

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 242**

51 Int. Cl.:

**C08G 73/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.11.2016 PCT/IB2016/056778**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2017 WO17085601**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2016 E 16801842 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3377557**

54 Título: **Dianhídridos, poliimidas derivadas de biscatecol, métodos de obtención, y métodos de uso**

30 Prioridad:

**16.11.2015 US 20156225550 P**

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

**29.07.2020**

73 Titular/es:

**KING ABDULLAH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (100.0%)  
4700 King Abdullah University of Science and Technology  
Thuwal 23955-6900, SA**

72 Inventor/es:

**MA, XIAOHUA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 776 242 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

Dianhídridos, poliimidas derivadas de biscatecol, métodos de obtención, y métodos de uso

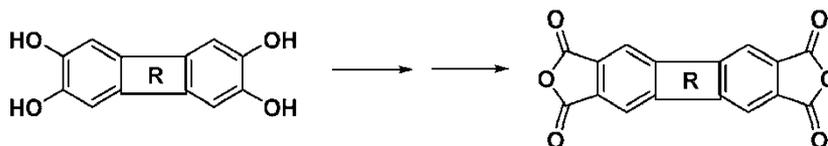
## ANTECEDENTES

5 Las poliimidas se encuentran entre los materiales poliméricos vítreos de alto rendimiento más importantes que exhiben propiedades térmicas, químicas y mecánicas excepcionales. En consecuencia, se han aplicado prácticamente en una amplia gama de campos, tales como la tecnología aeroespacial, la industria electrónica, y se pueden utilizar para la adhesión a altas temperaturas, membranas para separación, materiales compuestos, y similares. Actualmente, las poliimidas comercializadas más importantes en usos prácticos son Kapton, Upilex, Matrimid, P84, y Ultem. Sin embargo, estas poliimidas muestran una pobre procesabilidad debido a su alta temperatura de fusión y solubilidad limitada en disolventes orgánicos, dando como resultado una gran restricción en el uso práctico. Las poliimidas microporosas, formadas por la condensación de los dianhídridos y las diaminas que contienen el sitio de contorsión, se han desarrollado para superar estas deficiencias. Sin embargo, las poliimidas microporosas son difíciles de sintetizar debido, al menos en parte, a las limitaciones de los monómeros adecuados, especialmente esos dianhídridos.

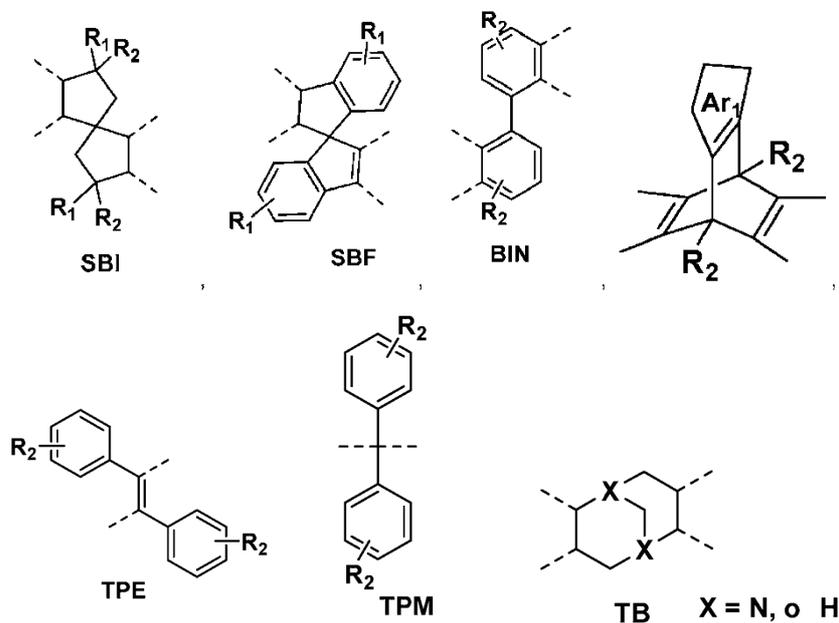
## 15 SUMARIO

Las realizaciones de la presente descripción proporcionan multi-anhídridos, poliimidas, métodos para obtener un dianhídrido, métodos para obtener un multi-anhídrido, métodos para obtener una poliimida, y similares.

Una realización de la presente descripción incluye, entre otros, un método para obtener un dianhídrido:

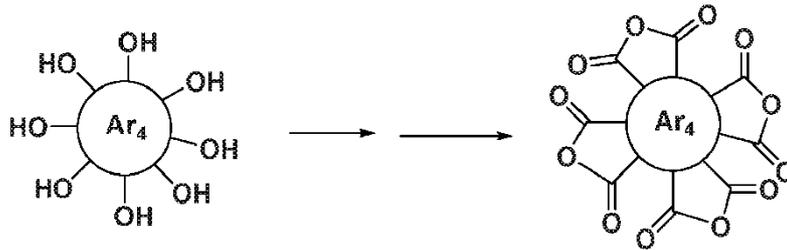


20 en el que R se selecciona de las siguientes estructuras:

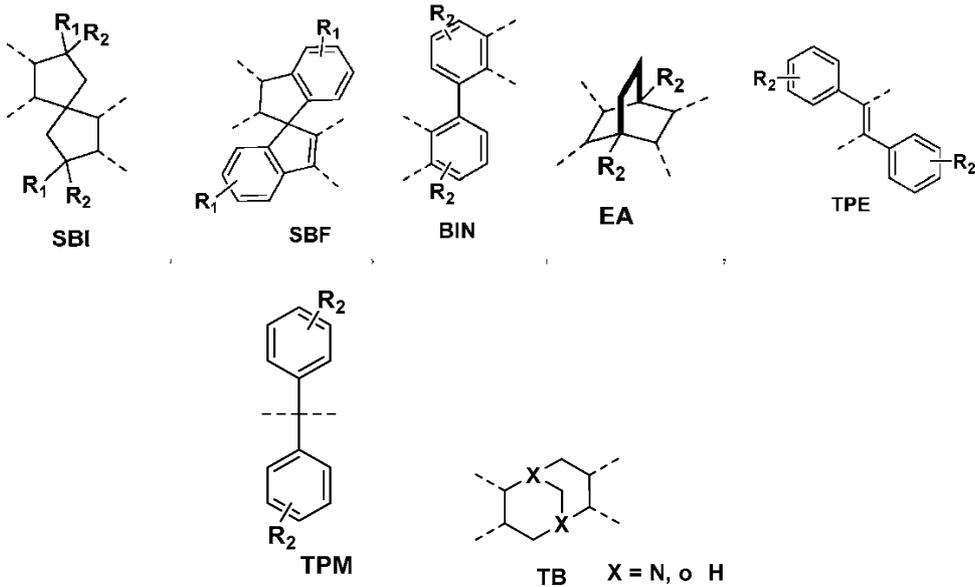


25 en las que cada R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: H, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, en las que cuando el enlace se dirige al centro de un anillo, esto indica que 1 a 4 de los grupos R están unidos opcionalmente al anillo, y cada grupo R se selecciona independientemente de los otros grupos R unidos al anillo, en las que Ar<sub>1</sub> se selecciona del grupo que consiste en: un grupo arilo y un grupo heteroarilo, en los que cada uno está sustituido o no sustituido.

En una realización, un método para obtener un multi-anhídrido, entre otros, puede incluir:

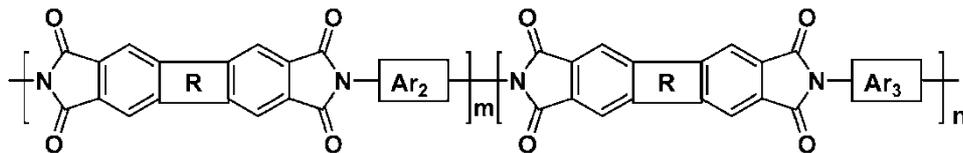


en el que Ar<sub>4</sub> se selecciona de las siguientes estructuras:



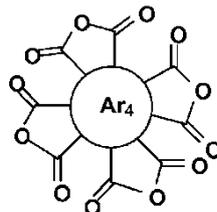
5 en las que cada R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: H, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, en las que cuando el enlace se dirige al centro de un anillo, esto indica que 1 a 4 de los grupos R están unidos opcionalmente al anillo, y cada grupo R se selecciona independientemente de los otros grupos R unidos al anillo, en las que Ar<sub>1</sub> se selecciona del grupo que consiste en: un grupo arilo y un grupo heteroarilo, en los que cada uno está sustituido o no sustituido.

10 En una realización, una composición puede incluir, entre otras, una poliimida que tiene la siguiente estructura:

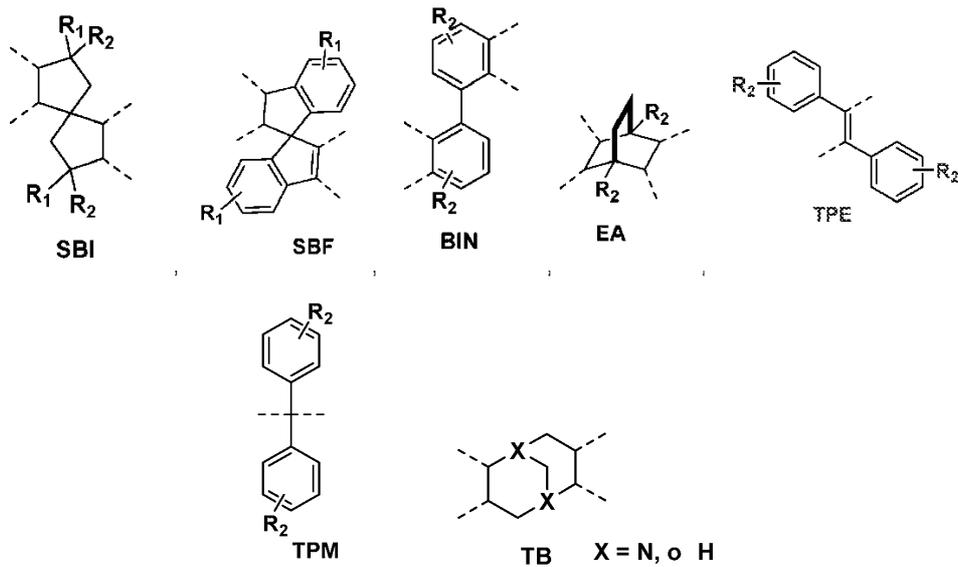


en la que Ar<sub>2</sub> y Ar<sub>3</sub> son diaminas aromáticas que son diferentes entre sí, y en la que m y n pueden ser 0 a 10.000.

