6,6'-tetrol (2; 1,38 g, 4,05 mmol) y 3,4,5,6-tetrafluorotereftalonitrilo (21; 0,81 g, 4,05 mmol) en DMF seca (100 ml) se agitó a 75 °C durante 72 h. Después de la refrigeración, se añadió agua (150 ml) a la mezcla y el producto en bruto se recogió por filtración.
- 20 Nuevas precipitaciones repetidas a partir de metanol proporcionaron 1,49 g (85 %, rendimiento) de un polímero 77 fluorescente de color amarillo. (Encontrado C, 74,30; H, 4,43; N, 6,00 % $C_{29}H_{20}N_2O_4$ requiere C, 75,64; H, 4,38; N, 6,08 %); δ_H (300 MHz, d_6 - $CDCl_3$): 1,20-1,5 (12H, m a), 2,15-2,5 (4H, m a), 6,5 (2H, s a), 6,8 (2H, s a); $M_n = 45 \times 10^3$ uma; $M_w = 70 \times 10^3$ uma (usando GPC frente a patrones de poliestireno); Área superficial (polvo, adsorción de N_2 , cálculo BET) = 650 $m^2 g^{-1}$.

Ejemplo 13



Una mezcla de carbonato potásico anhidro, 9,9-bis(3,4-dihidroxifenil)fluoreno (4; 0,5 g, 1,3 mmol) y 2,3,5,6-tetrafluorotereftalonitrilo (3; 0,26 g, 1,3 mmol) en DMF seca (50 ml) se agitó a 80 °C durante 72 h. Después de la refrigeración, se añadió agua (100 ml) a la mezcla y el producto en bruto se recogió por filtración. Nuevas precipitaciones repetidas a partir de metanol proporcionaron 0,45 g (70 %, rendimiento) de un polímero 78 fluorescente de color amarillo. $M_n = 3 \times 10^3$ uma; $M_w = 4 \times 10^3$ uma (usando GPC frente a patrones de poliestireno); Área superficial (polvo, adsorción de N_2 , cálculo BET) = 440 $m^2 g^{-1}$.

Ejemplo 14

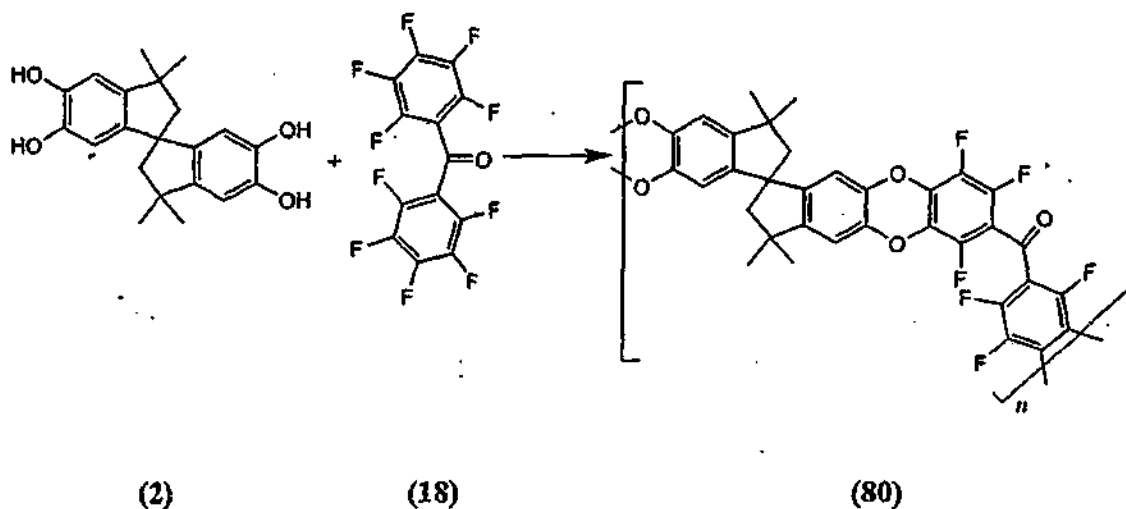


10

Una mezcla de carbonato potásico anhidro, 3,3,3',3'-tetrametil-1,1"-espirobisindano-5,5',6,6'-tetrol (2; 1,02 g, 3,0 mmol) y 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decafluorobifenilo (33; 1,00 g, 3,0 mmol) en DMF seca (100 ml) se agitó a 60 °C durante 48 h. Después de la refrigeración, se añadió agua (300 ml) a la mezcla y el producto en bruto se recogió por filtración. Nuevas precipitaciones repetidas a partir de metanol y acetona proporcionaron 1,3 g (73 %, rendimiento) de un polímero 79 de color blanco. (Encontrado C, 65,15; H, 3,13; F, 20,98 % $C_{33}H_{20}F_6O_4$ requiere C, 66,67; H, 3,39; F, 19,17 %); δ_H (300 MHz, d_6 - $CDCl_3$): 1,20-1,5 (12H, m a), 2,15-2,5 (4H, m a), 6,5 (2H, s a), 6,8 (2H, s a); $M_n = 9 \times 10^3$ uma; $M_w = 36 \times 10^3$ uma (usando GPC frente a patrones de poliestireno); Área superficial (polvo, adsorción de N_2 , cálculo BET) = 602 $m^2 g^{-1}$.

