

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 777 276**

51 Int. Cl.:

B01D 71/62 (2006.01)

C08G 73/18 (2006.01)

C08G 73/22 (2006.01)

C08G 75/32 (2006.01)

B01D 71/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2015** **E 15153089 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020** **EP 3050614**

54 Título: **Método de producción de un PBX transpuesto térmicamente, PBX transpuesto térmicamente y membrana**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.08.2020

73 Titular/es:

**HELMHOLTZ-ZENTRUM GEESTHACHT
ZENTRUM FÜR MATERIAL- UND
KÜSTENFORSCHUNG GMBH (100.0%)
Max-Planck-Strasse 1
21502 Geesthacht , DE**

72 Inventor/es:

**TENA, ALBERTO;
RANGOU, SOFIA y
SHISHATSKIY, SERGEY**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 777 276 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

Método de producción de un PBX transpuesto térmicamente, PBX transpuesto térmicamente y membrana

5 La presente invención se refiere a un método para producir un polibenzoxazol, polibencimidazol o polibenzotiazol transpuesto térmicamente (denominados colectivamente "PBX TR"), PBX transpuesto térmicamente y membranas que comprenden el mismo.

10 La presente invención describe una mejora de una clase de polímeros producidos por transposición térmica. La funcionalización química que sustenta el polímero es una poliimida o poliamida aromática orto-funcional con propiedades de separación gas/gas, líquido/gas o líquido/líquido similares o superiores al polímero precursor. Estos polímeros se atribuyen a una nueva clase de materiales conocidos como polímeros transpuestos térmicamente (TR), que tienen estructuras de polibenzoxazol (PBO), polibencimidazol (PBI) o polibenzotiazol (PBT). En la presente solicitud, PBO, PBI y PBT se denominan sumariamente "PBX".

15 Aunque se han realizado numerosas investigaciones en el campo de la separación con membranas y polímeros, solo ha habido avances incrementales en las membranas de separación de gases. El aumento de la selectividad de un gas sobre otro se obtiene generalmente a costa de una disminución simultánea de la permeabilidad y viceversa. Muchos polímeros que exhibieron combinaciones atractivas de permeabilidad y selectividad en mediciones de un solo gas no lograron mostrar propiedades similares cuando se ensayaron en mezclas de gases debido a fenómenos tales como plastificación, que puede reducir drásticamente la selectividad a medida que aumenta la concentración de gas disuelto en el polímero, típicamente con el aumento de presión de alimentación.

25 Los materiales microporosos están a la vanguardia de la investigación debido a su posible aplicación en almacenamiento de gas, separación, catálisis, conversión y generación de energía, y aplicaciones microfluídicas, etc. En la mayoría de los casos tales materiales microporosos son inorgánicos (por ejemplo, sílice, alúmina y zeolitas). Recientemente, se han realizado avances en el campo de los marcos coordinados, tales como los marcos metal-orgánicos (MOF), marcos covalentes-orgánicos (COF), estructuras aromáticas porosas (PAF), y polímeros microporosos conjugados (CMP). La característica común de estos materiales es su estructura microporosa así como sus altas áreas superficiales internas. Se puede encontrar una descripción general de dichos materiales en D. F. Sanders *et al.*, "Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review", *Polymer* 54 (2013) 4729 - 4761.

35 Los polímeros se consideran generalmente materiales orgánicos no porosos. La microporosidad interna puede resultar de movilidad de cadena y empaquetamiento sustancial de cadena de enlaces covalentes. Últimamente, varios trabajos se han dirigido a polímeros de alto volumen libre conocidos como polímeros orgánicos microporosos o nanoporosos, por ejemplo, R. Dawson *et al.*, "Nanoporous organic polymer networks", *Progress in Polymer Science* 37 (2012) 530 - 563.

40 Los polímeros convencionales tienen estructuras bien empaquetadas. Los polímeros vítreos están compuestos por estructuras altamente distorsionadas, por ejemplo, polímeros con microporosidad intrínseca (PIM), como, por ejemplo, los descritos en M.M. Khan *et al.*, "Cross-linking of Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM-1) via nitrene reaction and its effect on gas transport property", *European Polymer Journal* 49 (2013) 4157 - 4166.

45 H.B. Park *et al.* desvelaron por primera vez en "Polymers with Cavities Tuned for Fast Selective Transport of Small Molecules and Ions", *Science* 318 (2007) 254 - 258 un método para producir polímeros transpuestos térmicamente (TR) que presentan elementos de volumen libre de 0,4-0,9 nm en la matriz polimérica. Debido a fácil síntesis y fabricación, estos polímeros altamente permeables son candidatos prometedores para procesos de separación industrial a gran escala, por ejemplo, para captura y almacenamiento de dióxido de carbono (CCS), generación industrial de nitrógeno, producción de amoníaco, proceso de refinería y endulzamiento de gas natural, que tienen el potencial de minimizar la complejidad de proceso y reducir el consumo de energía. Estos materiales exhiben alto contenido de permeabilidad de CO₂, buena permselectividad de CO₂/CH₄ y excelente resistencia a plastificación inducida por CO₂. Por ejemplo, para el polímero TRO-1 fluorado (TRO = "oxazol transpuesto térmicamente") de esta divulgación se informó una permeabilidad al CO₂ cercana a 2000 Barrer (o 1,5·10⁻¹⁴ m²/s Pa) y una selectividad de CO₂/CH₄ de 40, sin evidencia de plastificación hasta 15 bar.

60 Los polímeros transpuestos térmicamente (TR) se forman generalmente a partir de poliimididas o poliamidas precursoras con un vacío de grupo aromático funcional orto. Durante la transposición el grupo funcional orto de la poliimida se une químicamente a través de un resto O, N o S de un segundo grupo que se pierde mientras conduce al PBX deseado. Las propiedades de las poliimididas aromáticas están influenciadas por este vacío de grupo funcional orto.

65 Los polímeros TR que tienen las estructuras de polibenzoxazol (PBO) descritas en el artículo mencionado anteriormente de H.B. Park *et al.*, *Science*, 2007, se forman a través de transposición térmica molecular de precursor de poli(hidroxiimida) (PHI), es decir, poliimididas aromáticas que contienen grupos hidroxilo (o grupos -SH- o -NH-) en posición orto al anillo de imida, como se muestra en la Figura 1 y la Figura 2. Al calentar a altas temperaturas,

típicamente superiores a 350 °C en atmósfera inerte (tal como N₂ o Ar), los anillos aromáticos se transponen térmicamente a PBO con pérdida cuantitativa de dióxido de carbono. El rendimiento de la membrana resultante del proceso TR mejora notablemente, siguiendo de la insolubilidad inevitable de estas estructuras de PBO. Partir de una poli(hidroxiimida) soluble y continuar con el tratamiento térmico ha hecho posible el procesamiento industrial tal como producción de membranas planas o hilado de fibras huecas. El procedimiento es similar en el caso de polibenzotiazoles (PBT) y polibencimidazoles (PBI), como se puede ver en la Figura 1, donde los dos átomos de O con doble enlace del grupo imida se pierden durante la transposición junto con átomos de carbono como CO₂, mientras que X (=O, S, N) está integrado en el heterociclo.

En S.H. Ran *et al.*, "Thermally Rearranged (TR) Polybenzoxazole: Effects of Diverse Imidization Routes on Physical Properties and Gas Transport Behaviors", *Macromolecules* 43 (2010) 7657 - 7667, se demostró que la distorsión de la cadena de poliimida en un polímero de varilla rígida durante la transposición estructural en estado sólido conduce a la formación de microcavidades en el intervalo de 0,3-0,4 nm y 0,7-0,9 nm, donde los tamaños más pequeños podrían ser beneficiosos para transporte selectivo de diferentes moléculas y los más grandes para difusión de gases. La microporosidad en términos de tamaño y distribución de los polímeros TR es propensa a controlarse por las condiciones de fabricación en términos de tiempo de tratamiento y temperatura, en contraste con materiales microporosos de uso común.

La combinación de polímero TR de alta selectividad y alta permeabilidad excepcionales dentro de los elementos de volumen libre interconectados permite escapar de las compensaciones hasta ahora limitantes entre selectividad y permeabilidad, por ejemplo para O₂/N₂, CO₂/N₂ o CO₂/CH₄, así como para separaciones gas/líquido o líquido/líquido.

Por ejemplo, la purificación de gas natural es una de las mayores aplicaciones de separación de gas del mundo. Cada año se producen casi 100 billones de pies cuadrados (pies cúbicos estándar), o aproximadamente 2,83 billones de metros cúbicos estándar de gas natural en todo el mundo, y aproximadamente 17% requiere tratamiento para CO₂. Aunque las membranas constituyen menos de 5% del mercado, mejorar la permeabilidad, selectividad y resistencia química de la membrana pueden aumentar considerablemente esta cuota de mercado.

A pesar del hecho de que ha habido varios intentos de mejorar las propiedades utilizando diferentes estructuras o estudiando el efecto de la ruta de síntesis en las propiedades como, por ejemplo, en S.H. Ran *et al.*, "Thermally Rearranged (TR) Polybenzoxazole: Effects of Diverse Imidization Routes on Physical Properties and Gas Transport Behaviors", *Macromolecules*, 43 (2010) 7657 - 7667, la principal desventaja de este tipo de polímeros es la alta temperatura necesaria para lograr esta transposición, en concreto generalmente > 400 °C.

La temperatura de conversión o transposición térmica (T_{TR}) influye mucho en las propiedades del polímero y la membrana y es uno de los factores cruciales para diseñar un proceso de tratamiento térmico rentable para membranas de polímero TR. Se ha descrito ampliamente que el comportamiento térmico de la polihidroxiimida por análisis termogravimétrico (TGA) muestra dos pérdidas de peso distintas. La primera y ancha aparece en el intervalo de 300-500 °C correspondiente a desprendimiento de CO₂ en la transposición a PBO. La segunda se debe a la descomposición de la cadena principal del polímero a alrededor de 500-600 °C. Además, el análisis termogravimétrico junto con la espectroscopía de masas (TGA-MS) proporcionaron evidencias del desprendimiento de CO₂ por detección de un peso en masa de 44.

Refinando esto, Calle *et al.*, "The relationship between the chemical structure and thermal conversion temperatures of thermally rearranged (TR) polymers", *Polymer* 53 (2012) 2783 - 2791, definió tres temperaturas con cambios significativos en la primera pendiente en la curva de TGA para determinar T_{TR}. Se definieron tres puntos diferentes (T_{TR1}, T_{TR2} y T_{TR3}), concretamente, T_{TR1} como la temperatura inicial de pérdida de peso que define la temperatura a la que las cadenas de polímero comenzaron el proceso de ciclación, T_{TR2} como la temperatura en el punto máximo de pérdida de peso o la cantidad máxima de desprendimiento de CO₂ y T_{TR3} como la temperatura final, el final de la pérdida de peso, que marca la finalización del proceso de transposición.

En general, la forma más eficaz y rápida de llevar a cabo la ciclación completa es por tratamiento térmico a temperaturas superiores a T_{TR2}. La temperatura utilizada para la transposición es influyente, dado que se mostró un aumento exponencial en la tasa de conversión con la temperatura de tratamiento, encontrándose el aumento máximo para T ≥ T_{TR2}.

La mayoría de los esfuerzos de investigación y algunos estudios fundamentales anteriores mostraron que la conversión de imida a benzoxazol requiere tratamientos a altas temperaturas para producir PBO con buenas propiedades. Sin embargo, la degradación térmica puede superponerse con el proceso TR después, especialmente para largos tiempos de tratamiento, resultando en malas propiedades mecánicas de las membranas TR.

Se han informado procedimientos que describen intentos de reducir esta temperatura de transposición, por ejemplo, en R. Guo *et al.*, "Synthesis and characterization of Thermally Rearranged (TR) polymers: influence of ortho-positioned functional groups of polyimide precursors on TR process and gas transport properties", *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 262 - 272. Se han informado intentos de usar monómeros más flexibles y, posteriormente, poliimidadas más flexibles con una temperatura de transición vítrea (T_g) menor que conducen a una

reducción de la temperatura de transposición requerida para una conversión total de PBO de 100 °C (de 450 °C a 350 °C). Por otra parte, la flexibilidad de estas membranas conduce a un efecto muy perjudicial en las propiedades de separación final del polímero.