En una realización, una composición puede incluir, entre otros, un multi-anhídrido que comprende:

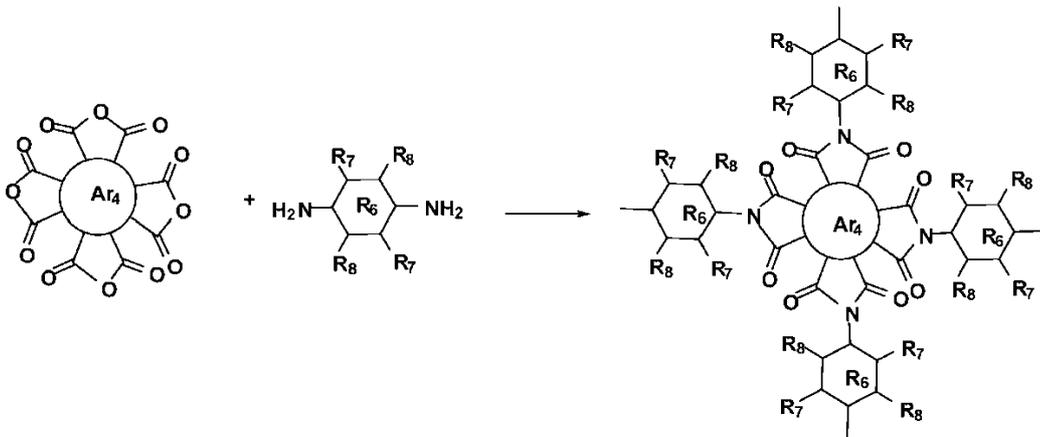


15 en el que Ar<sub>4</sub> se selecciona de las siguientes estructuras:

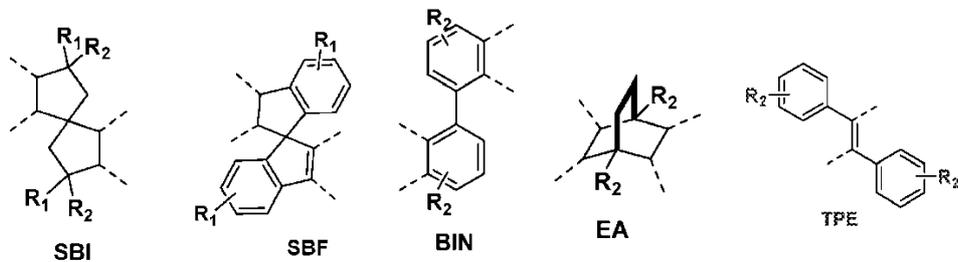


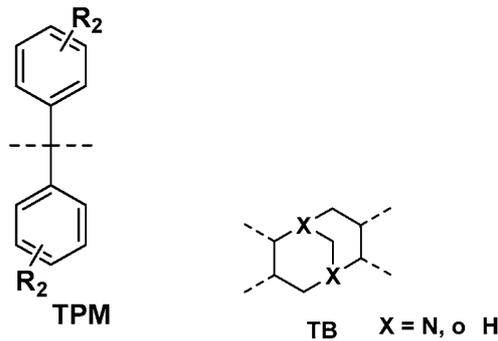
5 en las que cada R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: H, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, en las que cuando el enlace se dirige al centro de un anillo, esto indica que 1 a 4 de los grupos R están unidos opcionalmente al anillo, y cada grupo R se selecciona independientemente de los otros grupos R unidos al anillo, en las que Ar<sub>1</sub> se selecciona del grupo que consiste en: un grupo arilo y un grupo heteroarilo, en los que cada uno está sustituido o no sustituido.

En una realización, un método para obtener una poliimida puede incluir, entre otros:

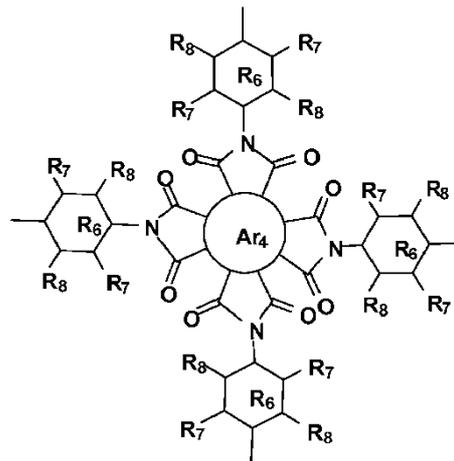


10 en la que Ar<sub>4</sub> se selecciona de las siguientes estructuras:

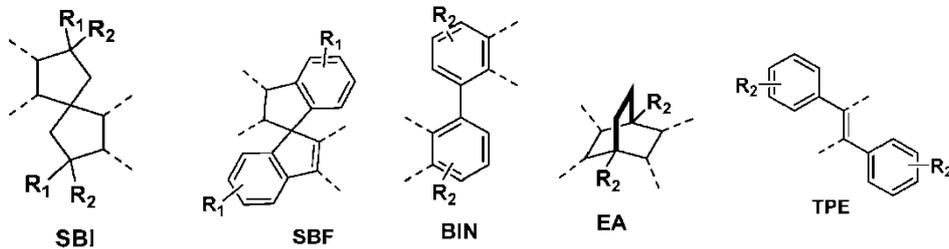


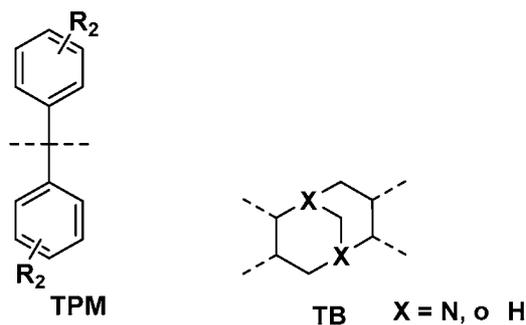


- 5 en las que cada  $R_1$  y  $R_2$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: H, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, en las que cuando el enlace se dirige al centro de un anillo, esto indica que 1 a 4 de los grupos R están unidos opcionalmente al anillo, y cada grupo R se selecciona independientemente de los otros grupos R unidos al anillo, en las que  $Ar_1$  se selecciona del grupo que consiste en: un grupo arilo y un grupo heteroarilo, en los que cada uno está sustituido o no sustituido; en la que  $R_6$  es H, un grupo aromático sustituido o no sustituido o un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; en la que  $R_7$  y  $R_8$  son cada uno independientemente H, un grupo aromático sustituido o no sustituido o un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, un grupo hidroxilo, un grupo sulfónico, y un grupo tiol.
- 10 En una realización, una composición puede incluir, entre otras, una poliimida que tiene la siguiente estructura:



en la que  $Ar_4$  se selecciona de las siguientes estructuras:





, y

- en las que cada  $R_1$  y  $R_2$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: H, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, en las que cuando el enlace se dirige al centro de un anillo, esto indica que 1 a 4 de los grupos R están unidos opcionalmente al anillo, y cada grupo R se selecciona independientemente de los otros grupos R unidos al anillo, en las que  $Ar_1$  se selecciona del grupo que consiste en: un grupo arilo y un grupo heteroarilo, en los que cada uno está sustituido o no sustituido; en la que  $R_6$  es H, un grupo aromático sustituido o no sustituido o un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; en la que  $R_7$  y  $R_8$  son cada uno independientemente H, un grupo aromático sustituido o no sustituido o un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, un grupo hidroxilo, un grupo sulfónico, y un grupo tiol.
- 5      10      Otras composiciones, métodos, características y ventajas serán o se harán evidentes para un experto en la técnica al examinar los siguientes dibujos y la descripción detallada. Se pretende que todas estas composiciones, métodos, características y ventajas adicionales se incluyan dentro de esta descripción, estén dentro del alcance de la presente descripción, y estén protegidos por las reivindicaciones anejas.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA

- 15      Antes de que la presente descripción se describa con mayor detalle, debe entenderse que esta descripción no se limita a las realizaciones particulares descritas, y como tal, por supuesto, puede variar. También debe entenderse que la terminología utilizada en el presente documento tiene el propósito de describir realizaciones particulares solamente, y no pretende ser limitante, ya que el alcance de la presente descripción estará limitado solo por las reivindicaciones anejas.
- 20      Cuando se proporciona un intervalo de valores, se entiende que cada valor intermedio, hasta la décima parte de la unidad del límite inferior, a menos que el contexto indique claramente lo contrario, entre el límite superior e inferior de ese intervalo y cualquier otro valor establecido o intermedio en ese intervalo declarado, está englobado dentro de la descripción. Los límites superior e inferior de estos intervalos más pequeños pueden incluirse independientemente en los intervalos más pequeños, y también están englobados en la descripción, sujetos a cualquier límite específicamente excluido en el intervalo establecido. Cuando el intervalo indicado incluye uno o ambos límites, los intervalos que excluyen uno o ambos de esos límites incluidos también están incluidos en la descripción.
- 25      A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados en este documento tienen el mismo significado que comúnmente entiende un experto en la técnica a la que pertenece esta descripción. Aunque cualquier método y material similar o equivalente a los descritos en este documento también se pueden usar en la práctica o ensayo de la presente descripción, ahora se describen los métodos y materiales preferidos.

30      Como será evidente para los expertos en la técnica al leer esta descripción, cada una de las realizaciones individuales descritas e ilustradas en este documento tiene componentes y características discretas que pueden separarse fácilmente o combinarse con las características de cualquiera de las otras realizaciones sin apartarse del alcance o espíritu de la presente descripción. Cualquier método citado se puede llevar a cabo en el orden de los eventos citados o en cualquier otro orden que sea lógicamente posible.

35      Las realizaciones de la presente descripción emplearán, a menos que se indique lo contrario, técnicas de química, ciencia de materiales y similares, que están dentro de la pericia de la técnica.

40      Los siguientes ejemplos se presentan para proporcionar a los expertos en la técnica una descripción completa y una descripción de cómo realizar los métodos y utilizar las sondas descritas y reivindicadas en el presente documento. Se han realizado esfuerzos para garantizar la precisión con respecto a los números (por ejemplo, cantidades, temperatura, etc.), pero se deben tener en cuenta algunos errores y desviaciones. A menos que se indique lo contrario, las partes son partes en peso, la temperatura está en °C, y la presión es igual o cercana a la atmosférica. La temperatura y presión estándar se definen como 20°C y 1 atmósfera.