20

Ejemplo 15

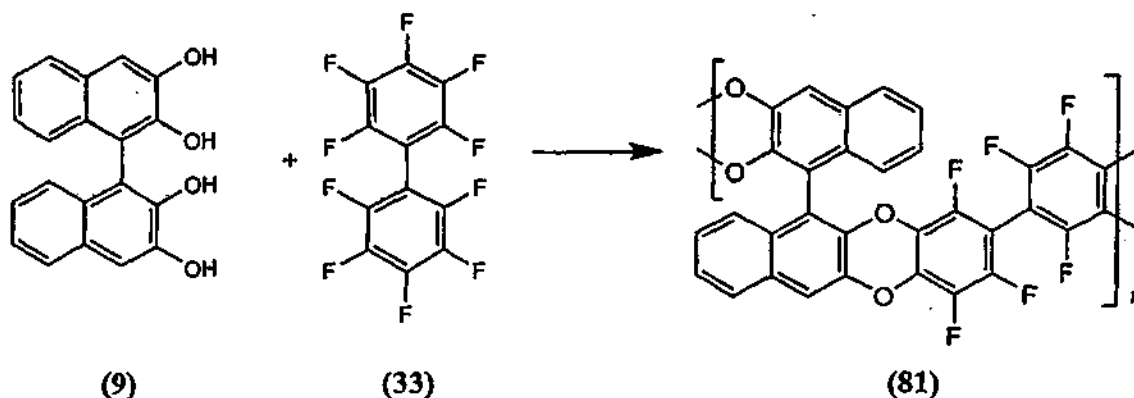


25 Una mezcla de carbonato potásico anhidro, 3,3,3',3'-tetrametil-1,1"-espirobisindano-5,5',6,6'-tetrol (2; 1,02 g, 3,0 mmol) y 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decafluorobenzofenona (18; 1,09 g, 3,0 mmol) en DMF seca (100 ml) se agitó a 75 °C durante 100 h. Después de la refrigeración, se añadió agua (300 ml) a la mezcla y el producto en bruto se recogió por filtración. Nuevas precipitaciones repetidas a partir de metanol y acetona proporcionaron 1,52 g (80 %, rendimiento) de un polímero 80 de color blanco. (Encontrado C, 65,61; H, 3,33; F, 17,78 % $C_{34}H_{20}F_6O_5$ requiere C, 65,60; H, 3,24; F, 18,31 %); δ_H (300 MHz, d_6 - $CDCl_3$): 1,20-1,5 (12H, m a), 2,15-2,5 (4H, m a), 6,5 (2H, s a), 6,8 (2H, s a); $M_n = 62 \times 10^3$ uma; $M_w = 157 \times 10^3$ uma (usando GPC frente a patrones de poliestireno); Área superficial (polvo,

30

adsorción de N₂, cálculo BET) = 562 m² g⁻¹.

Ejemplo 16

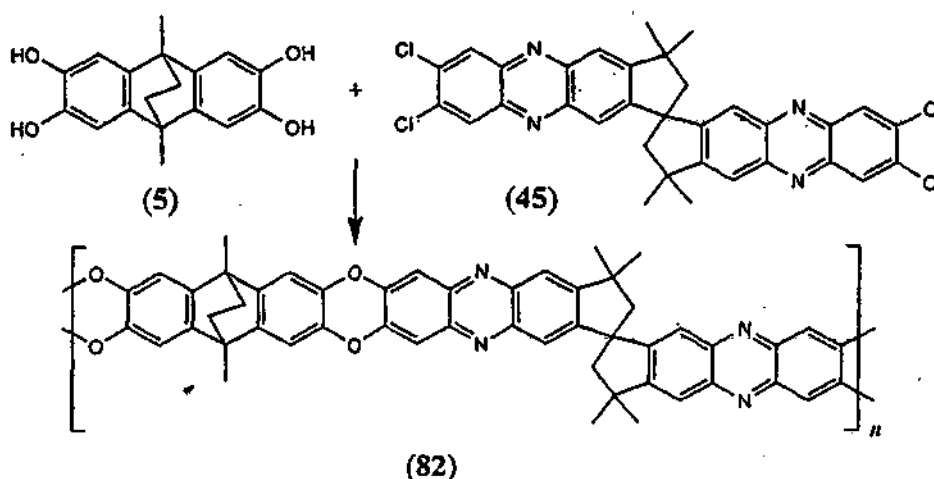


5

Una mezcla de carbonato potásico anhidro, 2,2',3,3'-tetrahidroxi-1,1'-binaftilo (9; 1,43 g, 4,5 mmol) y 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decafluorobifenilo (33; 1,50 g, 4,5 mmol) en DMF seca (100 ml) se agitó a 50 °C durante 96 h. Después de la refrigeración, se añadió agua (400 ml) a la mezcla y el producto en bruto se recogió por filtración.

10 Nuevas precipitaciones repetidas a partir de metanol y acetona proporcionaron 1,75 g (68 %, rendimiento) de un polímero 81 de color blanco. (Encontrado C, 65,75; H, 1,81; F, 20,6 % C₃₂H₁₀F₆O₄ requiere C, 67,14; H, 1,76; F, 19,19 %); δ_H (300 MHz, d₆-CDCl₃): 7,0-8,0 (10H, m a); M_n = 8 x 10³ uma; M_w = 15 x 10³ uma (usando GPC frente a patrones de poliestireno); Área superficial (polvo, adsorción de N₂, cálculo BET) = 535 m² g⁻¹.