- 5 Las estructuras de PBX podrían obtenerse también de derivados de poliamida, por ejemplo, polihidroxiamidas (PHA) para la producción de PBO. Se observó para las estructuras derivadas de PHA que la temperatura necesaria para la transposición térmica para transformarse al PBO correspondiente es menor que para el correspondiente derivado de PHI. Esto se deba posiblemente a la mayor flexibilidad en torno al enlace amida aromática de los grupos hidroxilo en PHA en comparación con la amina terciaria en PHI, así, PHA pueden transponerse térmicamente a temperaturas habitualmente 100 °C más bajas que PHI. A pesar de esto, existe un cierto efecto perjudicial en las propiedades de separación en comparación con las derivadas de PHI.

En el documento EP 2 345 685 A2 se desvela una descripción general del método descrito anteriormente para obtener PBO TR.

- 15 Se desvela otro polímero de benzoxazol en Gang Yang *et al.*, "A New Synthetic Route to Benzoxazole Polymer via Tandem Claisen Rearrangement", *Macromolecules* 2001, 34, 6545-6547. El proceso implica una conversión térmica de una poliamida precursora que contiene restos isobutenil bis(aril éter) en la cadena principal del polímero. Durante la conversión térmica. La transposición de Claisen en tándem dio grupos hidroxilo orto a los grupos amida. La ciclación intramolecular secuencial, con pérdida de agua, condujo al polímero de benzoxazol aromático resultante con grupos alilo en la cadena principal.

- 20 El documento US 2013/0237619 A1 desvela un método para modificar y reticular polibencimidazoles. El método incluye añadir un bromuro de alilo a una solución de polímero con un polibencimidazol, que se une a un átomo de nitrógeno de la estructura heteroaromática durante un calentamiento suave, proporcionando sitios de reticulación.

- El objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir un PBX transpuesto térmicamente y el PBX transpuesto térmicamente, así como membranas hechas del PBX transpuesto térmicamente que mejoran adicionalmente en propiedades de separación así como en permeabilidad, en particular cuando se usa para separación de gases.

Este objeto se resuelve mediante un método para producir un polibenzoxazol, polibencimidazol o polibenzotiazol transpuesto térmicamente, que incluye las siguientes etapas de método:

- 35 - preparar una poliimida o poliamida aromática como polímero precursor en una solución, en donde en cada unidad monomérica recurrente del polímero precursor se encuentra un anillo aromático adyacente al átomo de nitrógeno del grupo imida o grupo amida de la unidad monomérica, en donde el anillo aromático está funcionalizado con un grupo -XR en posición orto al átomo de nitrógeno, en donde X=O, N o S, y
- 40 - realizar un tratamiento térmico para llevar a cabo una transposición térmica que dé como resultado el polibenzoxazol, polibencimidazol o polibenzotiazol transpuesto térmicamente,

caracterizado por que R es un grupo alilo o un grupo basado en alilo, en donde la temperatura de procesamiento usada durante el tratamiento térmico para la transposición térmica está entre 0 °C y 350 °C.

- 45 Dentro del ámbito de la presente solicitud, un grupo basado en alilo es un grupo de tipo -CR₁R₂-CR₃=CR₄R₅, en donde R₁ a R₅ representan cada uno un átomo de hidrógeno o una estructura homo o heteroalifática o aromática, en particular con hasta 20 átomos. El grupo alilo -CH₂-CH=CH₂ representa el caso donde todos R₁ a R₅ representan un átomo de hidrógeno. El límite superior de 20 átomos C incluye, por ejemplo, hasta tres anillos aromáticos unidos al grupo alilo. Los heteroátomos pueden ser, por ejemplo, Si u otros átomos adecuados. Dentro del ámbito de la invención, la estructura homo o heteroalifática o aromática también puede abarcar átomos metálicos en un enlace covalente o complejo. El grupo basado en alilo también puede contener dos o más dobles enlaces entre átomos de carbono.

- 55 La presente invención se basa en la consideración de que mediante la adición de un grupo alilo o un grupo basado en alilo a la posición orto del anillo aromático a través de un átomo de O, N o S se logra un tipo diferente de transposición térmica que tiene lugar a temperaturas más bajas que las utilizadas en TR convencional. La funcionalización química inventiva de un polímero va seguida por una transposición térmica en forma de una transposición de Claisen. La funcionalización química que sustenta el polímero es una poliimida o poliamida ortofuncional, que en el caso de una poliimida se sintetiza por imidación química o térmica o incluso a partir del ácido poliámico precursor. Las propiedades de separación gas/gas, líquido/gas o líquido/líquido son similares o mejores que las del polímero precursor.

- 65 Una parte de la presente invención es la reducción de la temperatura necesaria para la transposición térmica del polímero de una polimida o poliamida *orto*-funcional a PBX sin reducción de las propiedades de permeabilidad. La reducción de temperatura mediante la funcionalización del grupo en posición orto o la funcionalización del anillo

aromático se puede lograr en el intervalo de 0 °C a 350 °C. Esta familia relativamente nueva de polímeros muestra propiedades críticas necesarias para aplicarse, por ejemplo, en purificación de gas natural: alta permeabilidad al CO₂ y selectividad de CO₂/CH₄, buena resistencia química y buena resistencia a altas presiones de alimentación de CO₂ que evitan que los polímeros se plastifiquen en presencia de CO₂. Debido a la reducción de temperatura, este tipo de polímeros también podría ser más atractivo para aplicaciones industriales, desde el punto de vista económico, así como por evitar cualquier degradación térmica.

Mediante el tratamiento inventivo, la transposición se logra a temperaturas mucho menores que antes. Usando técnicas auxiliares tales como conducción, convección o irradiación electromagnética, esta reorganización puede conseguirse en el intervalo de 0 °C a 350 °C. Esta temperatura depende de la cantidad de grupos disponibles para la funcionalización de la estructura del polímero, la estructura del propio polímero y el grado de funcionalización. Incluso unas pocas unidades funcionalizadas (0,1 % de los grupos -OH) pueden reducir la temperatura para obtener polibenzoxazol (PBO) de manera eficaz. Esto es similar también en el caso de polibenzotiazol (PBT) y polibencimidazol (PBI).

El proceso de funcionalización puede seguirse en el polímero de poliamida o poliamida sintetizado, o en los monómeros de diamina o dianhídrido correspondientes que conservan o mejoran las propiedades de los polímeros prístinos sin modificar. La funcionalización convierte cada uno de estos tipos de compuesto en candidatos para la aplicación en diferentes áreas de separación. Como esta funcionalización puede aplicarse a los monómeros y/o al polímero, el experto tiene el potencial de modificar el grado de funcionalización

A diferencia del proceso de transposición térmica previamente conocido, durante el que se pierde un segundo grupo que está unido químicamente a través de un resto de O, N o S en el grupo funcional orto de la poliimida mientras que conduce a la PBX deseada, el grupo alilo o grupo basado en alilo no se pierde durante la transposición de la invención, aunque cambia su posición en el anillo aromático.

En el documento EP 2 345 685 A2 se desvela una clase de polímeros precursores que puede usarse para la funcionalización y tratamiento según la presente invención. Todos los compuestos descritos en el mismo así como todas las combinaciones de componentes que constituyen ácidos poliámicos precursores o poliimidadas, pueden funcionalizarse y transponerse térmicamente a temperaturas más bajas según la presente invención.

El polímero de esta invención puede convertirse en una membrana para separación de gases. Sin embargo, películas o filamentos o fibras huecos que tienen una membrana de separación porosa, o sustrato, y un revestimiento en contacto con la membrana de separación porosa también están dentro del ámbito de la presente invención. Los polímeros de la presente invención pueden usarse para hacer una membrana de matriz mixta que incluye un polímero o entidades discretas pequeñas de tamizado molecular o partículas encapsuladas en el polímero en donde la membrana de matriz mixta contiene, por ejemplo, un óxido metálico. Una membrana de matriz mixta también puede usarse en forma de una película densa, tubo o fibra hueca.

Ventajosamente el polímero precursor es una poliimida sintetizada mediante una reacción entre un dianhídrido y una diamina, mediante una reacción entre un dianhídrido y un diisocianato o mediante la ruta éster-ácido con un pretratamiento de sililación, en particular usando imidación térmica en estado sólido, imidación térmica en solución o imidación química, en donde en particular se usa 3,3'-dihidroxi-4,4'-diaminobifenilo (HAB) como diamina y/o dianhídrido de 2,2'-bis-(3,4-dicarboxifenil)hexafluoropropano (6FDA) como dianhídrido.

Las rutas de imidación más comunes incluyen imidación térmica en estado sólido, térmica en solución y química, y estas rutas se han usado anteriormente para obtener estructuras de PBO, PBI o PBT. Otras rutas de síntesis y pretratamientos de monómero existentes incluyen la llamada ruta de éster-ácido y un pretratamiento de sililación usado para aumentar la nucleofilicidad de la diamina. Estas rutas, así como otras no descritas aquí, ofrecen métodos adicionales para ajustar las propiedades de los polímeros TR para aplicaciones de separación.

La funcionalización con un grupo alilo o un grupo basado en alilo se realiza ventajosamente en una unidad monomérica antes de la polimerización, durante la polimerización o en el polímero precursor.

Se introduce preferentemente un agente de funcionalización, en particular un haluro de alilo, en particular bromuro de alilo, y en particular está en, o se añade a, la solución un agente activante, en particular K₂CO₃. Otros agentes de funcionalización son igualmente aplicables, por ejemplo, haluros de alilo, tales como fluoruro de alilo, cloruro de alilo o yoduro de alilo. El agente activante se usa para retirar el átomo de hidrógeno del grupo -OH.

Ventajosamente, un derivado de poliamida aromática, en particular una polihidroxiamida, se usa como polímero precursor, que en particular se produce mediante una reacción de bisAPAF con cloruro de tereftaloilo. En este documento, bisAPAF representa 2,2-bis-(4-carboxifenil)hexafluoropropano.

El objeto subyacente a la presente invención también se resuelve mediante un polibenzoxazol, polibencimidazol o polibenzotiazol transpuesto térmicamente, que contiene un grupo alilo o un grupo basado en alilo en un anillo aromático del grupo benzoxazol heteroaromático, el grupo bencimidazol o el grupo benzotiazol, producido según el

método inventivo descrito anteriormente. Esto está en contraste con PBX TR producido previamente, en donde el grupo funcional en la posición orto se pierde durante la transposición térmica. El uso inventivo de la transposición de Claisen usa una ruta diferente de transposición en donde el grupo alilo o el grupo basado en alilo se conserva en el PBX. La PBX inventivo se produce ventajosamente según el método inventivo descrito anteriormente y comparte sus ventajas.

El objeto de la presente invención se resuelve además mediante una membrana polimérica que comprende un polibenzoxazol, polibencimidazol o polibenzotiazol transpuesto térmicamente de la invención como se describió previamente. La membrana preferentemente se moldea o hila a partir de la solución de la primera etapa de método del método inventivo como una membrana plana o una membrana de fibra hueca. La membrana es preferentemente una membrana de separación de gases, teniendo en particular microcavidades con tamaños de menos de 1 nm.

Los polímeros pueden transferirse a membranas compuestas. Las membranas compuestas están compuestas de diferentes capas de polímeros que tienen diferentes porosidades. En el caso según la presente invención, el polímero TR es la capa activa de separación. Como soporte para esta capa de separación pueden usarse diferentes membranas porosas, incluyendo en particular una capa de canaleta que impide el movimiento lateral. La estabilidad térmica de estas membranas puede variar y controlarse en función de la composición. Cuando el polímero se procesa como una capa delgada (grosor < 1 μm), la temperatura de transposición puede reducirse de 50 °C a 100 °C. Ya que, para lograr las propiedades deseadas, es necesario calentar el sistema por encima de la temperatura de transposición térmica, la capa de soporte es preferentemente resistente al calor, en particular en el intervalo entre 200 °C a 300 °C o más.

Otras características de la invención se harán evidentes a partir de la descripción de las realizaciones según la invención junto con las reivindicaciones y los dibujos incluidos. Las realizaciones según la invención pueden cumplir características individuales o una combinación de varias características.