45      Antes de que las realizaciones de la presente descripción se describan con detalle, debe entenderse que, a menos que se indique lo contrario, la presente descripción no se limita a materiales particulares, reactivos, materiales de

reacción, procesos de fabricación, o similares, ya que pueden variar. También debe entenderse que la terminología utilizada en este documento tiene el propósito de describir realizaciones particulares solamente, y no pretende ser limitante. También es posible en la presente descripción que las etapas se puedan ejecutar en una secuencia diferente cuando esto sea lógicamente posible.

- 5 Debe notarse que, como se usa en la memoria descriptiva y las reivindicaciones anejas, las formas singulares “un”, “una” y “el/la” incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

#### Definiciones

El término “sustituido” se refiere a uno cualquiera o más hidrógenos en el átomo designado que puede reemplazarse con una selección del grupo indicado, siempre que no se exceda la valencia normal del átomo designado.

- 10 Como se usa en el presente documento, “alifático” o “grupo alifático” se refiere a un hidrocarburo o grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado, cíclico (no aromático) o heterocíclico (no aromático), y engloba grupos alquilo, alquenilo, y alquinilo, y alcanos, alquenos, y alquinos, por ejemplo.

- 15 Como se usa en este documento, grupo “cíclico” se refiere a un hidrocarburo cíclico que tiene un anillo cíclico monocíclico, bicíclico, o tricíclico estable, de 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12 miembros (por ejemplo, carbono o hetero), (a menos que el número de miembros se cite de otro modo).

Como se usa en el presente documento, “alquilo” o “grupo alquilo” se refiere a un hidrocarburo alifático saturado ramificado. Los ejemplos de alquilo incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, isopropilo, sec-butilo, t-butilo e iso-pentilo. Un alquilo inferior se refiere a un alquilo que tiene 1 a 6 carbonos.

- 20 El término “sustituido”, como en “alquilo sustituido”, “arilo sustituido”, “heteroarilo sustituido”, y similares, significa que el grupo sustituido puede contener, en lugar de uno o más hidrógenos, un grupo tal como alquilo, hidroxilo, amino, halo, trifluorometilo, ciano, -NH(alquilo inferior), -N(alquilo inferior)<sub>2</sub>, alcoxi inferior, alquiltio inferior, o carboxi, y de este modo engloba los términos haloalquilo, alcoxi, fluorobencilo, y las sustituciones que contienen azufre y fósforo que se mencionan a continuación, en las que “inferior” se refiere a un grupo que tiene 1 a 10 átomos.

- 25 Como se usa en el presente documento, “halo”, “halógeno” o “radical halógeno” se refiere a un flúor, cloro, bromo y yodo, y sus radicales. Además, cuando se usa en palabras compuestas, tales como “haloalquilo” o “haloalquenilo”, “halo” se refiere a un radical alquilo o alquenilo en el que uno o más hidrógenos están sustituidos por radicales halógeno. Los ejemplos de haloalquilo incluyen, pero no se limitan a, trifluorometilo, triclorometilo, pentafluoroetilo, y pentacloroetilo.

- 30 El término “arilo”, como se usa en el presente documento, se refiere a un sistema anular aromático monocíclico o multicíclico de alrededor de 6 a alrededor de 14 átomos de carbono, preferiblemente de alrededor de 6 a alrededor de 10 átomos de carbono. Los grupos arilo ejemplares incluyen fenilo o naftilo, o fenilo sustituido o naftilo sustituido.

- 35 El término “heteroarilo” se usa en el presente documento para denotar un anillo aromático o una estructura anular condensada de átomos de carbono con uno o más átomos que no son de carbono, tales como oxígeno, nitrógeno y azufre, en el anillo o en uno o más de los anillos en estructuras anulares condensadas. Ejemplos preferidos son furanilo, imidacilo, piranilo, pirrolilo, y piridilo.

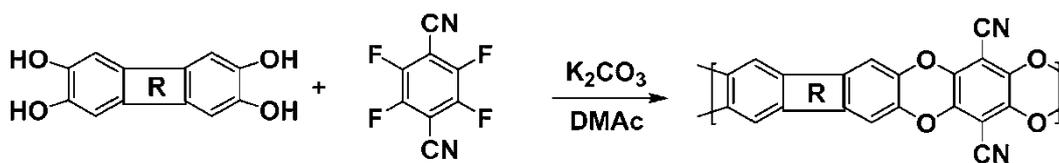
El término “poliimida”, como se usa en el presente documento, es un grupo de polímeros de monómeros de imida que demuestran propiedades resistentes al calor y a las sustancias químicas, y se refiere a una homopolimida o una copoliimida.

#### Discusión General

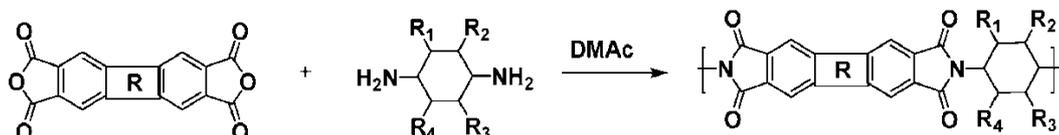
- 40 La presente descripción proporciona dianhídridos, multi-anhídridos, poliimidias, métodos para obtener un dianhídrido, métodos para obtener un multi-anhídrido, métodos para obtener una poliimida, y similares.

- 45 En la presente descripción, se describe una ruta sintética única para preparar dianhídrido corto altamente rígido con sitio de contorsión similar a las PIMs. Las realizaciones de la presente descripción incluyen el método sintético desde biscatecol hasta el correspondiente dianhídrido para poliimidias microporosas intrínsecas (PIM-PIs). El biscatecol original para PIM-PIs puede ser el biscatecol exacto para PIMs. Estos materiales tienen potencial para membranas de separación de gases, sensores, catalizadores, y similares.

Para la síntesis de PIMs, la etapa general es la siguiente:



Para la síntesis de PIM-PIs, el procedimiento es el siguiente:

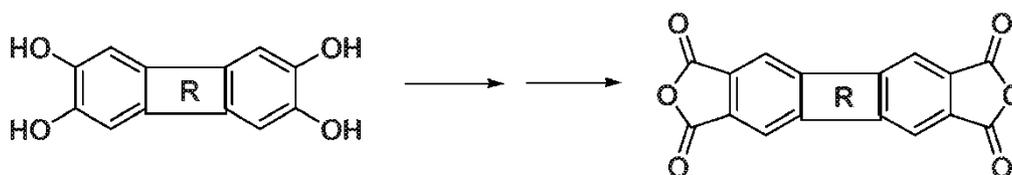


5 En la síntesis de PIM-PIs, un intermedio importante es el dianhídrido. En la presente descripción, el biscatecol se cambia a dianhídridos.

Las realizaciones de la presente descripción proporcionan la preparación de dianhídridos aromáticos voluminosos a partir del biscatecol correspondiente, y éstos pueden ser ventajosos para cerrar la brecha entre la PIM y las poliimidas microporosas, y también crean una nueva plataforma para nuevas poliimidas lineales porosas y poliimidas de red. Las aplicaciones ventajosas de las poliimidas altamente microporosas de la presente descripción incluyen polímeros de baja birrefringencia, membranas para separaciones de gases y líquidos, sensores, y similares. 10 Dianhídridos tales como dianhídridos no extendidos basados en espirobisindano, espirobifluoreno y etanoantraceno se han sintetizado de acuerdo con los esquemas descritos aquí. Se han sintetizado y caracterizado completamente las poliimidas lineales basadas en el resto de dianhídridos basados en espirobisindano y etanoantraceno.

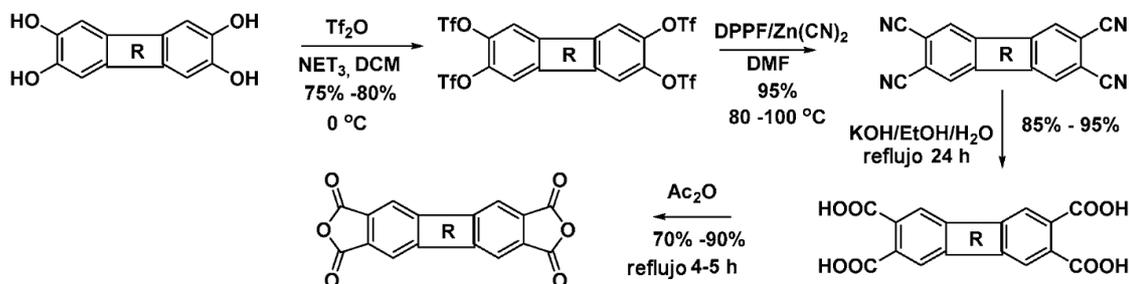
Las realizaciones de las poliimidas basadas en dianhídrido tienen una o más de las siguientes características: 15 microporosidad intrínseca, buena estabilidad térmica, y solubilidad mejorada. La microporosidad intrínseca se define aquí como un material polimérico con tamaños de poro de menos de 2 nm y una porosidad superficial de > 100 m<sup>2</sup>/g, según lo determinado por el método de adsorción de nitrógeno a 77 K. Debido a sus buenas solubilidades, estabildades térmicas y químicas, y altas microporosidades, estos materiales se pueden implementar en un amplio intervalo de aplicaciones industriales relacionadas con la industria aeroespacial, la industria electrónica, la adhesión 20 a alta temperatura, membranas para separación, y materiales compuestos.