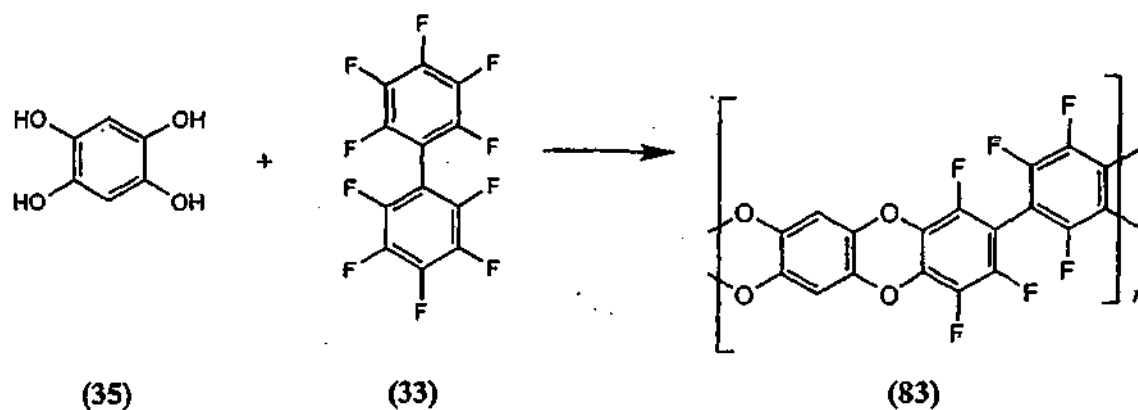
15 Ejemplo 17



20 Una mezcla de carbonato potásico anhidro, 9,10-eteno-3,4,6,7-tetrahidroxi-9,10-dimetil-9,10-dihidroantraceno (5; 0,57 g, 1,9 mmol) y monómero 45 (1,17 g, 1,9 mmol) en DMF seca (70 ml) se agitó a 120 °C durante 72 h. Después de la refrigeración, se añadió agua (300 ml) a la mezcla y el producto en bruto se recogió por filtración. Nuevas precipitaciones repetidas a partir de metanol, acetona y THF proporcionaron 1,1 g (75 %, rendimiento) de un polímero 82 de color amarillo. (Encontrado C, 76,55; H, 4,85; N, 7,12; Cl, 1,23 % C₅₁H₃₈N₄O₄ requiere C, 79,46; H, 4,97; N, 7,27; Cl, 0,00 %); δ_H (300 MHz, d₆-CDCl₃): 1,4-2,0 (22H, m a), 2,69 (4H, s a), 6,97 (4H, s a), 7,42 (2H, s a), 7,56 (4H, s a), 7,97 (2H, s a); M_n = 8 x 10³ uma; M_w = 16 x 10³ uma (usando GPC frente a patrones de poliestireno); Área superficial (polvo, adsorción de N₂, cálculo BET) = 662 m² g⁻¹.

25

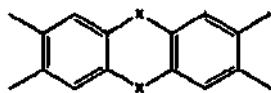
Ejemplo 18



- 5 Una mezcla de carbonato potásico anhidro, 1,2,3,4-tetrahidroxibenceno (34; 0,40 g, 2,79 mmol) y 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decafluorobifenilo (33; 0,932 g, 2,79 mmol) en DMF seca (80 ml) se agitó a 70 °C durante 48 h. Después de la refrigeración, se añadió agua (300 ml) a la mezcla y el producto en bruto se recogió por filtración. El polímero se lavó en MeOH, acetona y THF a ebullición para proporcionar 0,96 g (87 %, rendimiento) de un polímero 83 de color blanco. (Encontrado C, 51,51; H, 0,52; F, 30,90 % C₁₈H₂₂F₆O₄ requiere C, 54,57; H, 0,51; F, 28,77 %);
- 10 que probó ser insoluble en todos los disolventes. Área superficial (polvo, adsorción de N₂, cálculo BET) = 430 m² g⁻¹.

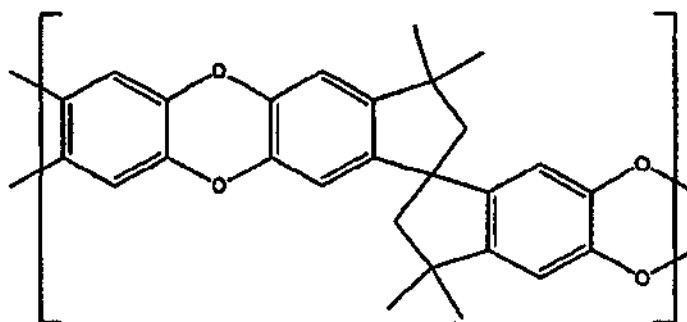
REIVINDICACIONES

1. Un material microporoso que tiene un diámetro medio de poro de menos de 100 nm, que es un polímero que tiene una cadena que consiste en unidades de repetición unidas entre sí y que incluye cada una una primera especie generalmente plana que comprende al menos un anillo aromático y que comprende también un conector rígido que tiene un sitio de contorsión que es un grupo espiránico, un resto de anillo con puente, o un enlace covalente sencillo estéricamente congestionado alrededor del cual hay rotación restringida tal que dos primeras especies planas adyacentes conectadas en la cadena mediante un conector rígido se mantienen en una orientación no coplanar, y siendo el polímero tal que al menos un 50 % en moles de la primera especie plana en la cadena está conectado mediante los conectores rígidos a un máximo de otras dos especies planas y siendo tal que no tiene una estructura tridimensional unida covalentemente, reticulada.
2. Un material microporoso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el punto de contorsión lo proporciona un resto sustituido o sin sustituir de espiro-indano, biciclo-octano, bifenilo o binaftilo.
3. Un material microporoso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que al menos un 70 % en moles de la primera especie plana está conectado mediante los conectores rígidos a un máximo de otras dos especies planas.
4. Un material microporoso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que al menos un 80 % en moles de la primera especie plana está conectado mediante los conectores rígidos a un máximo de otras dos especies planas.
5. Un material microporoso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que al menos un 90 % en moles de la primera especie plana está conectado mediante los conectores rígidos a un máximo de otras dos especies planas.
6. Un material microporoso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que cada una de las primeras especies planas comprende un resto sustituido o sin sustituir de fórmula:



30 en la que X es O, S o NH.