La invención se describe a continuación, sin restringir la intención general de la invención, basándose en realizaciones ejemplares, en donde se hace referencia expresa a los dibujos con respecto a la divulgación de todos los detalles según la invención que no se explican con mayor detalle en el texto. Los dibujos muestran en:

- Figura 1 una representación esquemática de la producción de un PBX mediante transposición térmica, según la técnica anterior,
- Figura 2 una representación esquemática de una producción conocida de un polímero TR,
- Figura 3 diferentes rutas para obtener PBO TR convencional y funcionalizado,
- Figura 4 una representación esquemática de una ruta inventiva para la producción de un polímero TR,
- Figura 5 una representación esquemática de un posible proceso de transposición inventivo,
- Figura 6 diferentes rutas para obtener PBO TR convencional y funcionalizado a partir de PHA,
- Figuras 7a), b) Datos de TGA idealizados y medidos en PBO sin modificar y funcionalizado,
- Figura 8 Espectros de FTIR de diferentes PBO sin modificar y funcionalizados y
- Figuras 9a) - d) caracterización térmica de PBO sin modificar y funcionalizado,
- Figuras 10a) - d) Mediciones de TGA de varios PBO sin modificar y funcionalizados,
- Figura 11 síntesis de PBO derivada de 6FDA-BisAPAF,
- Figura 12 síntesis de PBO derivada de BTDA-BisAPAF y
- Figura 13 síntesis de PBO derivada de PMDA-BisAPAF.

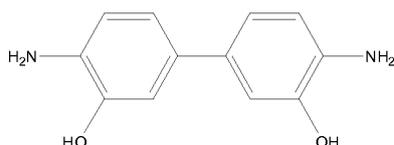
Figuras y ejemplos

Las Figuras 1 y 2 muestran la ruta conocida para obtener PBX a partir de poliimidas precursoras según H.B. Park *et al.*, Science, 2007, y se explicaron anteriormente. En la Figura 3, esta reacción conocida corresponde a la ruta A-A1, que llega al PBO TR sin modificar.

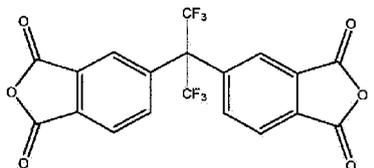
El experto comprenderá que pueden usarse múltiples rutas. Por ejemplo, son posibles varios métodos para preparar poliimidas, entre ellos la reacción entre un dianhídrido y una diamina y la reacción entre un dianhídrido y un diisocianato. La sustitución puede tener lugar en otras posiciones e incluso puede haber múltiples sustituciones.

En la Figura 3 se muestran cuatro procedimientos de síntesis ejemplares para obtener PBO TR funcionalizado mediante la invención, en concreto, según las rutas

- 5
 - a. PBO TR funcionalizado A-A1-B1,
 - b. PBO TR funcionalizado A-B-B1,
 - c. PBO TR funcionalizado A-B-B1-C1 y
 - d. PBO TR funcionalizado A-B-C-C1.
- 10 En cada caso en la realización ejemplar de la Figura 3, los monómeros de partida son 3,3'-dihidroxi-4,4'-diaminobifenilo (HAB)



- 15 y dianhídrido de 2,2'-bis-(3,4-dicarboxifenil)hexafluoropropano (6FDA)



- 20 Para obtener los polímeros funcionalizados, mostrados en la Figura 4, la reacción se realiza en los monómeros (rutas B y C en la Figura 4, igual que las rutas B a D en la Figura 3) o en el polímero (ruta A de la Figura 3, igual que la ruta A de la Figura 4).

La temperatura de transposición térmica para la producción de PBX puede reducirse incluso si ya ha tenido lugar la transposición de Claisen y el resto frente al grupo imida es -XH (X es O, N o S), como en el compuesto C1 de la Figura 3 o la ruta C de la Figura 4. Hay dos razones posibles para esto. La primera idea es que el oxígeno ya está activado (como O-) y entonces es fácil comenzar el proceso. La segunda posibilidad es que cuando la cadena alílica se mueve al anillo aromático, la flexibilidad de los polímeros cambia. Entonces es más flexible de modo que la temperatura de transición vítrea Tg del polímero es menor. En ese caso, el proceso de transposición térmica ocurre a temperaturas más bajas. De este modo la transposición se produce a temperaturas más bajas mientras se mantienen las propiedades de separación de los materiales, ya que la cadena principal del polímero no cambia o apenas cambia. Además, la cantidad de modificación necesaria es baja.

Como ejemplo, la reacción descrita en las Figuras 3 y 4 usa bromuro de alilo (AlilBr) como agente de funcionalización. Además, un agente activante, por ejemplo K₂CO₃, se añade y la temperatura se eleva a 60 °C. Después, se añade la cantidad correspondiente del derivado de alilo, y las reacciones se dejan completar durante 24 horas, dando como resultado un poli(ácido ámico) ortofuncionalizado. La imidación química o térmica conduce a una poliimida ortofuncionalizada que luego se transpone térmicamente a PBO.

Las etapas de la transposición de Claisen del grupo alilo en el caso de una unidad monomérica de poliimida aromática funcionalizada según la presente invención se muestran en la Figura 5. Al principio, el oxígeno y el grupo alilo forman un anillo abierto con el anillo de fenilo que es propenso al salto electrónico, proporcionando el átomo de oxígeno con una unión electrónica doble al anillo aromático, mientras que el grupo alilo está unido al siguiente átomo de carbono del anillo aromático. Las siguientes etapas completan la transposición en el curso de la cual se pierden los dos átomos de oxígeno del grupo imida y se forma un anillo heterocíclico de oxazol en el anillo aromático homocíclico. Aquí, el grupo alilo sirve como catalizador para la formación de la unidad de benzoxazol.

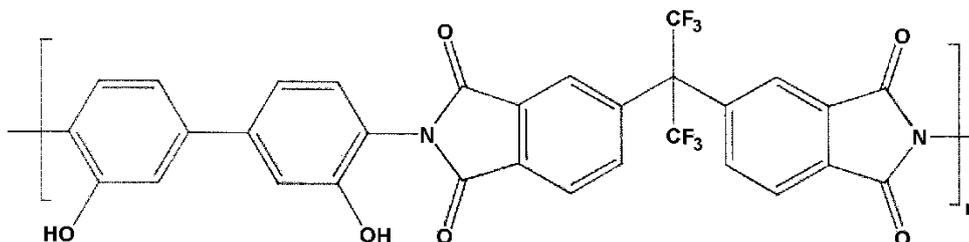
La Figura 6 muestra una ruta alternativa, a partir de monómeros de 2,2-bis(3-amino-4-hidroxifenil)-hexafluoropropano (bisA-PAF) y cloruro de tereftaloilo. En este caso, son los restos -OH de bisAPAF los que se funcionalizan con grupos alilo. La ciclodeshidratación térmica de la polihidroxiamida funcionalizada (PHA) conduce a la creación de PBO funcionalizado, con grupos alilo presentes en los anillos homocíclicos de las unidades de benzoxazol.

La Figura 7a) muestra una versión idealizada de una exploración de TGA (análisis termogravimétrico) de un

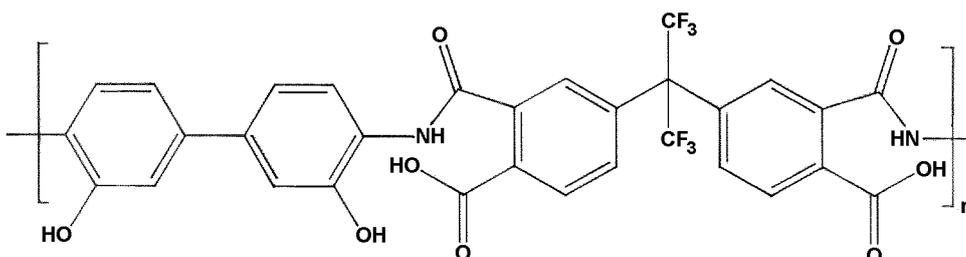
polímero que se transpone y degrada térmicamente en dos intervalos de temperatura diferentes. Esto se describe en la referencia mencionada anteriormente de Calle *et al.*, Polymer 53 (2012), donde se definen tres temperaturas con cambios significativos en la primera pendiente en la curva TGA. T_{TR1} es la temperatura inicial de la pérdida de peso que define la temperatura a la que las cadenas de polímeros comienzan el proceso de ciclación. T_{TR2} es la temperatura en el punto máximo de pérdida de peso o la cantidad máxima de desprendimiento de CO_2 y T_{TR3} es la temperatura final, el final de la pérdida de peso, que marca la finalización del proceso de transposición. La degradación comienza cuantitativamente a temperaturas aún más altas.

Ejemplo comparativo 1

A continuación se describe un ejemplo de este procedimiento. Una polihidroxiimida (PHI) de estructura general



se preparó mediante un precursor de ácido poliámico de estructura general



formado por reacción de los monómeros 3,3'-dihidroxi-4,4'-diamino-bifenilo (HAB) y dianhídrido de 2,2'-bis-(3,4-dicarboxifenil)hexafluoropropano (6FDA) mostrados anteriormente.

Se añadieron HAB y N-metil-2-pirrolidona (NMP) seca (15 % en peso) a un matraz de 3 bocas, secado a la llama y equipado con un agitador mecánico, purgado 2 veces, y un condensador. El HAB se disolvió en el disolvente NMP, y la solución resultante se enfrió a 0 °C. Luego se añadió una cantidad equimolar de un dianhídrido -6FDA representativo, y disolvente, dando una mezcla de 15 % (p/v). La mezcla se agitó y calentó gradualmente a temperatura ambiente, formando un poli(ácidoámico).

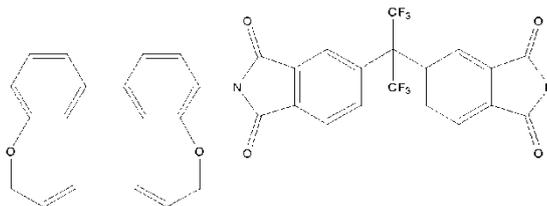
La ruta de imidación seguida en este caso fue imidación térmica en solución. Para lograr esto, se añadió un codisolvente a la solución de reacción (orto-xileno) y la temperatura de la solución se elevó a 180 °C durante 6 horas para completar la imidación. Una vez el polímero se imidó por completo, la poliimida precipitó en agua. El sólido se lavó tres veces en soluciones de metanol/agua, se recuperó al vacío, filtró, lavó con metanol y secó al vacío a 160 °C durante 24 horas.

El polímero prístino obtenido se denominó 6FDA-pHAB o 6FDA-HAB.

Ejemplo 1

En este ejemplo, se utilizó bromuro de alilo como agente de funcionalización. Las condiciones de reacción fueron similares a las del Ejemplo comparativo 1 en todos los casos. Una vez el monómero o polímero se disolvió en dimetilformamida (DMF), un agente activante, por ejemplo K_2CO_3 , se añadió y la temperatura se elevó a 60 °C. Luego, se añadió la cantidad correspondiente del derivado de alilo y las reacciones se dejaron completar durante 24 horas. El proceso fue seguido por cromatografía en capa fina (TLC).

Después de completarse la reacción, la solución de reacción se enfrió a temperatura ambiente y luego precipitó en agua. El sólido se lavó al menos 3 veces en soluciones de metanol/agua, se filtró al vacío, lavó con metanol y secó al vacío a 160 °C durante 24 horas. La nomenclatura usada aquí para el polímero precursor así obtenido es 6FDA-HAB-alilo, cuya estructura general de unidad monomérica es



Los ejemplos se prepararon siguiendo la ruta A de la Figura 4, en donde el polímero se funcionalizó como se explicó anteriormente. Después de la reacción de funcionalización, el polímero se disolvió en N,N-dimetilacetamida (DMAc) y se moldeó como una película para ensayo y diferentes fines de tratamiento térmico.

En una serie de experimentos, diferentes muestras de la película obtenida se calentaron hasta

- 160 °C para eliminar la parte principal de los disolventes de las membranas (6FDA-pHAB-alil-160C);
- 200 °C, 12 horas al vacío para activar la transposición de Claisen y comenzar la transposición en al menos algunos grupos en el polímero (6FDA-pHAB-alil-200C);
- 250 °C, 12 horas al vacío (6FDA-pHAB-alil-250C);
- 275 °C, 1 hora en un horno bajo flujo de argón (6FDA-pHAB-alil-275C);
- 300 °C, 1 hora en un horno bajo flujo de argón (6FDA-6FpDA-alil-300C);
- 325 °C, 0,5 horas en un horno bajo flujo de argón (6FDA-pHAB-alil-325C); y
- 350 °C, 5 minutos en un horno bajo flujo de argón (6FDA-pHAB-alil-350C).

Análisis del ensayo experimental del Ejemplo 1

Las muestras de la invención se analizaron de dos maneras diferentes. Se seleccionó un sistema bien conocido (6FDA-pHAB) y los resultados se compararon con los encontrados en referencias en la bibliografía, entre otros los publicados en D.F. Sanders *et al.*, "Gas permeability, diffusivity, and free volume of thermally rearranged polymers based on 3,3'-dihydroxy-4,4'-diaminobiphenyl (HAB) and 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA)", *Journal of Membrane Science* 409 (2012) 232 - 241, que representa al polímero prístino, es decir, sin modificar, usado en el Ejemplo 1 de la presente solicitud.