Las realizaciones de la presente descripción incluyen métodos para obtener dianhídridos. En una realización, el dianhídrido formado es un dianhídrido corto altamente rígido, tal como un dianhídrido aromático de un precursor de biscatecol, en el que el precursor de biscatecol puede tener una variedad de configuraciones químicas. En una realización, el método incluye el siguiente esquema de reacción y el dianhídrido producido:



25

En una realización particular, el esquema de reacción es el siguiente:



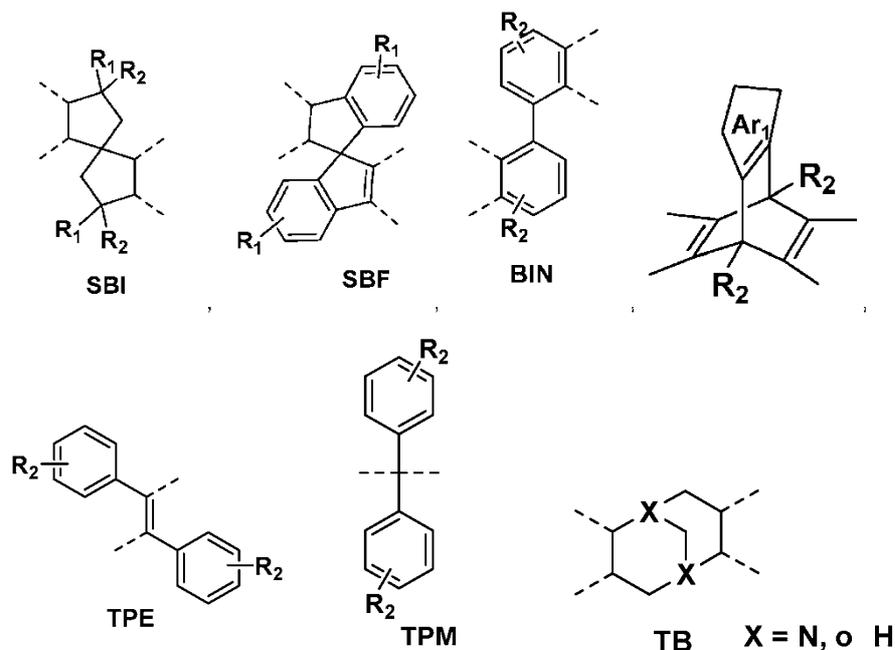
30

Las condiciones de reacción (por ejemplo, agentes reaccionantes, disolventes, temperatura, pH, concentración, y similares) para cada etapa del esquema de reacción se pueden ajustar de acuerdo con las enseñanzas de esta descripción siempre que se forme el producto final. Por ejemplo, en la etapa uno, la NET<sub>3</sub> puede cambiarse a otra base, DCM puede cambiarse a otro disolvente tal como cloroformo, tetrahidrofurano, dimetilformamida y dimetilacetamida, y similares, mientras que la temperatura puede alcanzar la temperatura ambiente hasta el punto de ebullición del disolvente. En la etapa 2, el catalizador puede ser otro catalizador de paladio tal como PdCl<sub>2</sub>, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, Pd(Ac)<sub>2</sub>, y similares, mientras que el ligando puede ser un ligando seleccionado de PPh<sub>3</sub>, dba, dppe,

dppp, y similares. El disolvente se puede cambiar de DMF a DMAc, NMP, y similares, mientras que la temperatura de la reacción puede ser alrededor de 40 a 150°C. En la etapa 3, la relación de EtOH y H<sub>2</sub>O puede ser alrededor de 1:10 a 10/1. En la etapa 4, la temperatura de reacción puede ser alrededor de 100°C a 140°C, y puede refluir durante alrededor de 1-48 horas. En los Ejemplos se describen detalles adicionales con respecto al esquema de reacción.

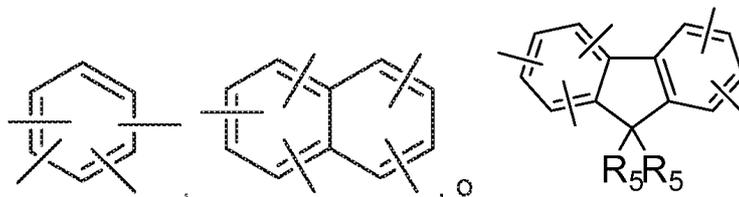
5

En una realización, R puede ser una de las siguientes estructuras (una línea discontinua puede indicar cómo se puede enlazar el grupo a otro grupo):

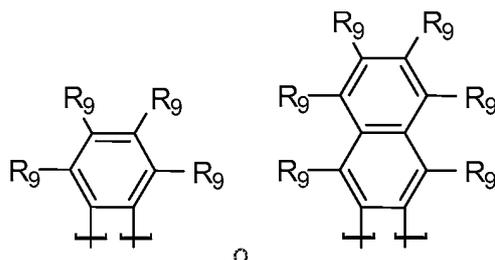


- 10 (espirobisindano (SBI)-, espirobifluoreno (SBF)-, etanoantraceno (EA (estructura sin marcar)), binafenilo (BIN)-, tetrafenilmetano (TPM)-, tetrafeniletano (TPE)-, basado en troger (TB)- y sus análogos). Cada R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se selecciona independientemente de: H o un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido. Cuando el enlace se dirige a la mitad de un anillo (por ejemplo, R<sub>1</sub> en cada uno de los anillos de SBF o cada R<sub>2</sub> en cada anillo de cada uno de BIN, TPE y TPM), esto indica que 1 a 4 de los grupos R están opcionalmente unidos al anillo, y cada grupo R
- 15 se selecciona independientemente de otros grupos R unidos a un anillo. En una realización, cada R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden seleccionarse independientemente de un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo y un grupo butilo (lineal o ramificado), cada uno sustituido o no sustituido. La frase "seleccionado independientemente de" puede significar la selección de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> independientemente uno del otro, o puede significar que en cada caso de R<sub>1</sub> (así como R<sub>2</sub>), cada R<sub>1</sub> se selecciona independientemente de los otros R<sub>1</sub> (por ejemplo, un R<sub>1</sub> puede ser un grupo metilo y el otro R<sub>1</sub> puede ser un grupo propilo).
- 20

En una realización, Ar<sub>1</sub> puede ser un grupo arilo (por ejemplo, fenilo) o un grupo heteroarilo (por ejemplo, tiofeno), en los que cada uno está sustituido o no sustituido. En una realización, Ar<sub>1</sub> se selecciona de:

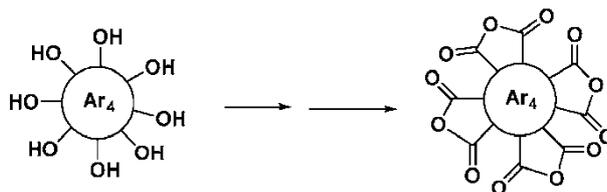


- 25 sustituido o no sustituido. Cada R<sub>5</sub> puede ser independientemente H o un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido (por ejemplo, grupo metilo). En una realización, Ar<sub>1</sub> se puede seleccionar de



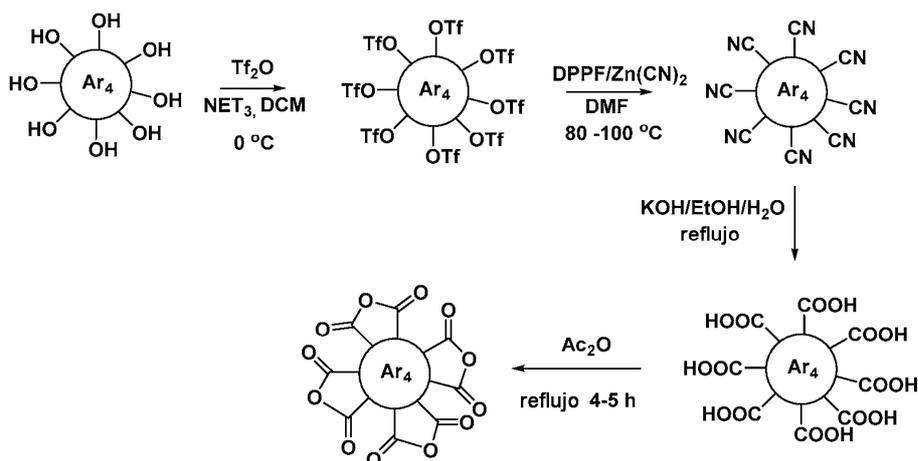
En una realización, cada  $R_9$  puede ser independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido (por ejemplo, grupo metilo). Cada  $R_9$  se puede seleccionar independientemente del otro.

Una realización de la presente descripción incluye métodos para obtener un multi-anhídrido:



5

Una realización particular incluye:

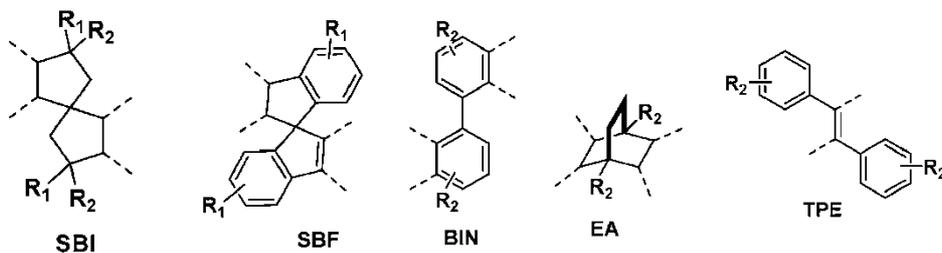


Las condiciones de reacción (por ejemplo, agentes reaccionantes, disolventes, temperatura, pH, concentración, y similares) para cada etapa del esquema de reacción se pueden ajustar de acuerdo con las enseñanzas de esta descripción siempre que se forme el producto final. Por ejemplo, en la etapa uno, la  $NET_3$  puede cambiarse a otra base, DCM puede cambiarse a otro disolvente tal como cloroformo, tetrahidrofurano, dimetilformamida y dimetilacetamida, y similares, mientras que la temperatura puede alcanzar la temperatura ambiente hasta el punto de ebullición del disolvente. En la etapa 2, el catalizador puede ser otro catalizador de paladio tal como  $PdCl_2$ ,  $Pd_2(dba)_3$ ,  $Pd(Ac)_2$ , y similares, mientras que el ligando puede ser un ligando seleccionado de  $PPh_3$ , dba, dppe, dppp, y similares. El disolvente se puede cambiar de DMF a DMAc, NMP, y similares, mientras que la temperatura de la reacción puede ser alrededor de 40 a 150°C. En la etapa 3, la relación de EtOH y  $H_2O$  puede ser alrededor de 1:10 a 10/1. En la etapa 4, la temperatura de reacción puede ser alrededor de 100°C a 140°C, y puede refluir durante alrededor de 1-48 horas.