7. Un material microporoso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el material comprende unidades de repetición de fórmula:

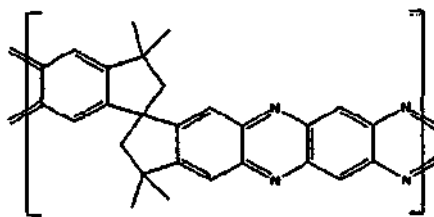


35

que pueden estar sustituidas o sin sustituir.

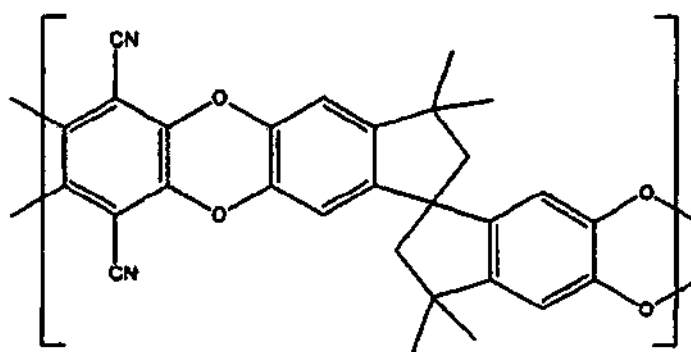
8. Un material microporoso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el material comprende unidades de repetición de fórmula:

40



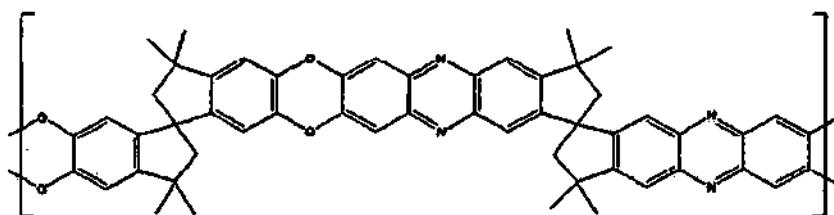
que pueden estar sustituidas o sin sustituir.

- 5 9. Un material microporoso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el material comprende unidades de repetición de fórmula:



- 10 o siendo dicho material un producto de la hidrólisis de los sustituyentes nitrilo en tal polímero.

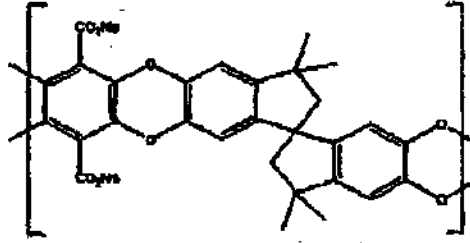
10. Un material microporoso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que el material comprende unidades de repetición de fórmula:



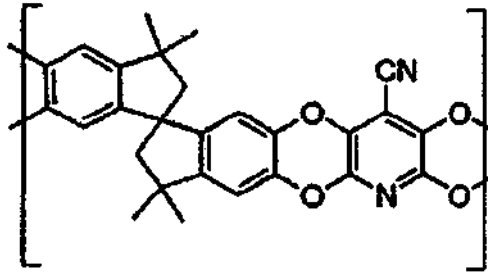
- 15 que pueden estar sustituidas o sin sustituir.
- 20 11. Un material microporoso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10 en el que las macromoléculas orgánicas están compuestas por al menos un 70 % en moles de la unidad de repetición.
12. Un material microporoso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10 en el que las macromoléculas orgánicas están compuestas por al menos un 80 % en moles de la unidad de repetición.
- 25 13. Un material microporoso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10 en el que las macromoléculas orgánicas están compuestas por al menos un 90 % en moles de la unidad de repetición.
14. Material microporoso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que tiene un diámetro de poro de hasta 20 nm.
- 30 15. Material microporoso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el material tiene un área superficial de al menos $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
- 35 16. Material microporoso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el material tiene un diámetro medio de poro de menos de 100 nm.

17. Material microporoso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el material tiene una masa promedio en número en el intervalo de 1×10^3 a 1000×10^3 uma en comparación con patrones de poliestireno.

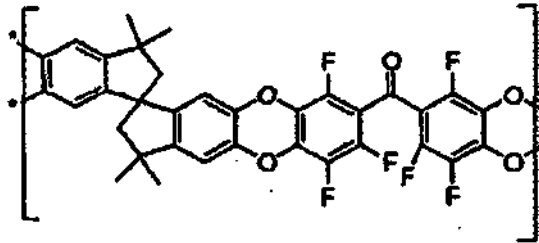
5 18. Un material microporoso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el material comprende unidades de repetición de fórmula:



10 19. Un material microporoso de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende unidades de repetición de fórmula:

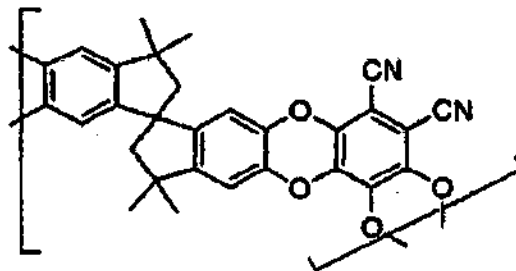


20. Un material microporoso de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende unidades de repetición de fórmula:



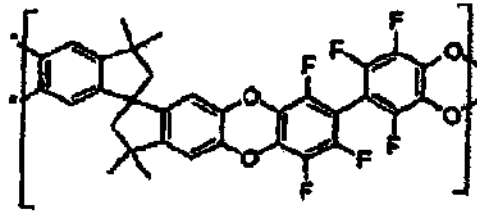
15

21. Un material microporoso de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende unidades de repetición de fórmula:

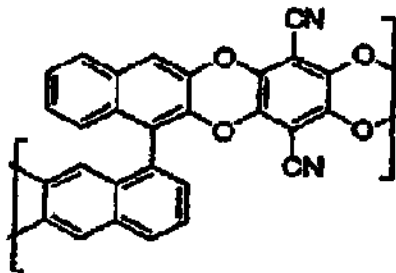


20

22. Un material microporoso de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende unidades de repetición de fórmula:

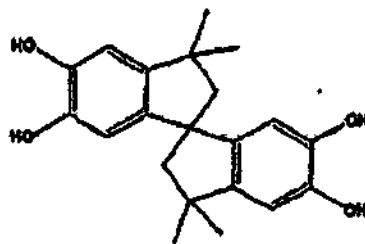


5 23. Un material microporoso de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende unidades de repetición de fórmula:



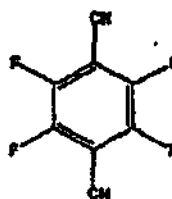
10 24. Un método para producir el material microporoso de cualquier reivindicación anterior que comprende hacer reaccionar una primera unidad monomérica que tiene un sitio de contorsión proporcionado por un grupo espiránico, un resto de anillo con puente o un enlace covalente sencillo estéricamente congestionado alrededor del cual hay rotación restringida con un par de segundas unidades monoméricas generalmente plano que comprenden cada una al menos un anillo aromático.

15 25. Un método de acuerdo con la reivindicación 24 para producir un material microporoso de acuerdo con la reivindicación 9 en el que la primera unidad monomérica es de fórmula (2)

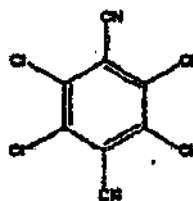


(2)

20 y la segunda unidad monomérica es de fórmulas (3) o (17)



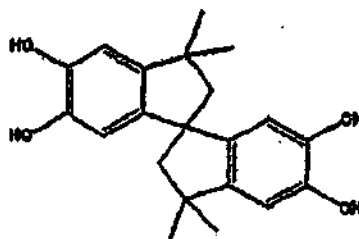
(3)



(17)

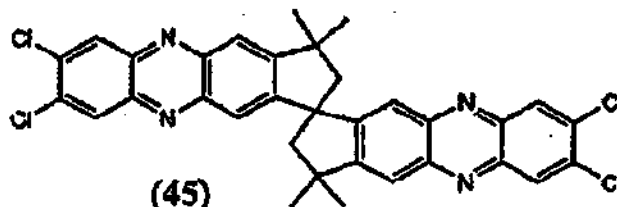
26. Un método de acuerdo con la reivindicación 24 para producir el material microporoso de acuerdo con la reivindicación 10 en el que la primera unidad monomérica es de fórmula (2)

5



(2)

y la segunda unidad monomérica es de fórmula (45)



(45)

10

27. Una membrana que comprende un material microporoso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.

15

28. Una membrana de acuerdo con la reivindicación 27, en la que la membrana tiene un espesor que es menor o igual a 2 mm.

20

29. Una membrana de acuerdo con las reivindicaciones 27 o 28, en la que la membrana incluye una entidad adicional seleccionada entre una especie de catalizador, una especie organometálica, una especie inorgánica, al menos un tipo de ion metálico; y al menos un tipo de partícula metálica.

25

30. Un método para producir una membrana sin soportar de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 28, comprendiendo el método las etapas de: i) moldear una solución del material microporoso del que está compuesto la membrana; y ii) evaporar el disolvente para producir la membrana.

30

31. Un método para producir una membrana soportada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 30, comprendiendo el método las etapas de: i) aplicar una solución del material microporoso del que está compuesto la membrana sobre un soporte adecuado; y ii) evaporar el disolvente para producir la membrana.

32. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 30 o 31, en el que la membrana producida se reticula usando un agente de reticulación adecuado.

35

33. Un método para separar una primera especie de una mezcla de dicha primera especie y una segunda especie, comprendiendo el método las etapas de: i) aplicar la mezcla a un lado de una membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 27 o 28; ii) hacer que la primera especie pase a través de la membrana; y iii) recoger la primera especie del extremo opuesto de la membrana.

34. Un método para enriquecer una primera especie en una primera mezcla de dicha primera especie y una segunda especie, comprendiendo el método las etapas de: i) aplicar la primera mezcla a un lado de una membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 29; ii) hacer que la primera mezcla pase a través de la membrana; y iii) recoger una segunda mezcla de la primera y de la segunda especies, que está enriquecida con respecto a la primera especie en comparación a la primera mezcla, del extremo opuesto de la membrana.
- 5
35. Un sistema catalítico que comprende una especie catalítica y un material microporoso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.
- 10
36. Un soporte de tejido que comprende un material microporoso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.
37. Un sensor molecular que comprende un material microporoso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.
- 15
38. Un material optoelectrónico que comprende un material microporoso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.