Primero, se caracterizó la estructura del polímero y el comportamiento físico. La caracterización estructural se realizó con técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN ¹H, RMN ¹³C) y espectroscopía (FT-IR). Por RMN se confirmó la formación de funcionalización en las muestras. Las estructuras con y sin funcionalización se compararon mediante FTIR, y fue posible determinar el grado de funcionalización de la misma manera que se describió en trabajos anteriores. La cantidad de conversión se determinó siguiendo los picos a 1255 cm⁻¹ (enlaces CF que son térmicamente estables y no cambian durante los tratamientos térmicos), 1778 cm⁻¹ (estiramiento C=O en imida I), 1720 cm⁻¹ (estiramiento asimétrico C=O, imida I) y 1380 cm⁻¹ (estiramiento C-N-C, imida II). Siguiendo una fórmula mencionada por el grupo del Profesor Freeman en el documento US 2012/0305484 A1, fue posible determinar la cantidad de conversión. Imida I e imida II son dos modos medios vibracionales diferentes en el grupo imida.

Las propiedades fisicoquímicas se estudiaron mediante experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico intensivo (TGA). Al analizar los resultados de DSC se determinó la temperatura de transición vítrea (Tg) de los polímeros tratados a diferentes temperaturas. Esta técnica no se consideró crucial para la determinación, pero se usó de forma complementaria.

Por TGA, se determinó la estabilidad térmica junto con el efecto de diferentes tratamientos térmicos, seguido de la determinación del grado de transposición para las muestras tratadas a diferentes temperaturas (160, 200, 250, 275, 300, 325 y 350 °C).

Se siguieron tres protocolos experimentales diferentes. El primero fue el análisis de la estabilidad térmica de las muestras. En este caso, se determinó la temperatura de transposición para los polímeros no modificados y funcionalizados. La diferencia entre el polímero prístino y las muestras funcionalizadas fue significativa. Para las muestras no modificadas, el proceso comienza a temperaturas de aproximadamente 350 °C, y el peso máximo perdido se puede encontrar a temperaturas de aproximadamente 450 °C, mientras que para las muestras funcionalizadas el proceso comienza a temperaturas de aproximadamente 200 °C y la pérdida de peso máxima fue de alrededor de 340 °C. En ambos casos, el PBO resultante comienza la degradación por encima de 500 °C.

El segundo fue el tratamiento isotérmico para diferentes temperaturas con el fin de comprender completamente el mecanismo que siguió la transposición y calcular el grado de conversión. El tiempo de tratamiento fue constante.

- 5 El último experimento fue el análisis de la estabilidad térmica de las muestras después de los tratamientos térmicos correspondientes. En este caso, fue posible determinar la cantidad de poliimida restante en los polímeros siguiendo la pérdida de peso.

- 10 La segunda forma de caracterizar las muestras fue analizando las propiedades de separación de las muestras. Los resultados obtenidos a diferentes temperaturas y para el grado de conversión a PBO se compararon con los de trabajos anteriores encontrados en la bibliografía.

Resultados para el Ejemplo 1

- 15 Se midieron FTIR y TGA para todas las muestras para determinar el grado de conversión de la poliimida aromática a PBO.

- 20 En la Figura 7b), se presentan las temperaturas de transposición para los polímeros sin modificar y funcionalizados. Para las muestras tratadas a 160 °C quedó algo de disolvente ya que el solvente (DMAc) tiene un punto de ebullición de 165 °C, causando la primera rodilla en la curva. Más allá de 200 °C efectivamente todo DMAc se había evaporado.

- 25 Las diferencias adicionales entre las muestras sin modificar y funcionalizadas son muy claras. Para la muestra sin modificar o prístina (6FDA-HAB), el proceso de reorganización comienza a 350 °C y la pérdida de peso máxima es a aproximadamente 450 °C, superpuesta con la degradación que comienza incluso por debajo de 500 °C. Para las muestras funcionalizadas (6FDA-HAB-alilo), la transposición comienza a poco más de 200 °C y termina a 340 °C. La pendiente más pronunciada se observa a aproximadamente 360 °C para el polímero funcionalizado y de 450 a 460 °C en el polímero prístino. La estabilidad térmica del PBO resultante se mantuvo similar en ambos casos; la temperatura de degradación principal puede encontrarse por encima de 500 °C en ambos casos.

- 30 La Figura 8 representa los espectros de FTIR para muestras tratadas a diferentes temperaturas. Fue posible determinar la cantidad de conversión siguiendo los picos a 1255 cm^{-1} para normalización (enlaces C-F que son térmicamente estables y no cambian durante los tratamientos térmicos), 1778 cm^{-1} (estiramiento C=O en imida I), 1720 cm^{-1} (estiramiento C=O asimétrico en imida I) y 1380 cm^{-1} (estiramiento C-N-C en imida II). Estas bandas disminuyen con la temperatura según la conversión progresiva de la imida a unidades de benzoxazol. Las bandas adicionales que se observan y marcan son otros modos vibratorios típicos que ocurren en el polímero que se fortalecen o desaparecen con la funcionalización progresiva.

- 40 A partir de estas mediciones fue posible determinar el grado de conversión (transposición) siguiendo una fórmula presentada en el documento US 2012/0305484 A1. Para esto, la pérdida de peso observada se compara con una pérdida de peso calculada teóricamente que representa una conversión de 100%. Además, todos los monómeros y polímeros son adecuados para la funcionalización de alilo según la presente invención, con la premisa de que R mencionado en la misma se reemplaza por un grupo alilo o un grupo basado en alilo.

- 45 Las Figuras 9a) a 9d) ilustran los resultados para los experimentos de TGA. Se realizaron diferentes protocolos experimentales para TGA. El primero fue el análisis de estabilidad térmica de las muestras, es decir, la masa residual de polímero se midió en función del tiempo a diversas temperaturas fijas (isotermas).

- 50 Un primer conjunto de mediciones de TGA se presenta en las Figuras 9a) y 9b) para el polímero prístino (Figura 9a) y el polímero funcionalizado (Figura 9b). Estas cifras muestran la pérdida de peso en función del tiempo a una temperatura específica. Estas isotermas se midieron a diferentes temperaturas para seguir el proceso de transposición y calcular el grado de conversión. Las isotermas se realizaron a diferentes temperaturas durante un período de tiempo constante de más de 13 horas (800 minutos).

- 55 Durante el proceso, se espera que el polímero prístino sufra una pérdida de 14,096 % de peso hasta completar una transposición completa, es decir, cambiar de poliimida a PBO. Se espera que el polímero funcionalizado pierda 13,246 % de peso. De esta manera, es posible estimar el porcentaje de transposición para cada tratamiento térmico por resta del porcentaje medido de pérdida de peso del peso inicial. También es posible identificar la finalización de la conversión cuando se alcanza 100% de conversión.

- 60 En las Figuras 9a) y 9b), el orden de las curvas es el mismo que en las incrustaciones. El primer paso en todas las curvas corresponde a la reimidación de los polímeros y la pérdida de peso es similar para todas las muestras (cerca de 4 %). El comienzo de las curvas muestra una pérdida de peso que se debe a otros factores, así que esto se tiene en cuenta añadiendo este porcentaje inicial de peso perdido (2-3 % debido a los disolventes) al total. En la Figura 65 9a), para el polímero prístino, y la Figura 9b), para el polímero funcionalizado, puede compararse la pérdida de peso de las muestras. Se observa, por ejemplo, que para la isoterma de 350 °C el polímero prístino tiene la misma pérdida

de peso que el polímero funcionalizado para 250 °C, indicando que el polímero funcionalizado se transpuso a temperaturas mucho más bajas. Esto es similar para las otras isoterms. El efecto es especialmente importante para las últimas temperaturas, 450 y 350 °C, respectivamente. En la isoterma de 450 °C del polímero prístino, se observa una rápida disminución de peso debido a la degradación en el polímero, mientras que para el polímero funcionalizado se logra la misma pérdida de peso a una temperatura menor y no se produce el proceso de degradación. Esta estabilidad en la isoterma de 350 °C del polímero funcionalizado después de menos de dos horas indica mayor estabilidad y menor cantidad de oxidación.

A partir de estas curvas, puede analizarse el grado de conversión de poliimida a polibenzoxazol. Es posible calcular el teórico y luego estimar el real. Se mostró que para el polímero funcionalizado, son necesarios 350 °C para la conversión completa mientras que para el polímero prístino 450 °C.

Los resultados de un segundo tipo de mediciones están presentes en las Figuras 9c) y 9d). Después de producir las isoterms de las Figuras 9a) y 9b), una caracterización termogravimétrica normal, concretamente mediciones de TGA con aumento de temperatura, se realizaron en las mismas muestras que se trataron isotérmicamente durante 12 horas a diferentes temperaturas. Los resultados se muestran para el polímero prístino en la Figura 9c) y para el polímero funcionalizado en la Figura 9d). En este documento, el orden de las curvas es inverso al de las incrustaciones, es decir, las temperaturas de isoterms más altas corresponden a las curvas más arriba. Las curvas que se denominan "sin tratamiento térmico" se sometieron al régimen de pretratamiento de 160 °C.

Las curvas TGA en las Figuras 9c) y 9d) varían de temperatura ambiente a 800 °C para muestras tratadas con diferentes protocolos de temperatura con diferentes extensiones de funcionalización. Como se puede deducir de la Figura 9d), las muestras funcionalizadas que se sometieron a un tratamiento previo con isoterma a temperaturas elevadas son estables hasta la temperatura de degradación. Otras que se pretrataron a 250 °C o 275 °C experimentan cierta transposición residual con pérdida de CO₂. En este caso, también fue posible determinar la cantidad de poliimida restante en los polímeros después de la pérdida de peso.

Las curvas de la Figura 9c) muestran que solo las muestras que se pretrataron al menos a 400 °C son térmicamente estables hasta la temperatura de degradación, mientras que las que se pretrataron a 350 °C o menos exhiben pérdida de masa debido a transposición por encima de 400 °C. Es claramente visible que las temperaturas de transposición difieren de la Figura 9c) (polímero prístino) a la Figura 9d) (polímero funcionalizado con alilo) entre 50 °C y 100 °C.

En una comparación entre la pérdida de peso teórica para la transposición térmica y la pérdida de peso que se encontró, puede estimarse el grado de conversión. En este contexto, la desviación de la primera parte de la isoterma en las Figuras 9a) y 9b) puede eliminarse. Se observa que no se encontró más pérdida de peso para la muestra funcionalizada tratada a 350 °C, ya que la conversión ya se había completado. Otro hallazgo importante es que, aunque la temperatura para la transposición es más baja, la estabilidad térmica es la misma. Después de la conversión, ambas muestras (prístinas y funcionalizadas) comienzan a degradarse a temperaturas superiores a 500 °C.

Comparando los resultados obtenidos con los resultados de la bibliografía existente, es posible observar que con la funcionalización de la invención se pueden obtener grados de conversión similares a temperaturas entre 100 °C y 200 °C inferiores. Por ejemplo, para la muestra funcionalizada tratada a 350 °C, el grado de conversión fue superior a 90%, mientras que para el polímero prístino con el mismo tratamiento térmico, la conversión fue de 11%. Solo se obtuvo un grado de conversión similar cuando el polímero prístino se trató térmicamente a 450 °C.

Incluso una pequeña cantidad de modificación con unidades funcionales puede resultar en la reducción de la temperatura de transposición. Este comportamiento indica que la transposición de Claisen que ocurre entre el alilo unido a -O en posición orto y el anillo aromático funciona catalíticamente para la transposición del sistema. Experimentos recientes eliminan la posibilidad de que la transposición ocurra a través de un mecanismo de reacción intermolecular y son consistentes con un proceso intramolecular denominado reacción [3,3]-electrocíclica. Este mecanismo produce una activación del oxígeno en posición orto, de modo que la transposición de poliimida a polibenzoxazol se produce a temperaturas más bajas.

Las temperaturas requeridas se ven afectadas por la estructura de los polímeros, disolvente y grado de funcionalización, entre otros factores. La formación de un doble enlace unido al anillo aromático después de la transposición de Claisen probablemente también favorezca el proceso. Este grupo funcional puede ser capaz de deslocalizar la carga alrededor del anillo aromático, posiblemente reduciendo así la temperatura de transposición.