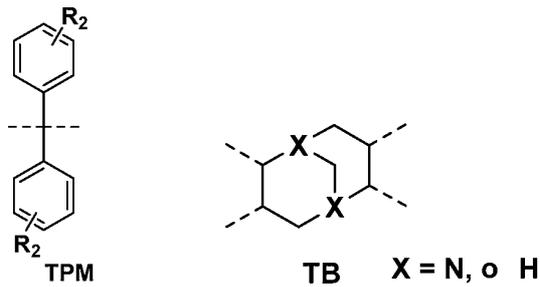
10

15

En una realización,  $Ar_4$  puede incluir las siguientes estructuras:

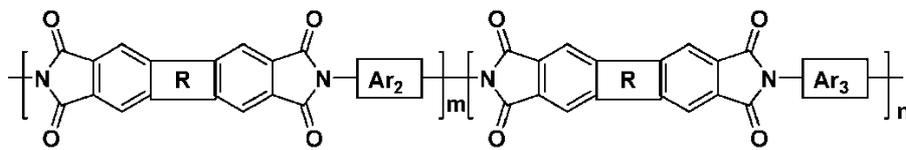


20



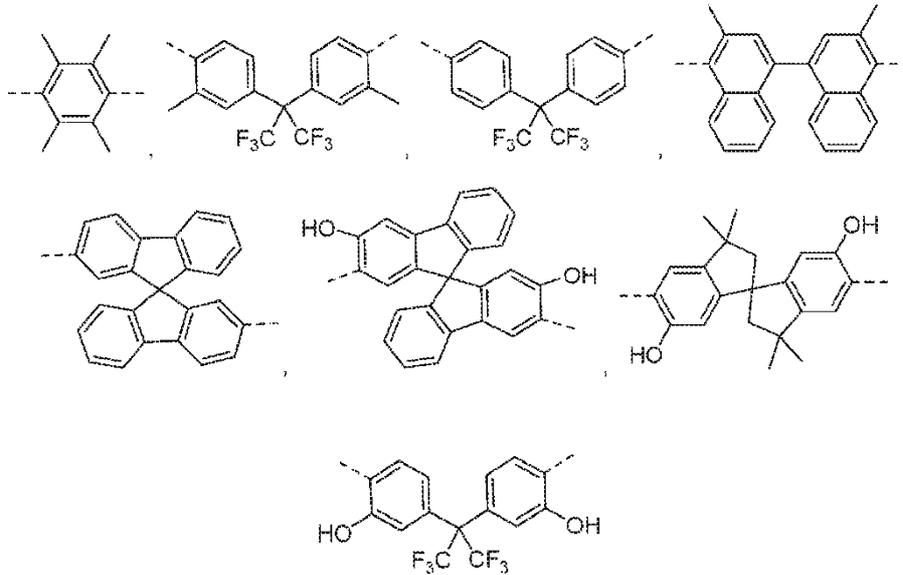
R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se definen anteriormente.

Una realización de la presente descripción incluye una composición que incluye una poliimida que tiene la siguiente estructura:

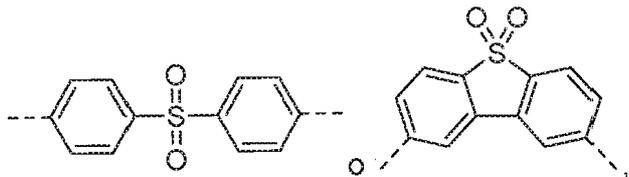


en la que Ar<sub>2</sub> y Ar<sub>3</sub> son diaminas aromáticas que son diferentes entre sí. En una realización, Ar<sub>2</sub> y Ar<sub>3</sub> pueden ser cada uno independientemente un grupo arilo o un grupo heteroarilo.

En una realización, Ar<sub>2</sub> y Ar<sub>3</sub> pueden ser un grupo arilo o un grupo heteroarilo que puede derivar de las siguientes diaminas aromáticas: un grupo aril diamina o un grupo heteroaril diamina. En una realización, Ar<sub>2</sub> y Ar<sub>3</sub> pueden ser:

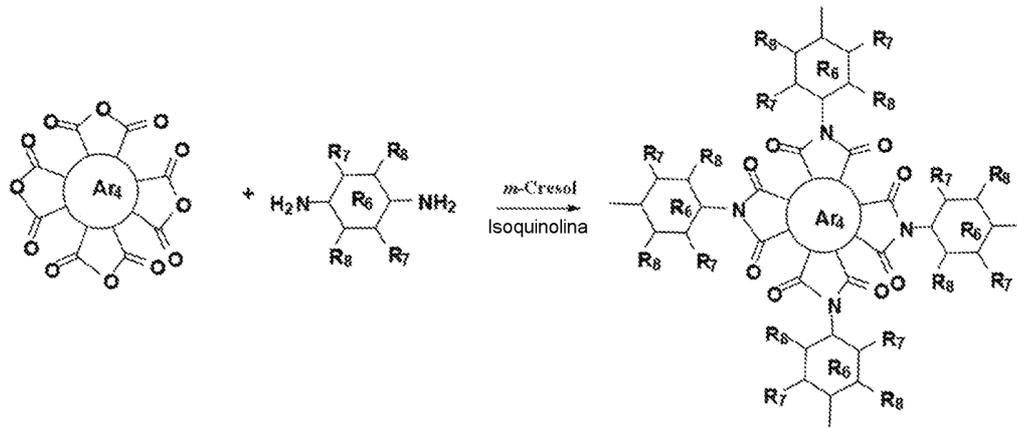


En una realización, Ar<sub>3</sub> puede derivar de un grupo heteroaril diamina, y Ar<sub>3</sub> puede ser

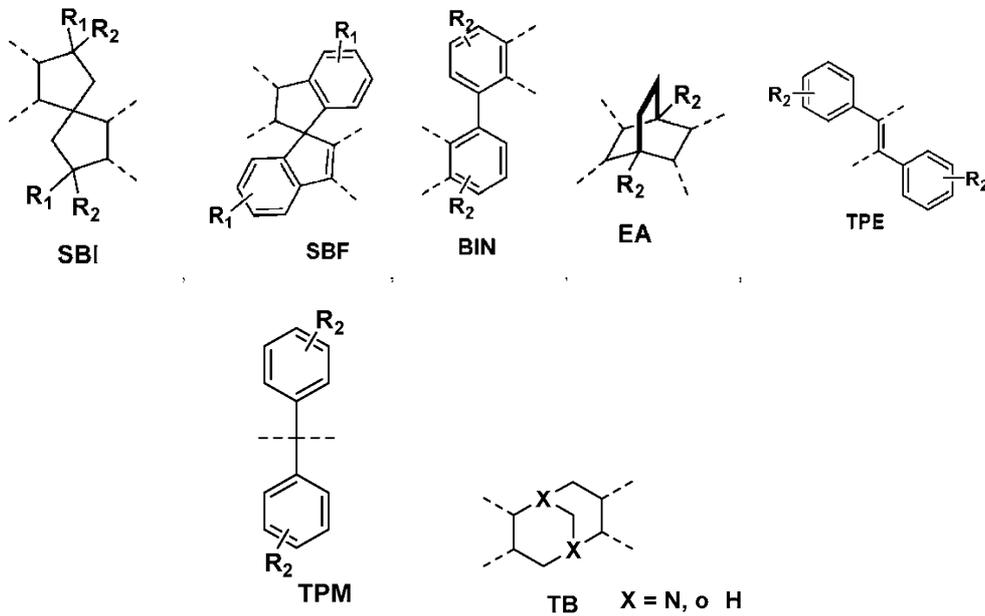


En una realización, Ar<sub>2</sub> y Ar<sub>3</sub> son diferentes o pueden ser iguales. El subíndice m y n puede ser independientemente 0 a 10.000 o 1 a 10.000. En una realización, R puede incluir R como se define anteriormente.

Una realización de la presente descripción incluye un método para obtener una poliimida de red, que comprende:

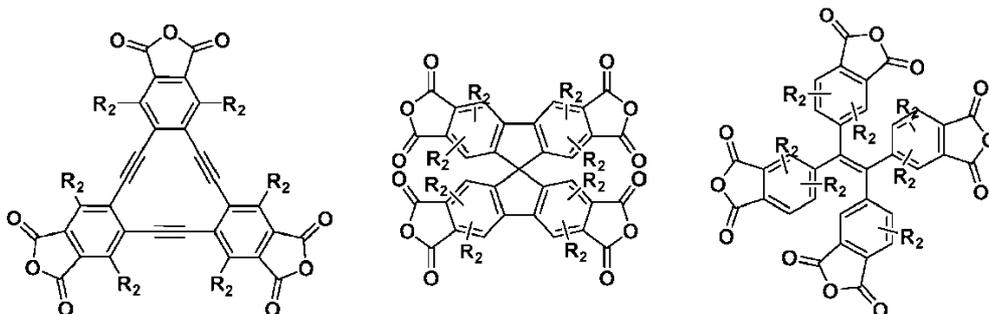


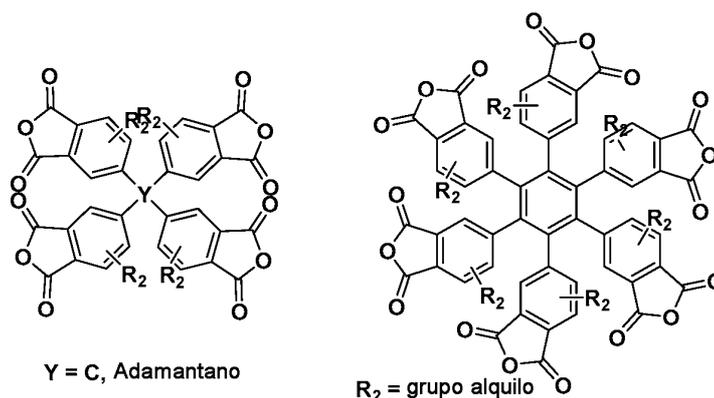
en la que Ar<sub>4</sub> se selecciona de las siguientes estructuras:



5 así como los análogos de cada uno. En una realización, R<sub>6</sub> puede ser H, un grupo aromático sustituido o no sustituido, o un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido. En una realización, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> son cada uno independientemente H, un grupo aromático sustituido o no sustituido, o un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, un grupo hidroxilo, un grupo sulfónico, y un grupo tiol. En una realización, la multi-amina puede ser una diamina, triamina, tetramina, o una amina que tiene 5 o más grupos amino.