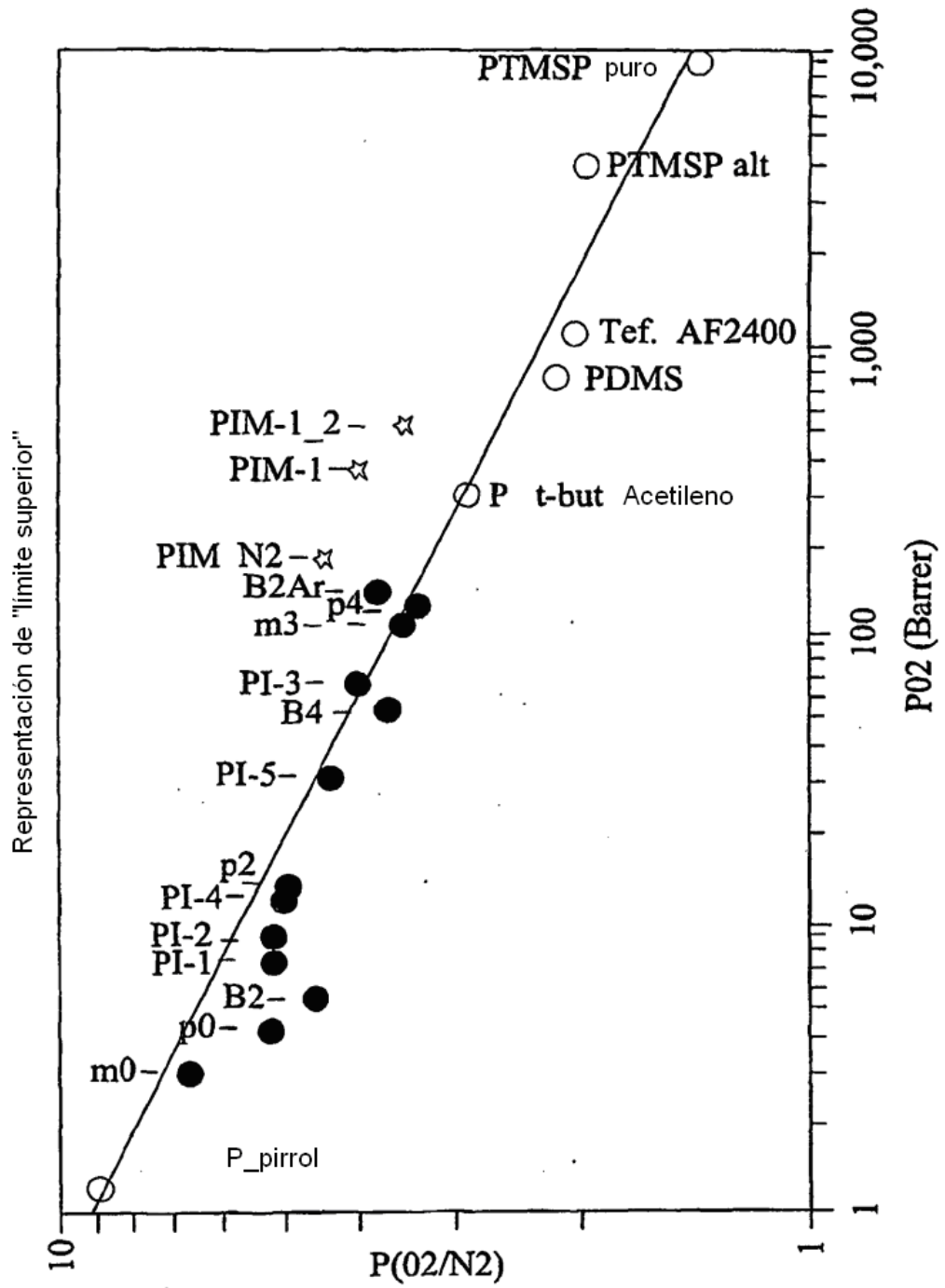


FIG 1

FIG 2

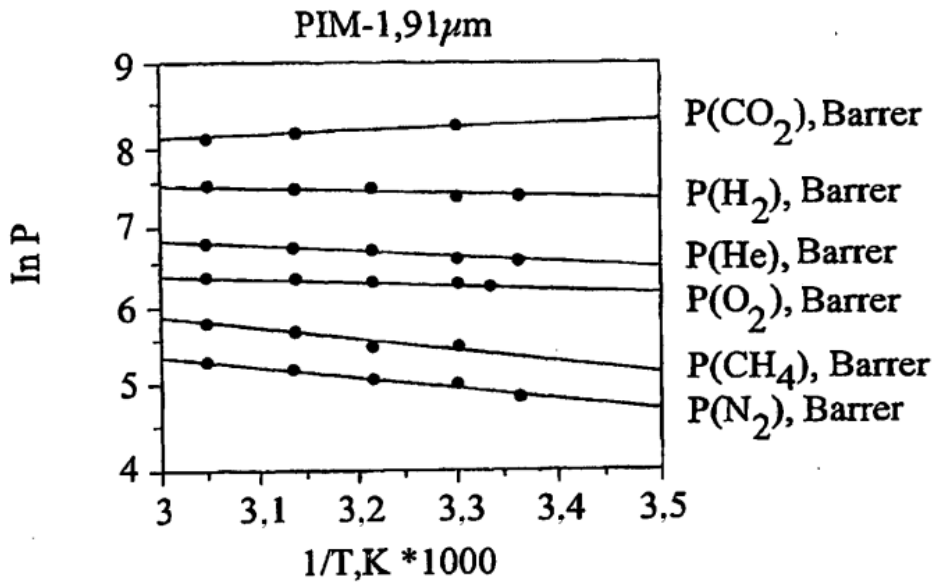


FIG 3

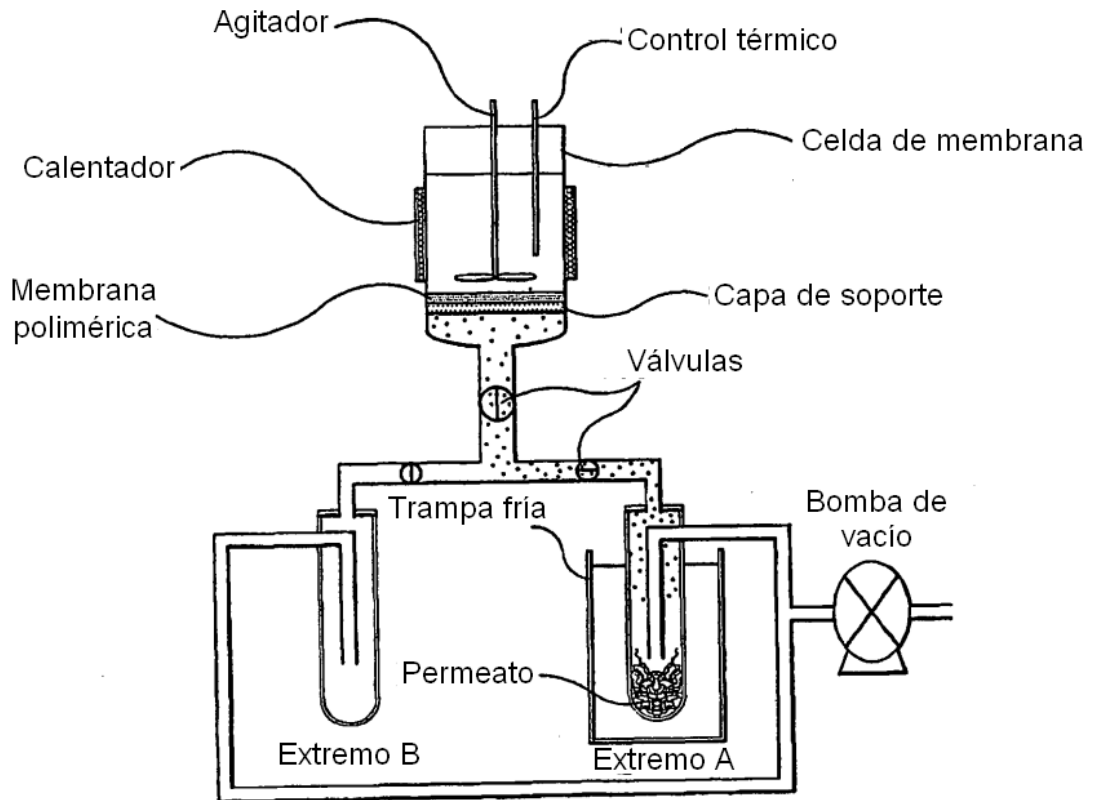