El comportamiento se confirmó comprobando las propiedades de permeabilidad de las muestras funcionalizadas. La Tabla 1 muestra los resultados para la permeabilidad de las muestras. Es evidente observar que a temperaturas más bajas, las propiedades de separación son similares a las de las muestras de la bibliografía, por ejemplo, las publicadas en D.F. Sanders *et al.*, "Gas permeability, diffusivity, and free volume of thermally rearranged polymers based on 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl (HAB) and 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA)", *Journal of Membrane Science* 409 (2012) 232 - 241, que representan al polímero prístino, es

decir, sin modificar, usado en el primer ejemplo de la presente solicitud. De hecho, se descubrieron permeabilidades similares y selectividades más altas.

- 5 Los resultados de la referencia de D.F. Sanders para el polímero precursor PHI 6FDA-HAB se abrevian "FG" ("grupo de Freeman") en lo sucesivo, seguido de la temperatura de tratamiento utilizada para iniciar la transposición térmica. Los resultados para el polímero precursor funcionalizado de manera inventiva 6FDA-HAB-alilo se denominan "PHI modificada", seguido de la temperatura de pretratamiento.

Tabla 1

Muestra	Permeabilidad (Barrera)			Selectividad (adimensional)	
	H ₂	O ₂	CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
FG (300 °C)	11	0,64	2,9	6,4	48,3
FG (350 °C)	55	3,9	17	6,3	65,4
FG (400 °C)	115	13	58	4,8	38,7
FG (450 °C)	155	21	95	4,7	31,4
PHI modificada (200 °C)	47	3,48	15	7,0	48,9
PHI modificada (250 °C)	41	3,2	13,9	5,9	47,0
PHI modificada (350 °C)	130	18	83	5,6	35,8

- 10 Hay que tener en cuenta un efecto muy importante: esta reducción en las temperaturas de transposición produce al mismo tiempo muestras con propiedades maravillosas de separación y excelentes propiedades mecánicas. Este efecto podría observarse en las muestras y explicarse mediante TGA. Como se mostró, la transposición termina a una temperatura mucho menor que las temperaturas de degradación. De este modo, no se inicia el proceso de degradación y las muestras son estables, viviendo hasta su máxima capacidad.

- 15 El método inventivo para obtener la transposición a baja temperatura de la poliimida ortofuncional puede aplicarse a todas las estructuras precursoras de los polímeros de transposición térmica, entendiéndose por esto, todo tipo de estructura capaz de reorganizarse (tanto en sólido como en solución).

20 Ejemplos adicionales

- 25 Las Figuras 10a) a 10d) muestran mediciones de TGA para cuatro polibenzoxazoles prístinos y funcionalizados diferentes, de los que la versión funcionalizada en cada caso es un ejemplo según la presente invención.

- 30 La Figura 10a) muestra un barrido de temperatura de TGA para PBO prístino y funcionalizado derivado de 6FDA-HAB después del tratamiento térmico a 350 °C durante 12 horas, como se describió en el Ejemplo 1 anterior. Este precursor corresponde al compuesto precursor A1 en la Figura 3, mientras que PBO prístino corresponde al compuesto final A1 en la Figura 3 y PBO funcionalizado a "PBO TR modificado" derivado de B1 en la Figura 3.

- 35 Se puede observar una transposición térmica de bajo nivel en el PHI funcionalizado a una temperatura tan baja como aproximadamente 200 °C, aumentando el ritmo a temperaturas mayores. La transposición térmica termina ligeramente por encima de 400 °C. La degradación térmica no se establece hasta aproximadamente 500 °C. Los intervalos de temperatura de transposición térmica y degradación térmica no tienen superposición significativa en este caso.

- 40 Por el contrario, la curva para PHI prístino solo se dobla por encima de aproximadamente 430 °C, conectando directamente con la pendiente aún más pronunciada de la degradación térmica. Los intervalos de temperatura de transposición térmica y degradación térmica se superponen significativamente en este caso.

Ejemplo 2

- 45 La Figura 10b) muestra los resultados del barrido de temperatura de TGA para PHI precursora funcionalizada y prístina que se obtuvieron según el método descrito anteriormente en el Ejemplo 1 y el Ejemplo comparativo 1, pero con 2,2-Bis(3-amino-4-hidroxifenil)-hexafluoropropano (BisAPAF) en lugar de HAB. Todos los demás parámetros de reacción se mantuvieron iguales. El precursor de poli(hidroxiimida) se denomina 6FDA-BisAPAF.

- 50 La ruta de reacción se muestra en la Figura 11, que conduce a un PBO funcionalizado después de una funcionalización con AlilBr, y a un PBO prístino sin la etapa de funcionalización.

Los barridos de TGA de la PHI prístina y funcionalizada en la Figura 10b) muestran que la transposición térmica se establece gradualmente en el caso prístino, mientras que en el caso funcionalizado, la pendiente pronunciada hace que la función llegue a una meseta a aproximadamente 400 °C. No se observa tal meseta en el caso prístino.

- 5 Como en el caso del Ejemplo 1 en la Figura 10a), los intervalos de temperatura de transposición térmica y degradación térmica no tienen superposición significativa en el caso de 6FDA-BisAPAF funcionalizado, mientras que se superponen significativamente para el 6FDA-BisAPAF sin modificar.

Ejemplo 3

- 10 La Figura 10c) muestra los resultados del escaneo de temperatura de TGA para una PHI precursora funcionalizada y prístina que se obtuvieron según el método descrito anteriormente en los Ejemplos 1 y 2 y el Ejemplo comparativo 1. A diferencia del Ejemplo 2, el dianhídrido es dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílico (BTDA). Todos los demás parámetros de reacción se mantuvieron iguales. La poli(hidroxiimida) intermedia se denomina BTDA-BisAPAF.

La ruta de reacción se muestra en la Figura 12, que conduce a un PBO funcionalizado después de una funcionalización con AlilBr, y a un PBO prístino sin la etapa de funcionalización.

- 20 Los barridos de TGA de la PHI prístina y funcionalizada en la Figura 10c) muestran que la transposición térmica se establece antes (aproximadamente 260 °C) en el caso funcionalizado que en el caso prístino (aproximadamente 320 °C). Ambos casos desarrollan una pendiente poco pronunciada tipo meseta que conduce a la pendiente pronunciada de la degradación térmica. Sin embargo, los intervalos de temperatura de transposición térmica y degradación térmica tienen menos solapamiento en el caso de BTDA-BisAPAF funcionalizado que en el caso de BTDA-BisAPAF sin modificar.

Ejemplo 4

- 30 La Figura 10d) muestra los resultados de barrido de temperatura de TGA para una PHI prístina y funcionalizada que se obtuvieron según el método descrito anteriormente en los Ejemplos 1, 2 y 3 y el Ejemplo comparativo 1. A diferencia de los Ejemplos 2 y 3, el dianhídrido es dianhídrido piromelítico (PMDA). Todos los demás parámetros de reacción se mantuvieron iguales. La poli(hidroxiimida) intermedia se denomina PMDA-BisAPAF.

- 35 La ruta de reacción se muestra en la Figura 12, que conduce a un PBO funcionalizado después de una funcionalización con AlilBr, y a un PBO prístino sin la etapa de funcionalización.

- 40 Los barridos de TGA de la PHI prístina y funcionalizada en la Figura 10d) muestran que la transposición térmica se establece antes (aproximadamente 230 °C) en el caso funcionalizado que en el caso prístino (aproximadamente 330 °C). Ambos casos desarrollan una pendiente poco pronunciada tipo meseta que conduce a la pendiente pronunciada de la degradación térmica. Sin embargo, los intervalos de temperatura de transposición térmica y degradación térmica tienen una superposición mucho menor en el caso de PMDA-BisAPAF funcionalizado que en el caso de PMDA-BisAPAF sin modificar.

- 45 La comparación de los resultados del barrido de TGA mostrado en las Figuras 10a), 10b), 10c) y 10d) muestra que en cada caso, la pérdida de peso que indica la transposición térmica al PBO final se establece y concluye sustancialmente antes en el PBO funcionalizado que en el producto prístino. La Figura 10b) muestra la menor diferencia de temperatura observada, pero la pendiente de la curva de pérdida de peso en el caso funcionalizado es mucho más pronunciada que en la muestra prístina, indicando que la finalización de la transposición térmica todavía ocurre a temperaturas menores que en el caso sin modificar.

- 50 Esta pendiente de la curva podría ser una indicación de la rapidez con que tiene lugar la transposición térmica. Cuanto mayor es la pendiente, más rápido se realiza la transposición térmica.

- 55 Por tanto, en cada ejemplo según la presente invención, el barrido de TGA de PHI funcionalizada muestra una meseta mucho más pronunciada que en la PHI sin modificar correspondiente, indicando que hay una superposición mucho menor entre los intervalos de temperatura para la transposición térmica, por un lado, y la degradación térmica, por otro lado, mostrando un beneficio del método inventivo en una amplia diversidad de compuestos.

- 60 Todas las características nombradas, incluidas las tomadas solo de los dibujos, y las características individuales, que se desvelan en combinación con otras características, se consideran solas y en combinación como importantes para la invención. Las realizaciones según la invención pueden conseguirse mediante características individuales o una combinación de varias características. Las características que se combinan con la expresión "en particular" o "especialmente" deben tratarse como realizaciones preferentes.

REIVINDICACIONES

1. Método de producción de un polibenzoxazol, polibencimidazol o polibenzotiazol transpuesto térmicamente (PBX TR), que incluye las siguientes etapas de método:

- 5
- preparar una poliimida o poliamida aromática como polímero precursor en una solución, en donde en cada unidad monomérica recurrente del polímero precursor se encuentra un anillo aromático adyacente al átomo de nitrógeno del grupo imida o grupo amida de la unidad monomérica, en donde el anillo aromático está funcionalizado con un grupo -XR en *posición orto* al átomo de nitrógeno, en donde X=O, N o S, y
 - 10 - realizar un tratamiento térmico para llevar a cabo una transposición térmica que dé como resultado el polibenzoxazol, polibencimidazol o polibenzotiazol transpuesto térmicamente,

caracterizado por que R es un grupo alilo o un grupo basado en alilo, en donde la temperatura de procesamiento usada durante el tratamiento térmico para la transposición térmica está entre 0 °C y 350 °C.

15 2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el grupo basado en alilo es un grupo del tipo -CR₁R₂-CR₃=CR₄R₅, en donde R₁ a R₅ son cada uno un átomo de hidrógeno o una estructura homo o heteroalifática o aromática, en particular con hasta 20 átomos, en donde al menos uno de R₁ a R₅ es una estructura homo o heteroalifática o aromática.

20 3. Método según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** el polímero precursor es una poliimida sintetizada mediante una reacción entre un dianhídrido y una diamina, mediante una reacción entre un dianhídrido y un diisocianato o mediante la ruta éster-ácido con un pretratamiento de silylación, en particular usando imidación térmica en estado sólido, imidación térmica en solución o imidación química.

25 4. Método según la reivindicación 3, **caracterizado por que** se usa 3,3'-dihidroxi-4,4'-diamino-bifenilo (HAB) como diamina y/o se usa dianhídrido de 2,2'-bis-(3,4-dicarboxifenil)hexafluoropropano (6FDA) como dianhídrido.

30 5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la funcionalización con un grupo alilo o un grupo basado en alilo se realiza en una unidad monomérica antes de la polimerización, durante la polimerización o en el polímero precursor.

35 6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** se introduce un agente de funcionalización, en particular un haluro de alilo, en particular bromuro de alilo, y en particular está en, o se añade a, la solución un agente activante, en particular K₂CO₃.

40 7. Método según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** un derivado de poliamida aromática, en particular una polihidroxiamida, se usa como polímero precursor, que en particular se produce mediante una reacción de bisAPAF con cloruro de tereftaloilo.

8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el polímero se disuelve en N,N-dimetilacetamida (DMAc) y se moldea como una película antes del tratamiento térmico.

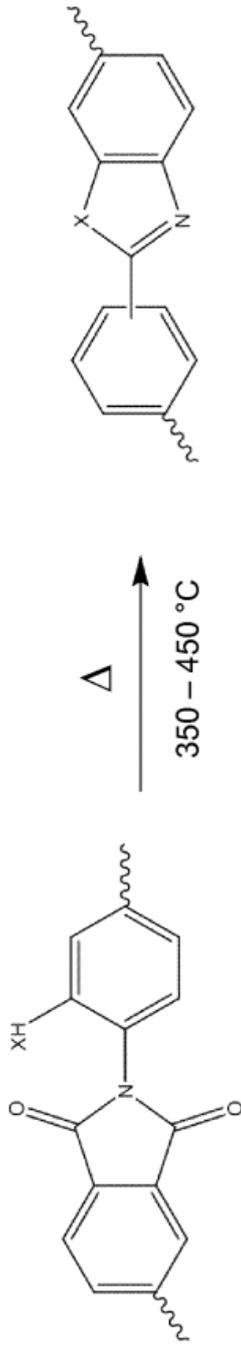
45 9. Polibenzoxazol, polibencimidazol o polibenzotiazol transpuesto térmicamente, que contiene un grupo alilo o un grupo basado en alilo en un anillo aromático del grupo benzoxazol, grupo bencimidazol o grupo benzotiazol heteroaromático, producido según el método según una de las reivindicaciones 1 a 8.