10 Los siguientes son compuestos ejemplares que se pueden producir:



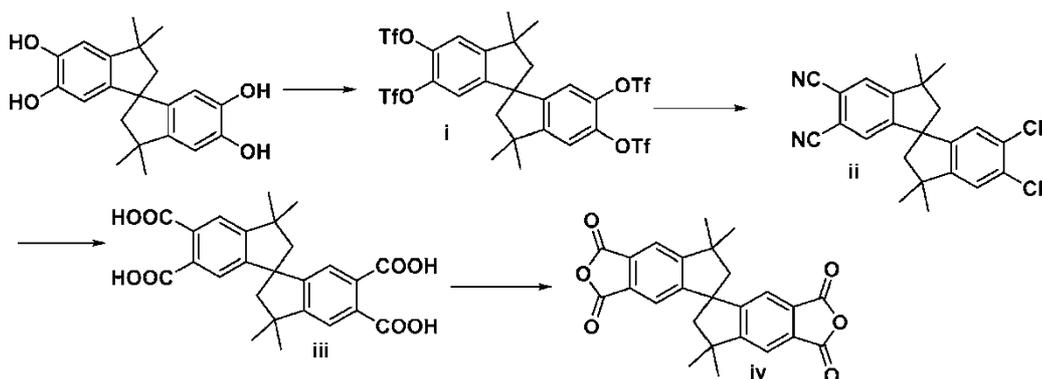


5

En general, el dianhídrido aromático se hace reaccionar con una multiamina en un disolvente (por ejemplo, NMP, DMAc, m-cresol o DMSO bajo ciertas condiciones mediante un método de calentamiento de una etapa o una reacción del método de dos etapas) para formar la poliimida basada en dianhídrido aromático. Las condiciones de reacción (por ejemplo, agentes reaccionantes, disolventes, temperatura, pH, concentración, y similares) para cada etapa del esquema de reacción se pueden ajustar de acuerdo con las enseñanzas de esta descripción, siempre que se forme el producto final.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1: Síntesis del dianhídrido no extendido basado en espirobisindano



10

Síntesis de 3,3'3',3',-tetrametilespirobisindano-5,5',6,6'-tetratriflato. (i) Al disolvente de 3,3'3',3',-tetrametilespirobisindano-5,5',6,6'-tetraol (334 mg, 1,00 mmol) en diclorometano (10,0 ml) y trietilamina (1,33 ml, 11 mmoles), se añadió gota a gota anhídrido trifluorometilsulfónico (1,86 ml, 11 mmoles) durante media hora en un baño de hielo. La disolución se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas antes de verterse en agua con hielo (30 ml). La fase orgánica se separó usando un embudo de separación y se lavó varias veces con HCl diluido (2N), y después, se secó con sulfato de magnesio anhidro. El disolvente se eliminó por evaporación giratoria, y el residuo se cargó en una columna, se obtuvo un polvo blanquecino (477 mg, rendimiento: 55%) después de la cromatografía en columna. TLC: diclorometano/éter de aceite de gasolina = 1/4, R<sub>f</sub> = 0,6; RMN <sup>1</sup>H (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,30 (s, 2H), 6,85 (s, 2H), 2,55 (d, 2H, J= 12,9Hz), 2,30 (d, 2H, J= 13,4Hz), 1,50 (s, 6H), 1,45 (s, 6H). RMN <sup>13</sup>C (100MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 154,0, 149,9, 140,3, 139,9, 120,2, 120,1, 119,0, 117,7, 117,0, 116,9, 58,7, 57,7, 44,2, 31,3, 29,7.

15

20

Síntesis de 3,3'3',3',-tetrametilespirobisindano-5,5',6,6'-tetraciano. (ii) 3,3'3',3',-tetrametilespirobisindano-5,5',6,6'-tetratriflato (868 mg, 1,00 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (42 mg), DPPF (55 mg) y ZnCN<sub>2</sub> (234 mg) se añadió a DMF (10 ml). Después de desgasificar y rellenar con Ar 3 veces, el sistema de reacción se calentó gradualmente a 75°C y se mantuvo durante otra media hora, el color de la disolución cambió a amarillo claro. Se añadió otra porción de ZnCN<sub>2</sub> (234 mg), y después, el sistema resultante se calentó durante la noche y después se vertió en agua, se filtró, y el sólido se cargó en una columna, el producto puro se puede obtener como un polvo blanquecino (150 mg, rendimiento: 40%) por separación de columna. TLC: diclorometano, R<sub>f</sub> = 0,3; RMN <sup>1</sup>H (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,65 (s, 2H), 7,16 (s, 2H), 2,52 (d, 2H, J= 13,5Hz), 2,28 (d, 2H, J= 13,5Hz), 1,48 (s, 6H), 1,40 (s, 6H). RMN <sup>13</sup>C (100MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 158,3, 154,1, 129,5, 128,3, 115,9, 115,6, 115,4, 115,2, 58,2, 44,8, 31,2, 29,4.

25

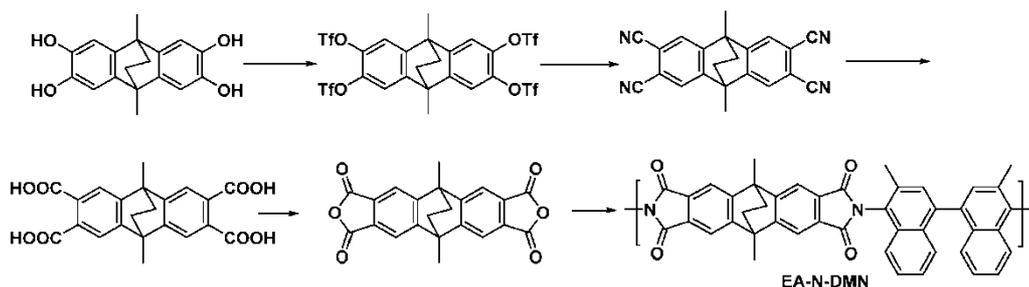
30

Síntesis del ácido 3,3'3',3',-tetrametilespirobisindano-5,5',6,6'-tetracarboxílico. (iii) 3,3'3',3',-tetrametilespirobisindano-5,5',6,6'-tetraciano (3,76 g, 10,0 mmoles) se dispersó en etanol (60 ml). Se le añadió gota a gota KOH (11,6 g, 200 mmoles) disuelto en agua (60 ml). El sistema de reacción se calentó entonces a reflujo durante 12 h. Se formó una disolución limpia y se enfrió a temperatura ambiente, la disolución se vertió en HCl frío (6N, 200 ml), se agitó a

temperatura ambiente durante 2 horas. Se eliminó la mayoría del etanol, y el precipitado se filtró y se lavó con HCl diluido (2N) durante 3 veces. Se obtuvo un sólido blanquecino (4,00 g, rendimiento: 88,1%) después de secar en el horno a 70°C durante 12 h. RMN <sup>1</sup>H (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 13,1 (s, 4H), 7,56 (s, 2H), 7,02 (s, 2H), 2,41 (d, 2H, J = 13,1Hz), 2,23 (d, 2H, J = 13,1Hz), 1,40 (s, 6H), 1,35 (s, 6H).

- 5 Síntesis del anhídrido 3,3',3',3'-tetrametilespirobisindano-5,5',6,6'-tetracarboxílico. (iv) El ácido 3,3',3',3'-tetrametilespirobisindano-5,5',6,6'-tetracarboxílico (1,00 g, 2,2 mmoles) se añadió al anhídrido acético (1,00 ml). El sistema se calentó hasta 120°C y se mantuvo durante 4 horas. Se formó un precipitado blanquecino. El sólido se recogió entonces por filtración y se lavó 3 veces con anhídrido acético frío. El polvo blanco se secó en un horno de vacío a 120°C hasta un peso constante. El polvo (700 mg, rendimiento: 69,2%) puede usarse directamente para reacciones de polimerización. RMN <sup>1</sup>H (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,70 (s, 2H), 7,20 (s, 2H), 2,54 (d, 2H, J = 13,5Hz), 2,30 (d, 2H, J = 13,5Hz), 1,49 (s, 6H), 1,41 (s, 6H). Anal. Calc. para C, 72,11; H, 4,84; Encontrado: 71,90; H, 4,80%.

### Ejemplo 2: Síntesis de dianhídrido no extendido basado en etanoantraceno



Esquema S2. Diseño y síntesis del dianhídrido basado en etanoantraceno y poliimidas microporosas

- 15 Síntesis de 9,10-dimetil-etanoantraceno-2,3,6,7-tetra-triflato. Se añadió 9,10-dimetil-etanoantraceno-2,3,6,7-tetraol (9,00 g, 30,2 mmoles) al disolvente mixto de diclorometano (260 ml) y trietilamina (40,0 ml, 337 mmoles). El sistema se enfrió en un baño de hielo durante media hora. A esto, se añadió gota a gota anhídrido trifluorometilsulfónico (59,0 ml, 349 mmoles) durante media hora. La disolución se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas antes de verterse en agua con hielo (300 ml). La fase orgánica se separó usando un embudo de separación y se lavó varias veces con HCl diluido (2N), y después, se secó con sulfato de magnesio anhidro. El disolvente se eliminó por evaporación giratoria, y el residuo se cargó en una columna, se obtuvo un polvo blanquecino (13,0 g, rendimiento: 52,1%) después de la cromatografía en columna. TLC: diclorometano/éter de aceite de gasolina = 1/2, R<sub>f</sub> = 0,6; RMN <sup>1</sup>H (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,40 (s, 4H), 2,03 (s, 6H), 1,77 (s, 4H).

- 25 Síntesis de etanoantraceno-2,3,6,7-tetraciano. 9,10-dimetil-etanoantraceno-2,3,6,7-tetra-trifluorometilsulfonato (14,5 g, 17,6 mmoles), Zn(CN)<sub>2</sub> (1,50 g, 12,8 mmoles), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (800 mg, 0,76 mmoles) y DPPF (1,60 g, 2,89 mmoles) se añadió a DMF anhidro (80 ml), que se desgasificó mediante una bomba de vacío y se rellenó con N<sub>2</sub> tres veces. La disolución se calentó después a 100°C y se mantuvo durante otra media hora. Se añadieron tres porciones de Zn(CN)<sub>2</sub> (1,50 g, 1,50 g, 1,50 g) al sistema de reacción en otra hora. Después de eso, la disolución se mantuvo a 100°C durante 1 hora, y luego se vertió en metanol (200 ml). Se formó una gran cantidad de sólido amarillo, se filtró y se cargó en una columna, se obtuvo un producto blanquecino (5,10 g, rendimiento: 86,8%) después de la separación de la columna. TLC: diclorometano, R<sub>f</sub> = 0,3; RMN <sup>1</sup>H (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 8,15 (s, 4H), 2,05 (s, 6H), 1,66 (s, 4H).

- 35 Síntesis de ácido 9,10-dimetiletanoantraceno-2,3,6,7-tetracarboxílico. El intermedio de tetraciano (v) (1,78 g, 5,33 mmoles) se dispersó en etanol (30 ml). Se le añadió gota a gota KOH (6,18 g, 107 mmoles) disuelto en agua (30 ml). El sistema de reacción se calentó entonces a reflujo durante 12 h. Se formó una disolución limpia y se enfrió a temperatura ambiente, la disolución se vertió en HCl frío (6N, 100 ml), se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. Se eliminó la mayoría del etanol, y el precipitado se filtró y se lavó con HCl diluido (2N) durante 3 veces. Se obtuvo un sólido blanquecino (1,30 g, rendimiento: 62,8%) después de secar en el horno a 70°C durante 12 h. RMN <sup>1</sup>H (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 13,1 (s, 4H), 7,61 (s, 4H), 2,01 (s, 6H), 1,65 (s, 4H).