FIG 4

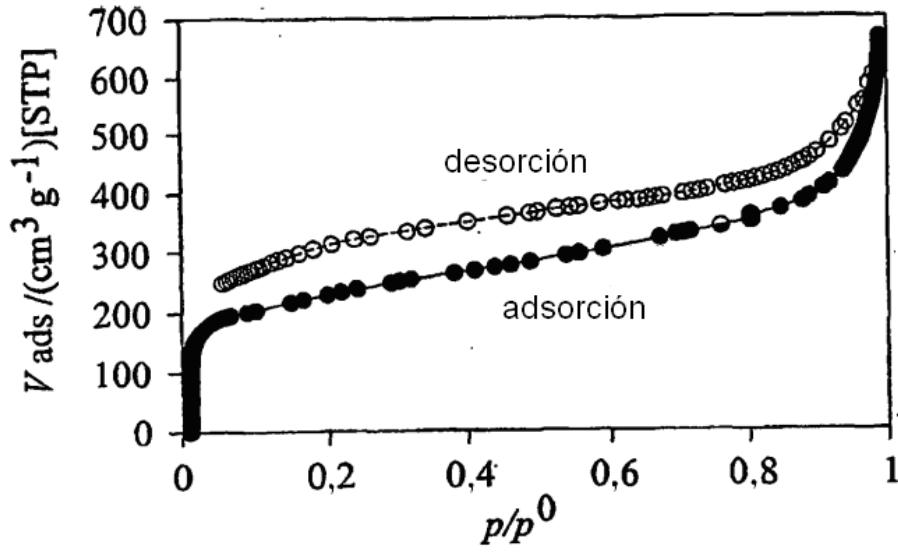


FIG 5

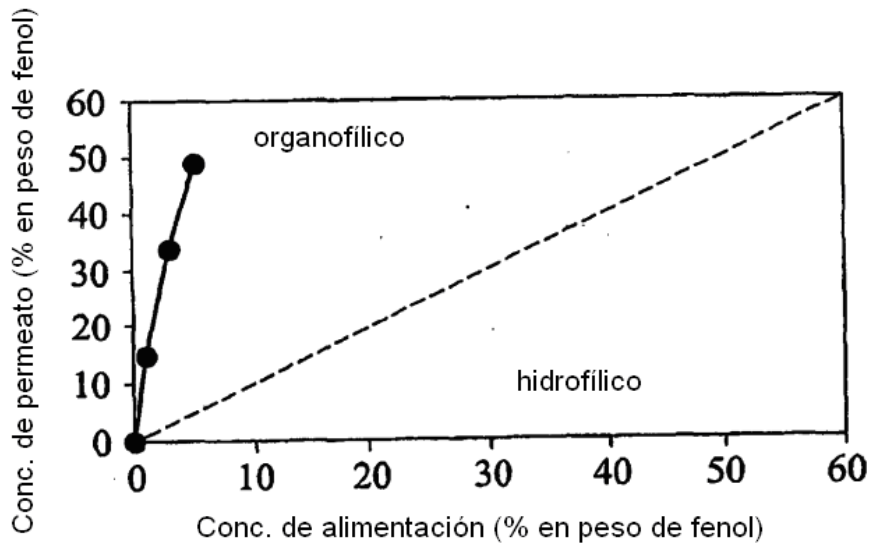


FIG 6