50 10. Membrana polimérica, que comprende un polibenzoxazol, polibencimidazol o polibenzotiazol transpuesto térmicamente según la reivindicación 9.

11. Membrana polimérica según la reivindicación 10, **caracterizada por que** la membrana se moldea o hila a partir de la solución de la reivindicación 1 como una membrana plana o una membrana de fibra hueca.

55 12. Membrana polimérica según la reivindicación 10 u 11, **caracterizada por que** la membrana es una membrana de separación de gas, teniendo en particular microcavidades con tamaños de menos de 1 nm.

13. Membrana polimérica según una de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizada por que** una capa de membrana que contiene PBX TR es una capa activa de separación de una membrana compuesta.

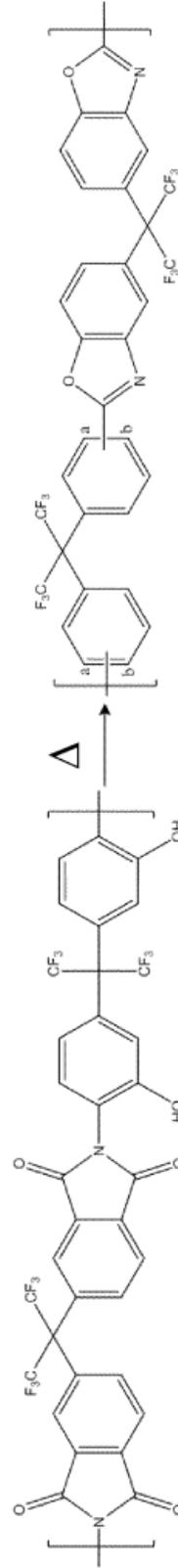


Polímero TR

Polímero precursor

Donde -X: -O, -S, o -N

Fig. 1
(Estado de la técnica)



TRO-1

PIOFG-1

Fig. 2
(Estado de la técnica)