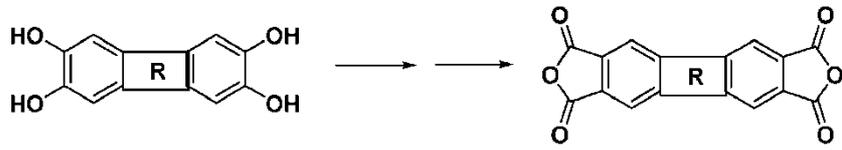
- 40 Síntesis de anhídrido 9,10-dimetiletanoantraceno-2,3,6,7-tetracarboxílico. Se añadió ácido 9,10-dimetiletanoantraceno-2,3,6,7-tetracarboxílico (400 mg, 0,97 mmoles) al anhídrido acético (1,00 ml). El sistema se calentó hasta 120°C y se mantuvo durante 4 horas. Se formó un precipitado blanquecino. El sólido se recogió entonces por filtración y se lavó 3 veces con anhídrido acético frío. El polvo blanco se secó en un horno de vacío a 120°C hasta un peso constante. El polvo (300 mg, rendimiento: 80,2%) puede usarse directamente para reacciones de polimerización. RMN <sup>1</sup>H (500MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,97 (s, 4H), 2,19 (s, 6H), 1,80 (s, 4H). RMN <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 162,8, 153,7, 129,9, 118,3, 44,3, 34,3, 18,5; HRMS para [C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>]<sup>+</sup>: Calc. para: 375,0863; Encontrado: 375,0863; Anal. Calc. para C, 70,59; H, 3,77. Encontrado: C, 70,20; H, 3,56.

## ES 2 776 242 T3

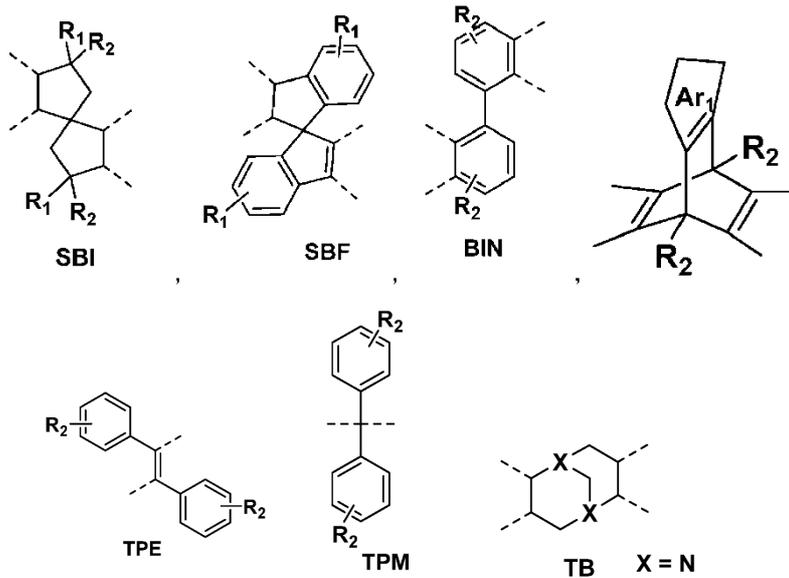
Síntesis de EA-N-DMN. Se añadieron EA-N-DA (196,6 mg, 0,526 mmoles) y 3,3-dimetilnaftidina (164,2 mg, 0,526 mmoles) a *m*-cresol (1,9 ml). El sistema se calentó a 60°C y se mantuvo durante 1 hora para formar una disolución viscosa. Se añadió 1 gota de isoquinolina, y la disolución se calentó después a 180°C y se mantuvo durante 3 horas. Finalmente, se formó una disolución de alta viscosidad y se precipitó en metanol (100 ml). El *m*-cresol restante se eliminó mediante un extractor Soxhlet usando metanol. El polímero se redisolvió en cloroformo y se precipitó en metanol dos veces. Se obtuvo un polvo blanquecino (340 mg, rendimiento: 94,5%) después de secar en horno de vacío durante 24 horas a 120°C. RMN <sup>1</sup>H (500MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,10 (s, 4H), 7,26-7,65 (m, 10H), 2,30-2,45 (m, 12H), 2,04 (s, 4H), FT-IR (película de polímero, ν, cm<sup>-1</sup>): 3055 (m, str C-H), 1780, 1714 (s, str, imida), 1600, 1452 (m, str, Ph), 1311, 1286 (s, str, C-N), 747 (s, astr, imida); Anal. Calc. para: C, 80,96; H, 4,94; N, 4,29. Encontrado: C, 78,08; H, 4,60; N, 3,80; Peso molecular (GPC en cloroformo) M<sub>n</sub> = 13 × 10<sup>4</sup>; PDI = 2,1. T<sub>d</sub> = 300°C; S<sub>BET</sub> = 720 m<sup>2</sup>/g. (Lit. 600 m<sup>2</sup>/g)

REIVINDICACIONES

1. Un método para obtener un dianhídrido, que comprende:



en el que R se selecciona de las siguientes estructuras:

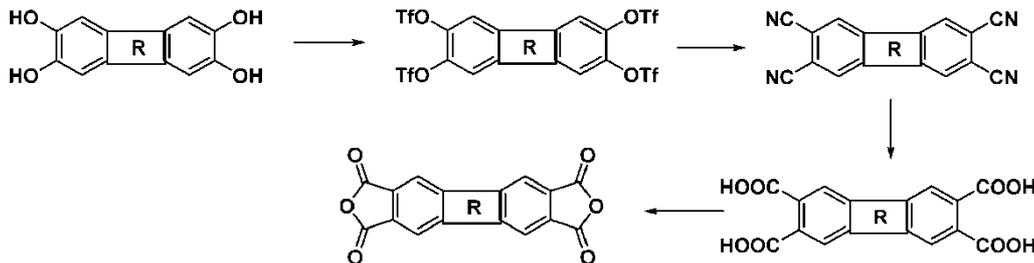


5

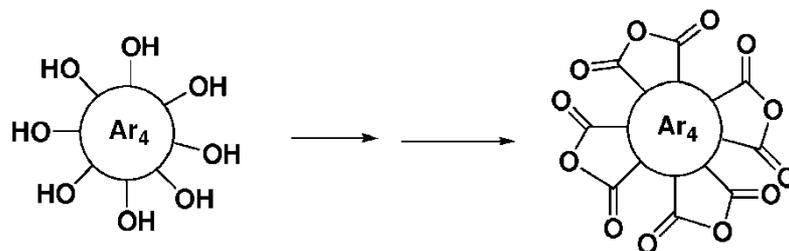
en las que cada R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: H, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, en las que cuando el enlace se dirige al centro de un anillo, esto indica que 1 a 4 de los grupos R están unidos opcionalmente al anillo, y cada grupo R se selecciona independientemente de los otros grupos R unidos al anillo, en las que Ar<sub>1</sub> se selecciona del grupo que consiste en: un grupo arilo y un grupo heteroarilo, en los que cada uno está sustituido o no sustituido.

10

2. El método de la reivindicación 1, en el que el método comprende:

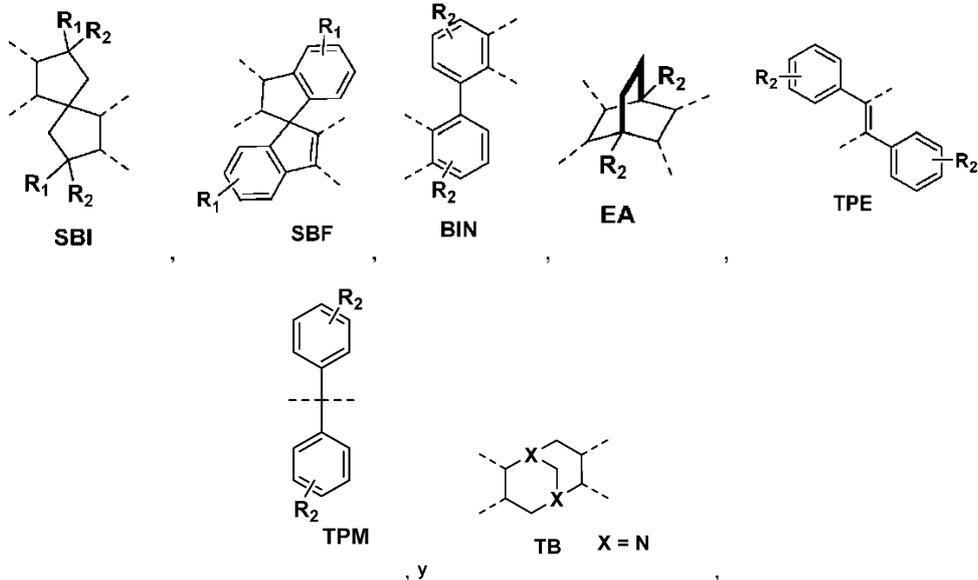


3. Un método para obtener un multi-anhídrido, que comprende:



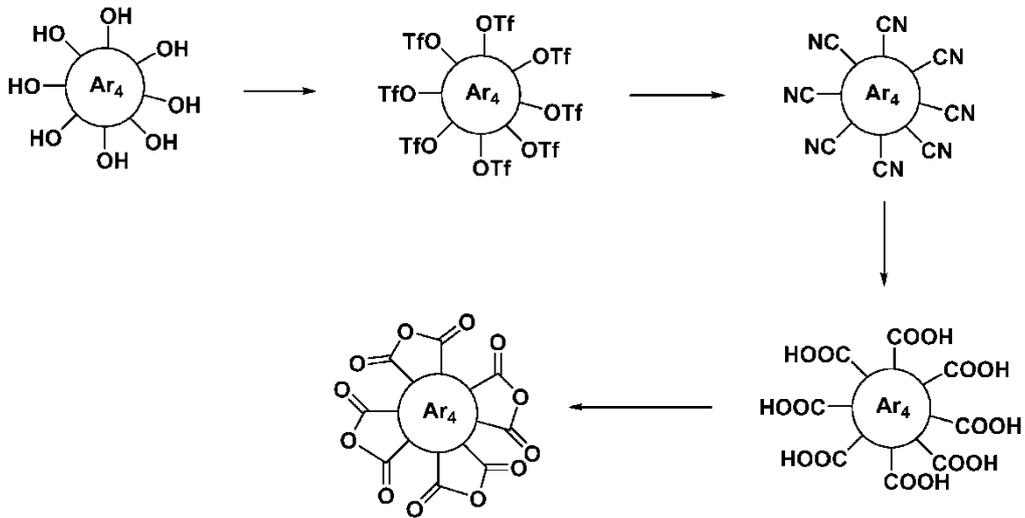
15

en el que Ar<sub>4</sub> se selecciona de las siguientes estructuras:



5 en las que cada R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: H, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, en las que cuando el enlace se dirige al centro de un anillo, esto indica que 1 a 4 de los grupos R están unidos opcionalmente al anillo, y cada grupo R se selecciona independientemente de los otros grupos R unidos al anillo.