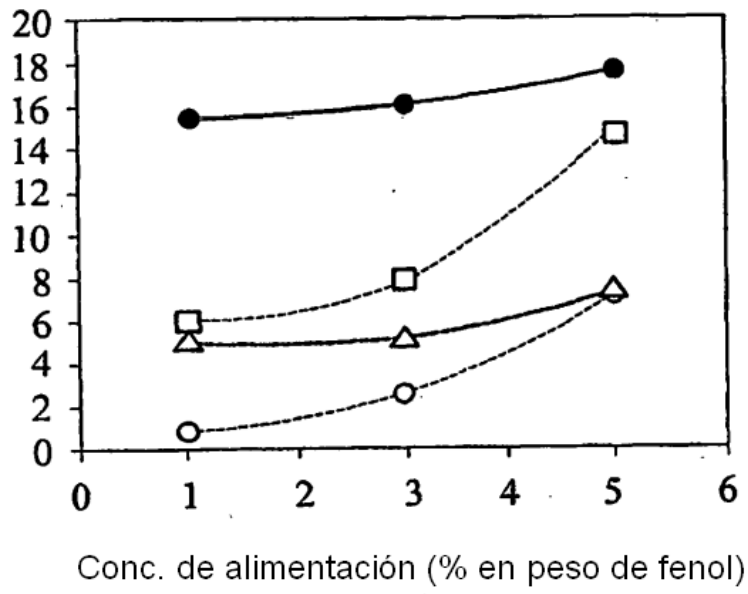
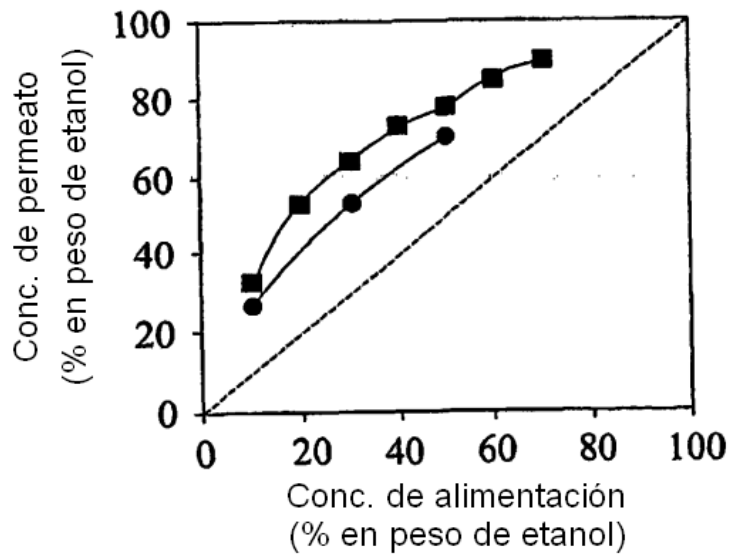


FIG 7



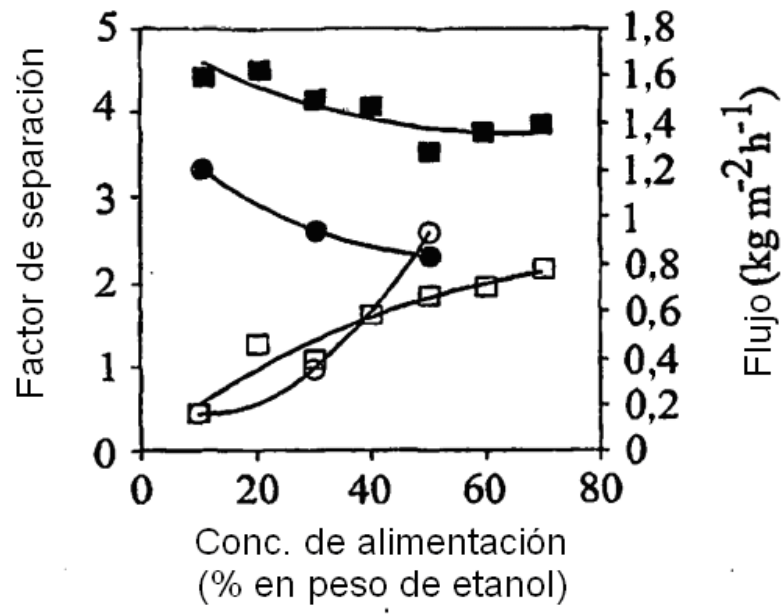


FIG 8