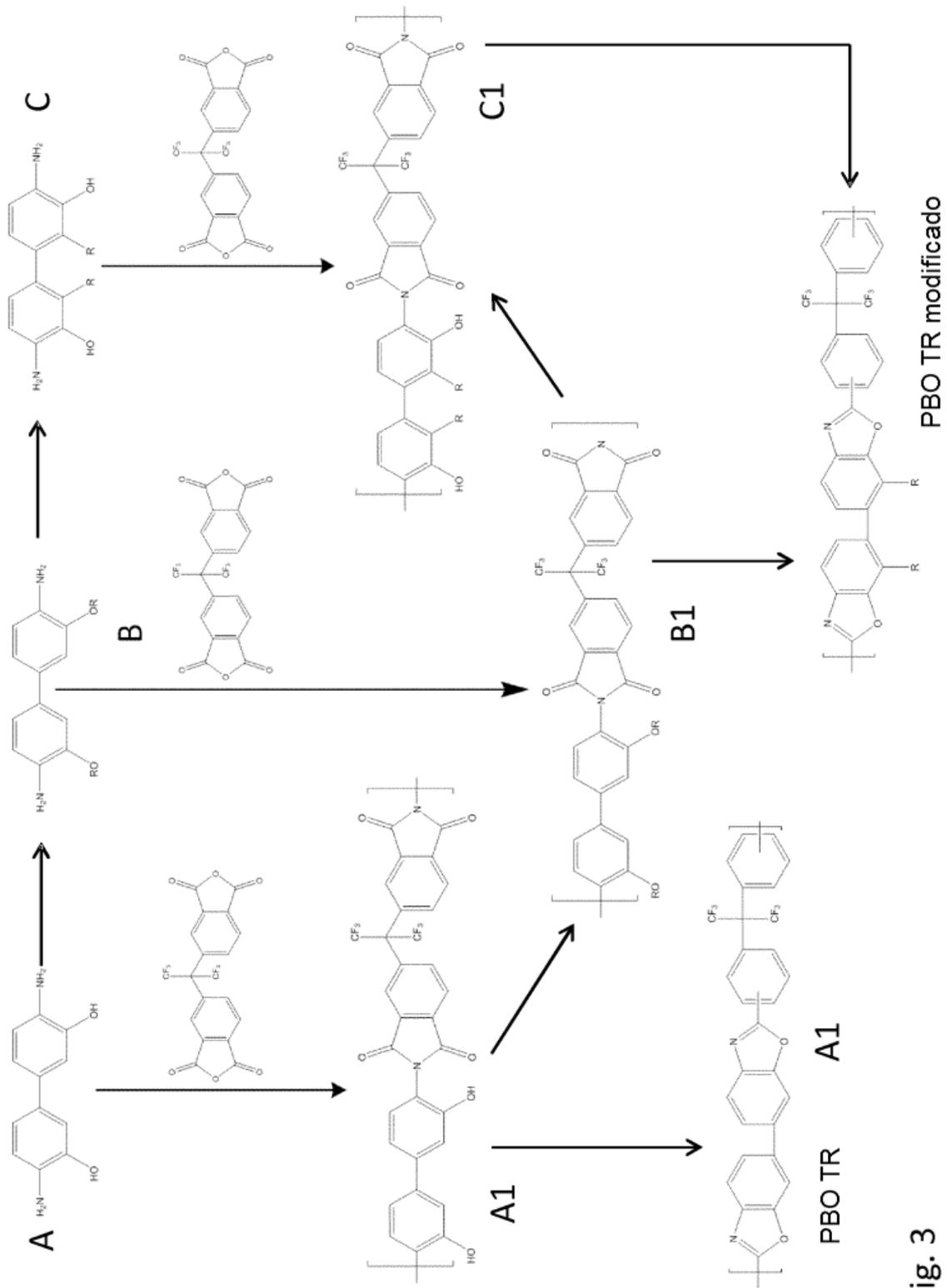


Fig. 3

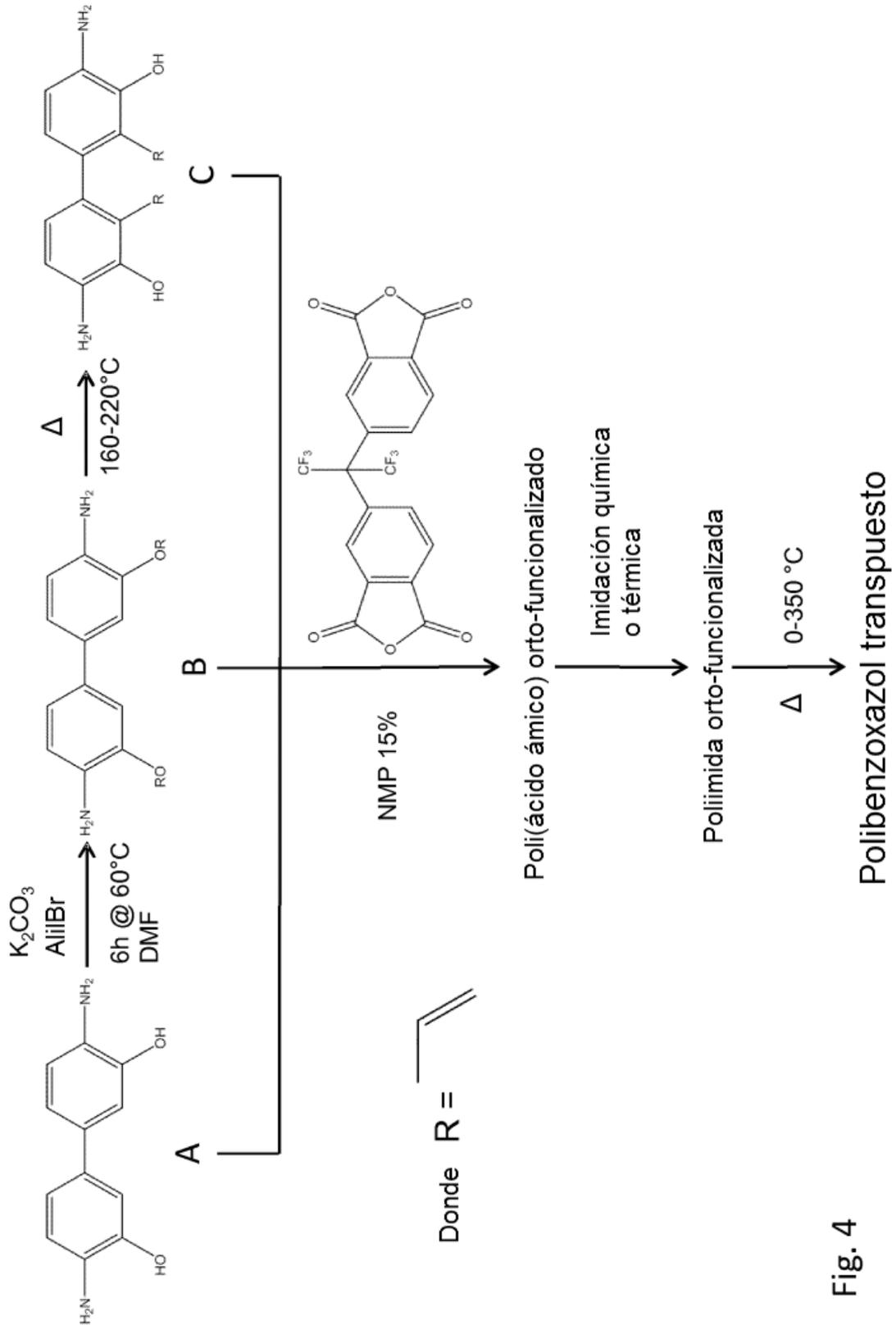


Fig. 4

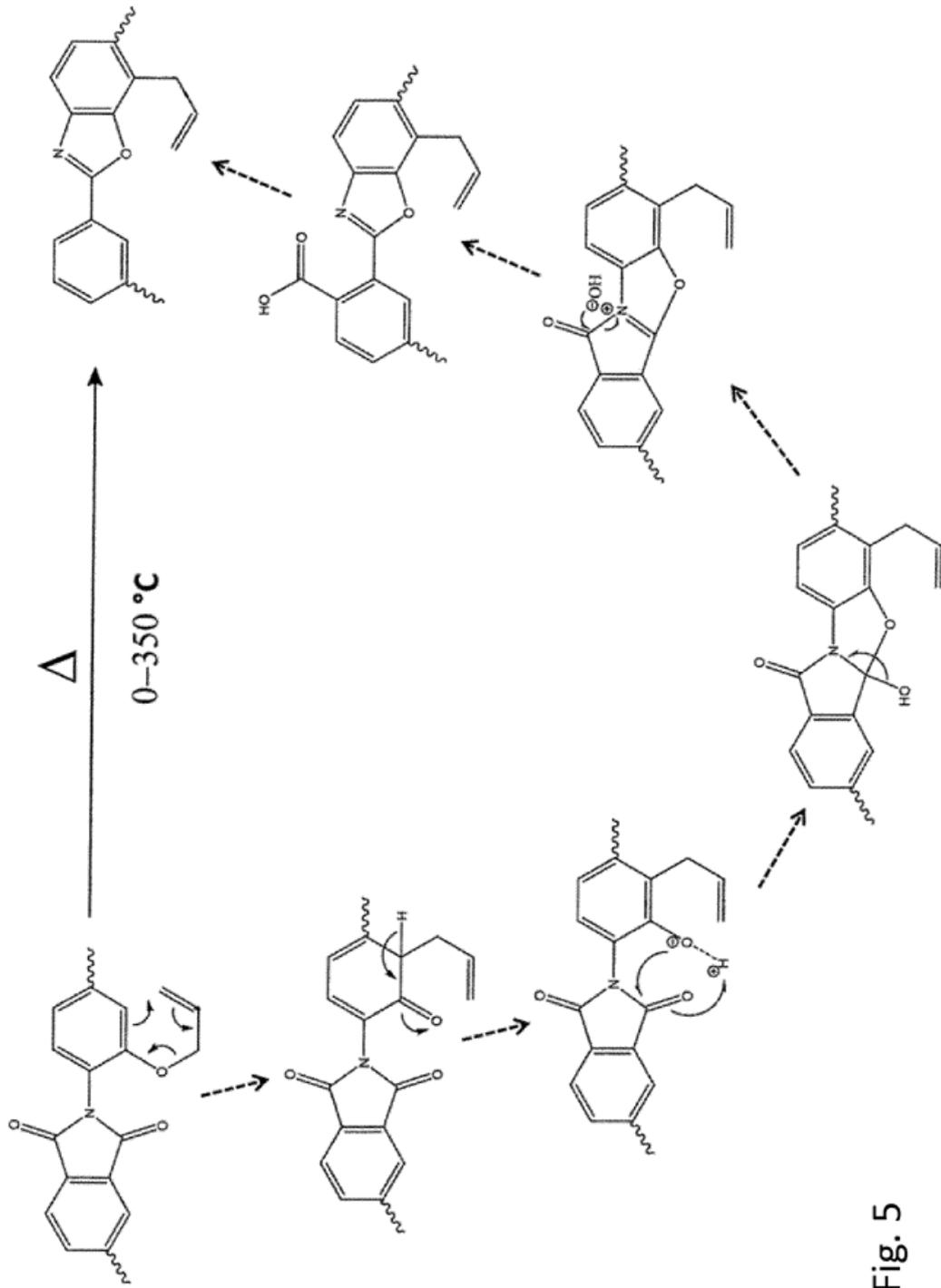


Fig. 5

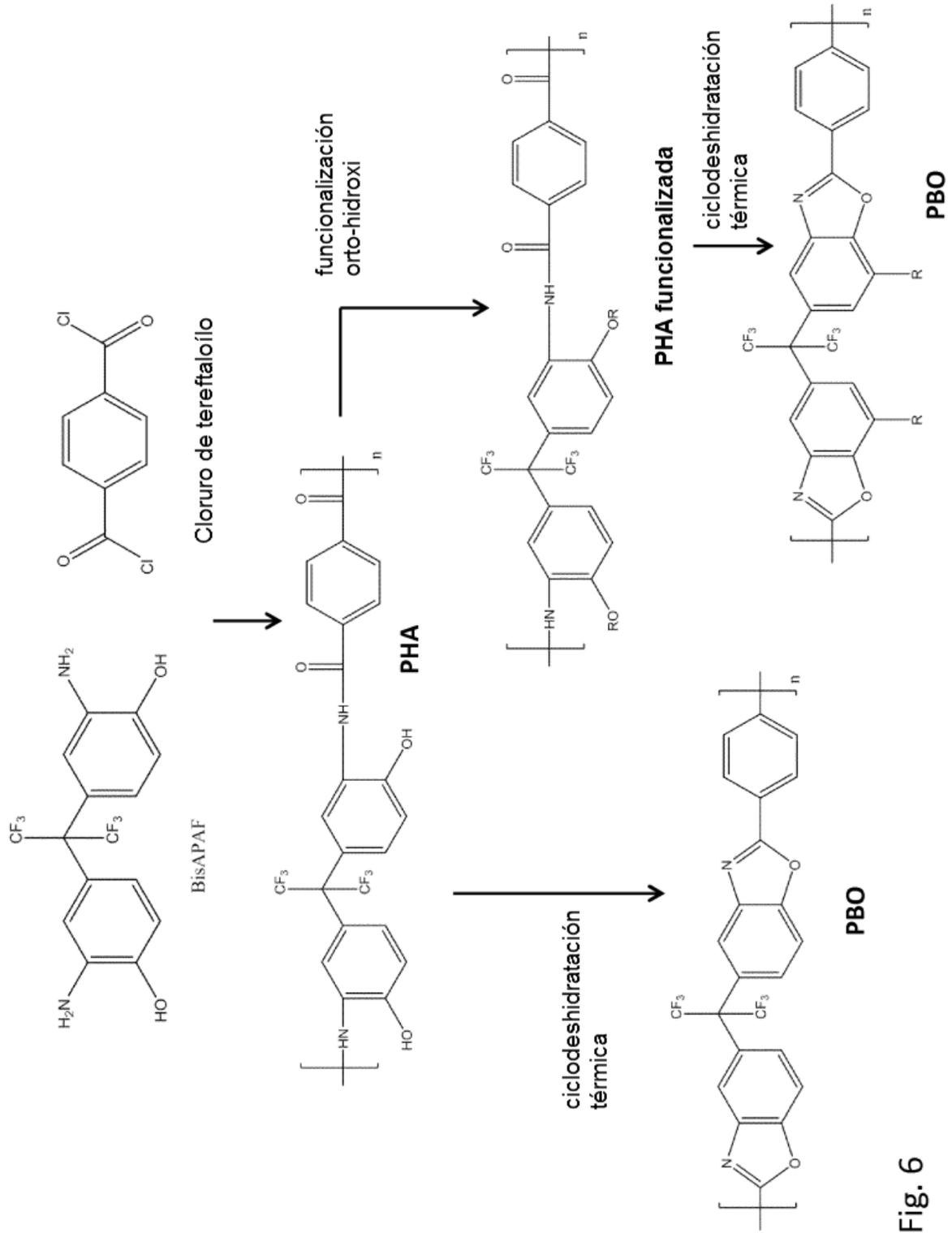


Fig. 6

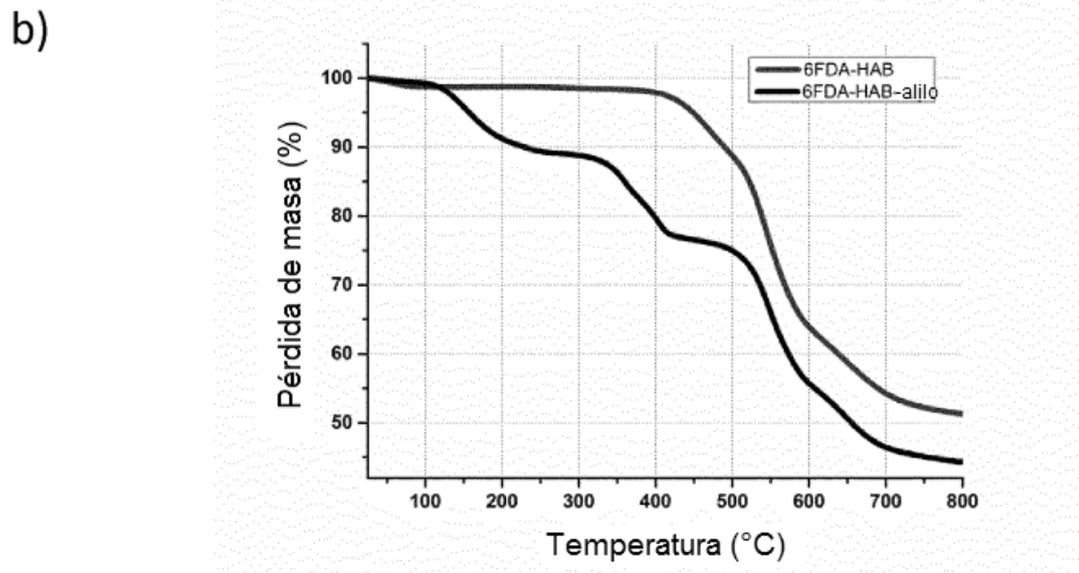
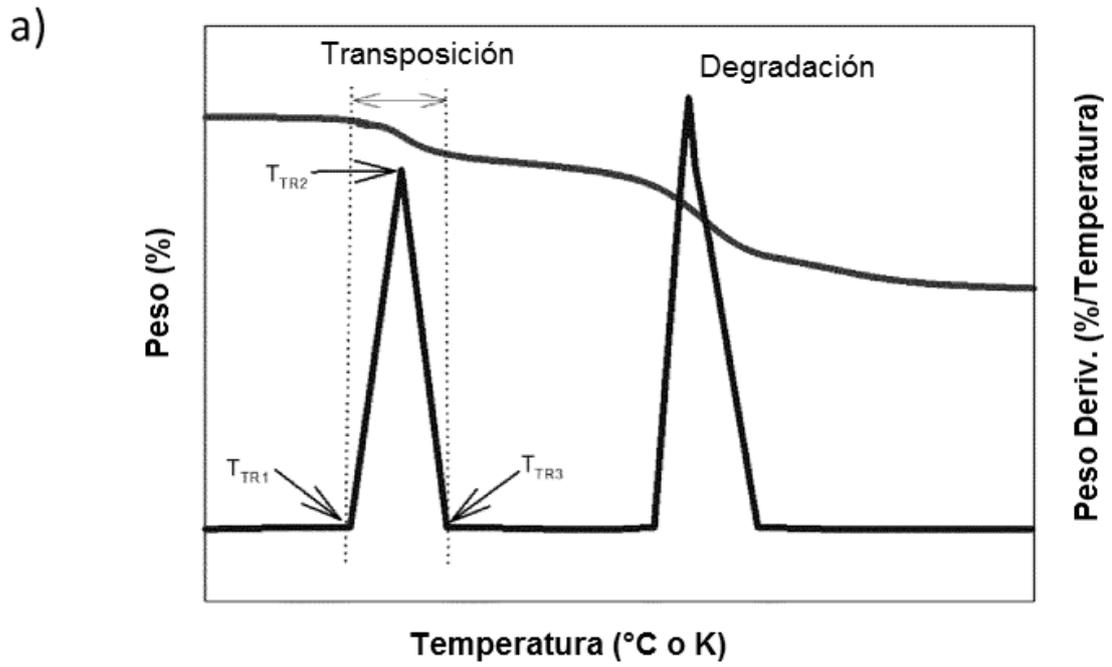