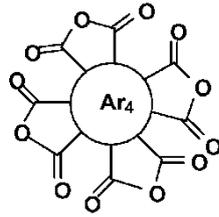
4. El método de la reivindicación 3, en el que el método incluye:



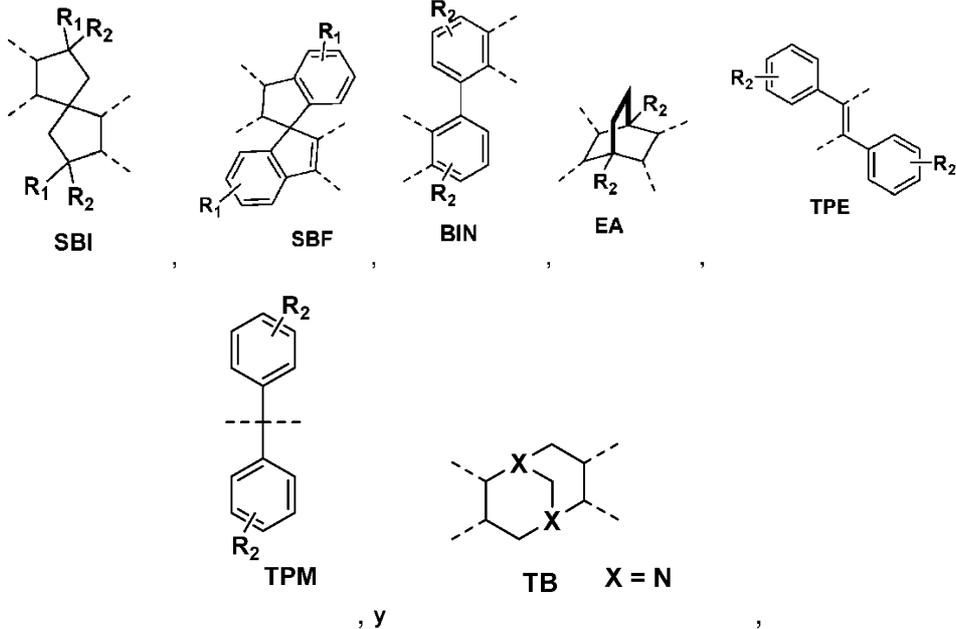
10 5. El método de la reivindicación 4, en el que la primera etapa comprende disolver los agentes reaccionantes bajo pH alcalino usando un disolvente, en el que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en diclorometano, cloroformo, tetrahidrofurano, dimetilformamida y dimetilacetamida.

15 6. El método de la reivindicación 4, en el que la segunda etapa comprende hacer reaccionar en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en cianuro de zinc, cloruro de paladio (II), acetato de paladio (II), y tris(dibencilidenacetona)dipaladio (0).

7. Un multi-anhídrido que comprende:

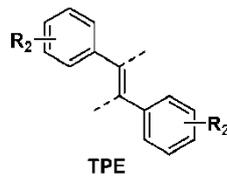


en el que Ar<sub>4</sub> se selecciona de las siguientes estructuras:



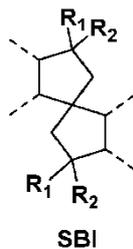
5 en las que cada R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: H, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, en las que cuando el enlace se dirige al centro de un anillo, esto indica que 1 a 4 de los grupos R están unidos opcionalmente al anillo, y cada grupo R se selecciona independientemente de los otros grupos R unidos al anillo.

8. El multi-anhídrido de la reivindicación 7, en el que Ar<sub>4</sub> es

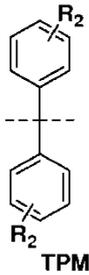


10

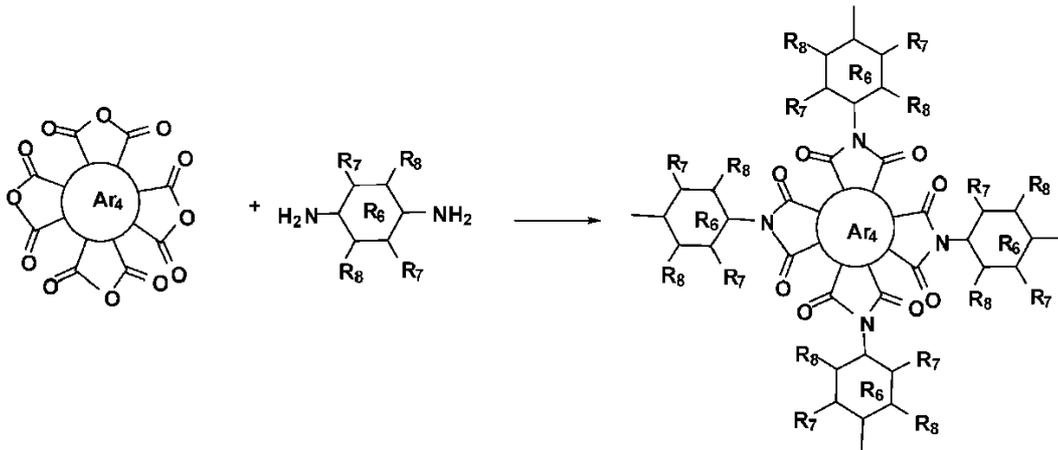
9. El multi-anhídrido de la reivindicación 7, en el que Ar<sub>4</sub> es



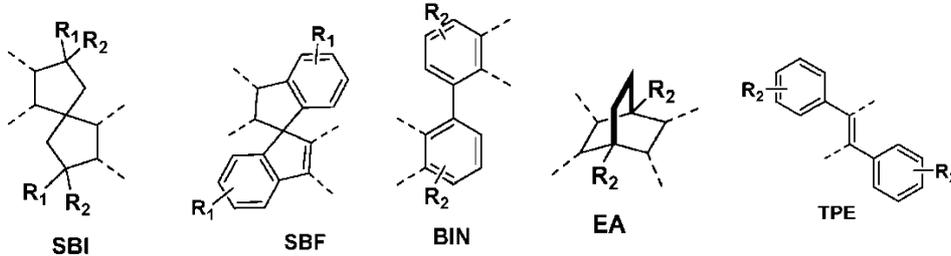
10. El multi-anhídrido de la reivindicación 7, en el que Ar<sub>4</sub> es



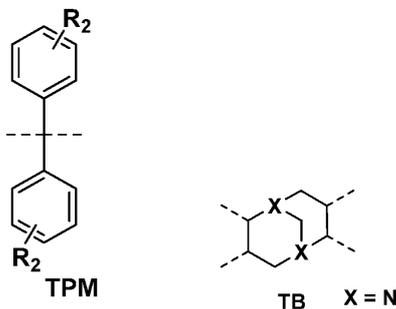
11. Un método para obtener una poliimida, que comprende:



en la que Ar<sub>4</sub> se selecciona de las siguientes estructuras:



5

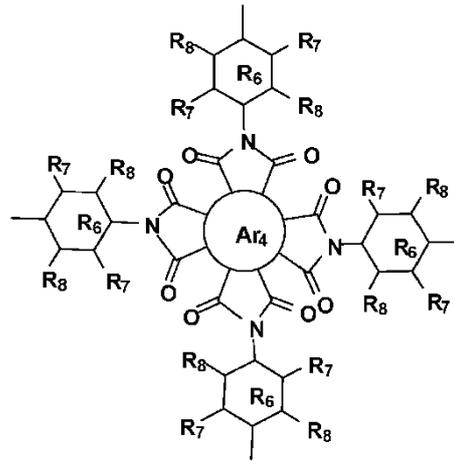


, y

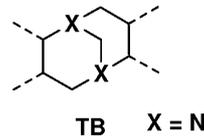
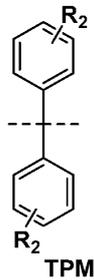
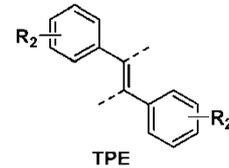
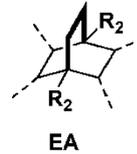
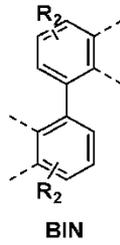
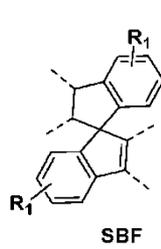
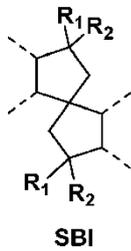
en las que cada R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: H, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, en las que cuando el enlace se dirige al centro de un anillo, esto indica que 1 a 4 de los grupos R están unidos opcionalmente al anillo, y cada grupo R se selecciona independientemente de los otros grupos R unidos al anillo, en la que R<sub>6</sub> es H, un grupo aromático sustituido o no sustituido o un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; en la que R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> son cada uno independientemente H, un grupo aromático sustituido o no sustituido o un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, un grupo hidroxilo, un grupo sulfónico, y un grupo tiol.

10

12. Una composición que comprende una poliimida que tiene la siguiente estructura:

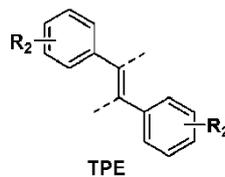


en la que  $Ar_4$  se selecciona de las siguientes estructuras:

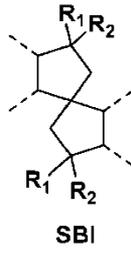


- 5 en las que cada  $R_1$  y  $R_2$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: H, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, en las que cuando el enlace se dirige al centro de un anillo, esto indica que 1 a 4 de los grupos R están unidos opcionalmente al anillo, y cada grupo R se selecciona independientemente de los otros grupos R unidos al anillo, en la que  $R_6$  es H, un grupo aromático sustituido o no sustituido o un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido;
- 10 aromático sustituido o no sustituido o un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, un grupo hidroxilo, un grupo sulfónico, y un grupo tiol.

13. La composición de la reivindicación 12, en la que  $Ar_4$  es



14. La composición de la reivindicación 12, en la que  $Ar_4$  es



15. La composición de la reivindicación 12, en la que Ar<sub>4</sub> es