Fig. 7

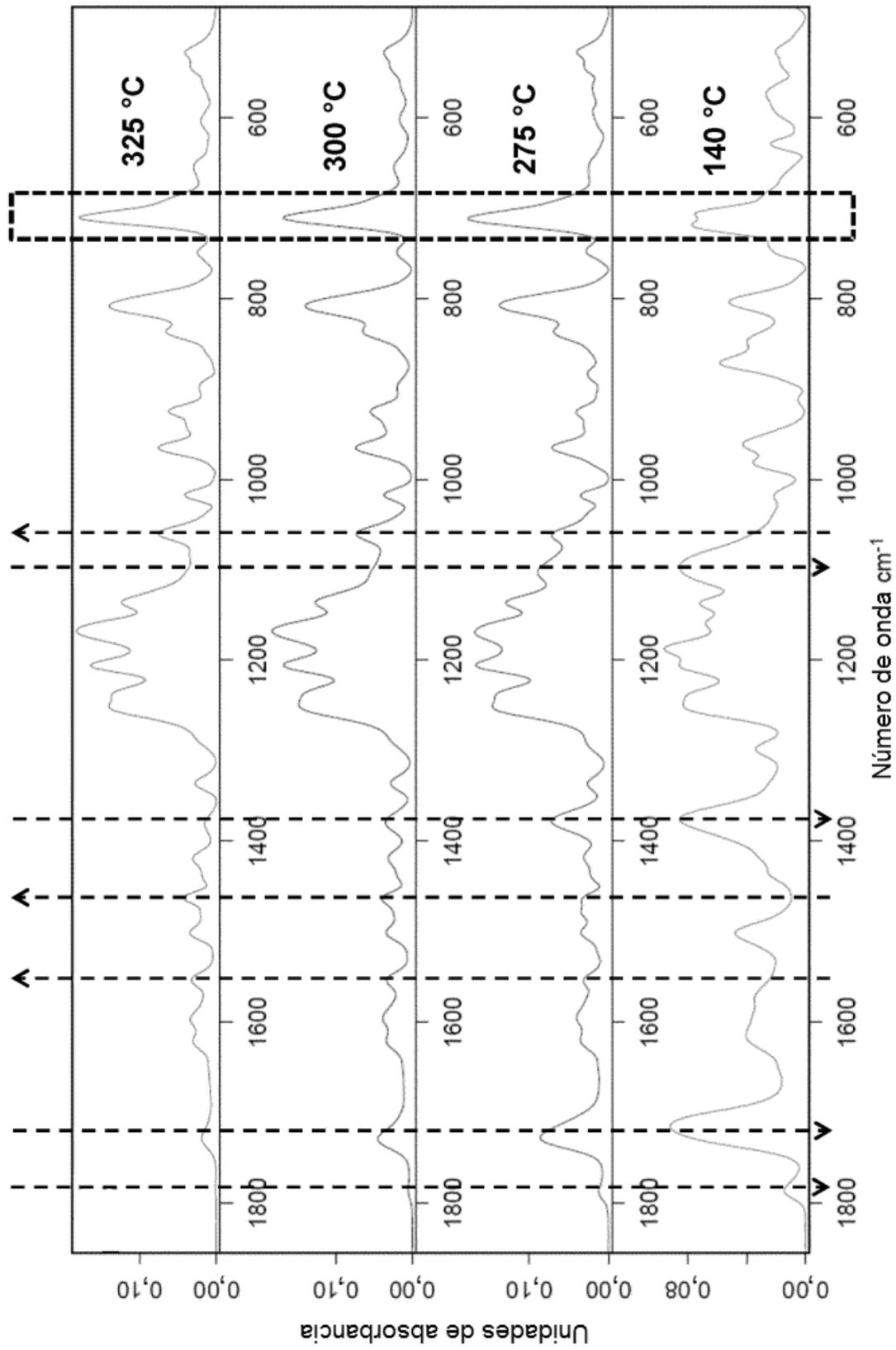


Fig. 8

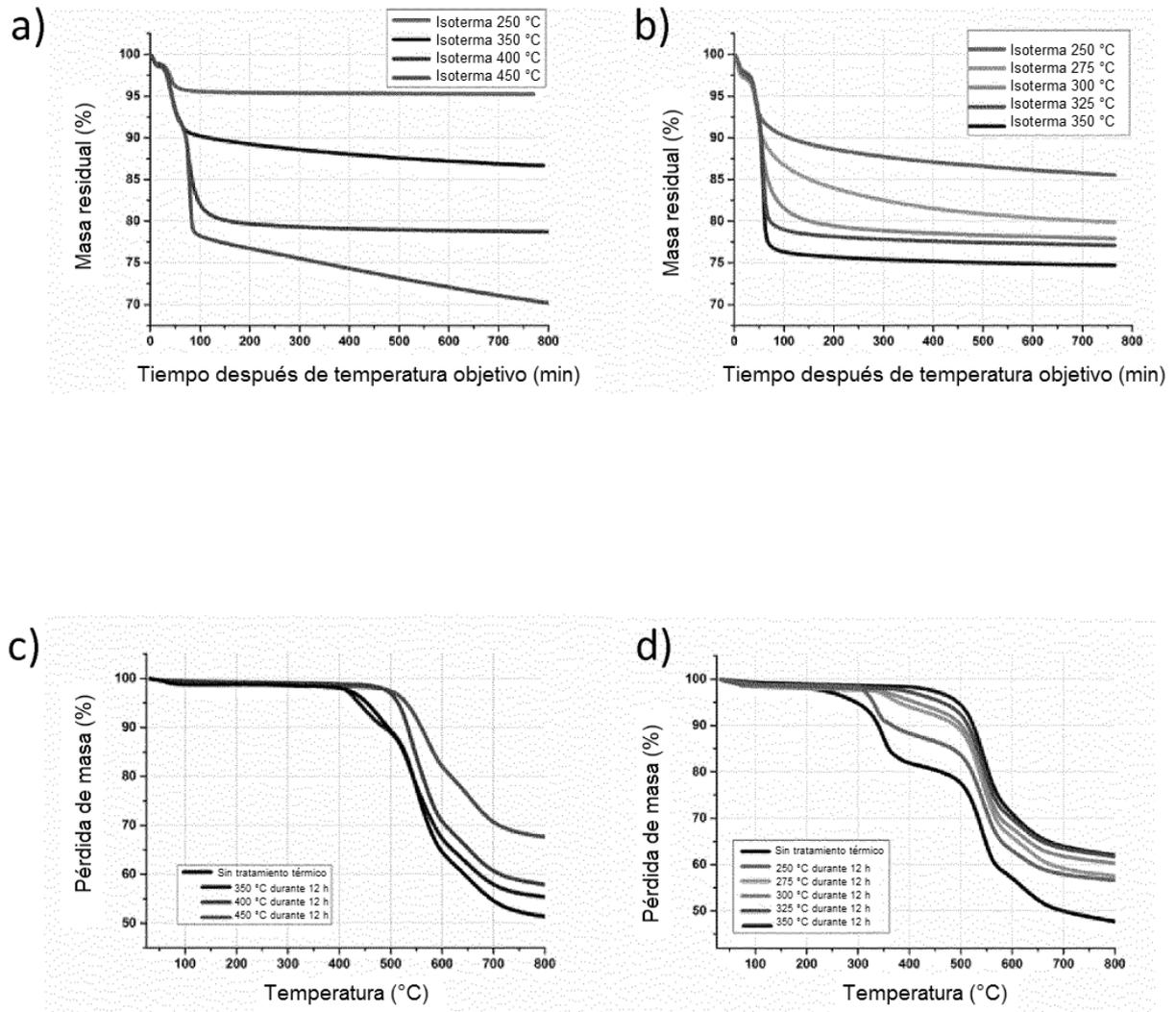


Fig. 9

Fig. 10

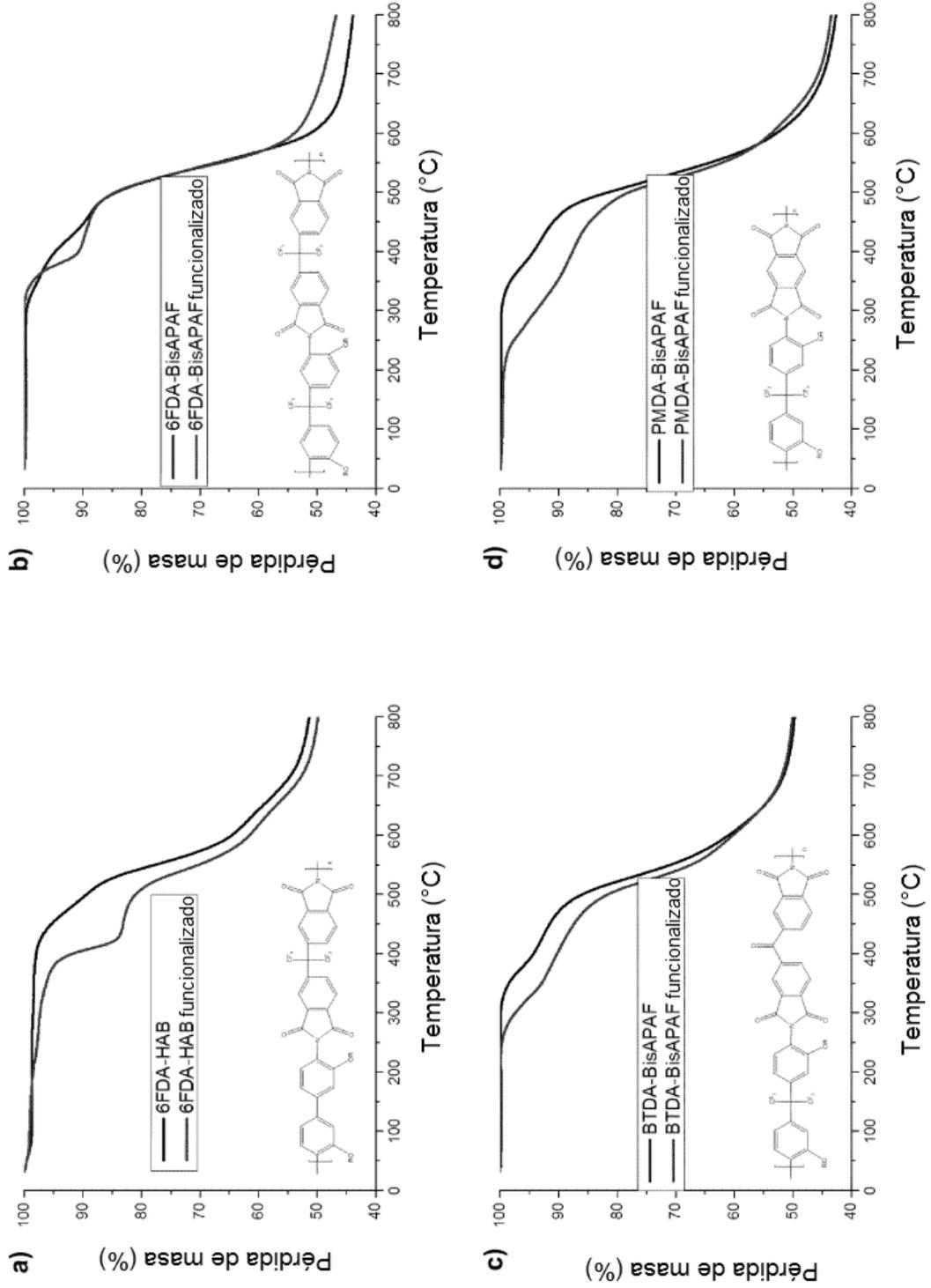


Fig. 11

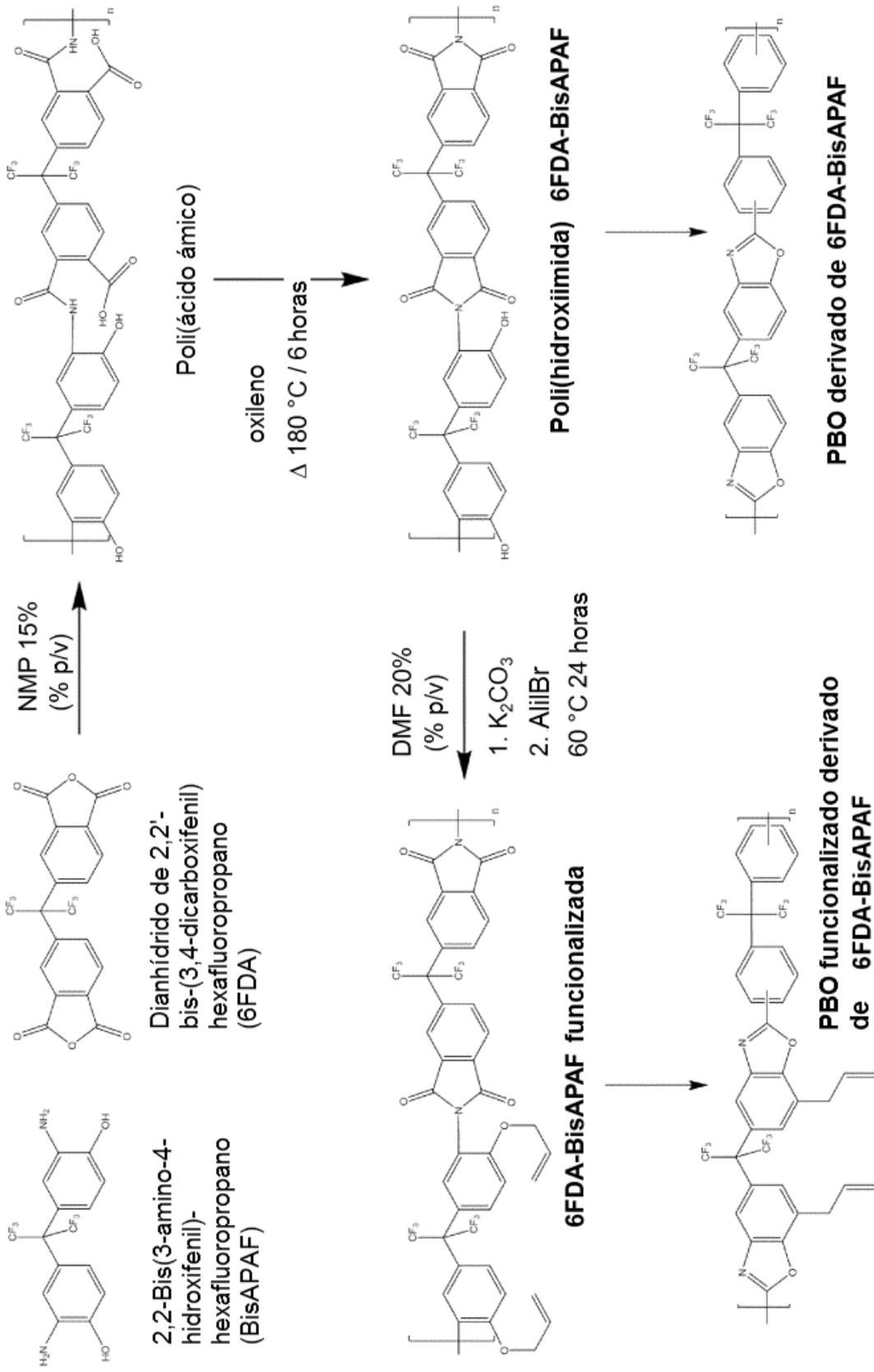


Fig. 12

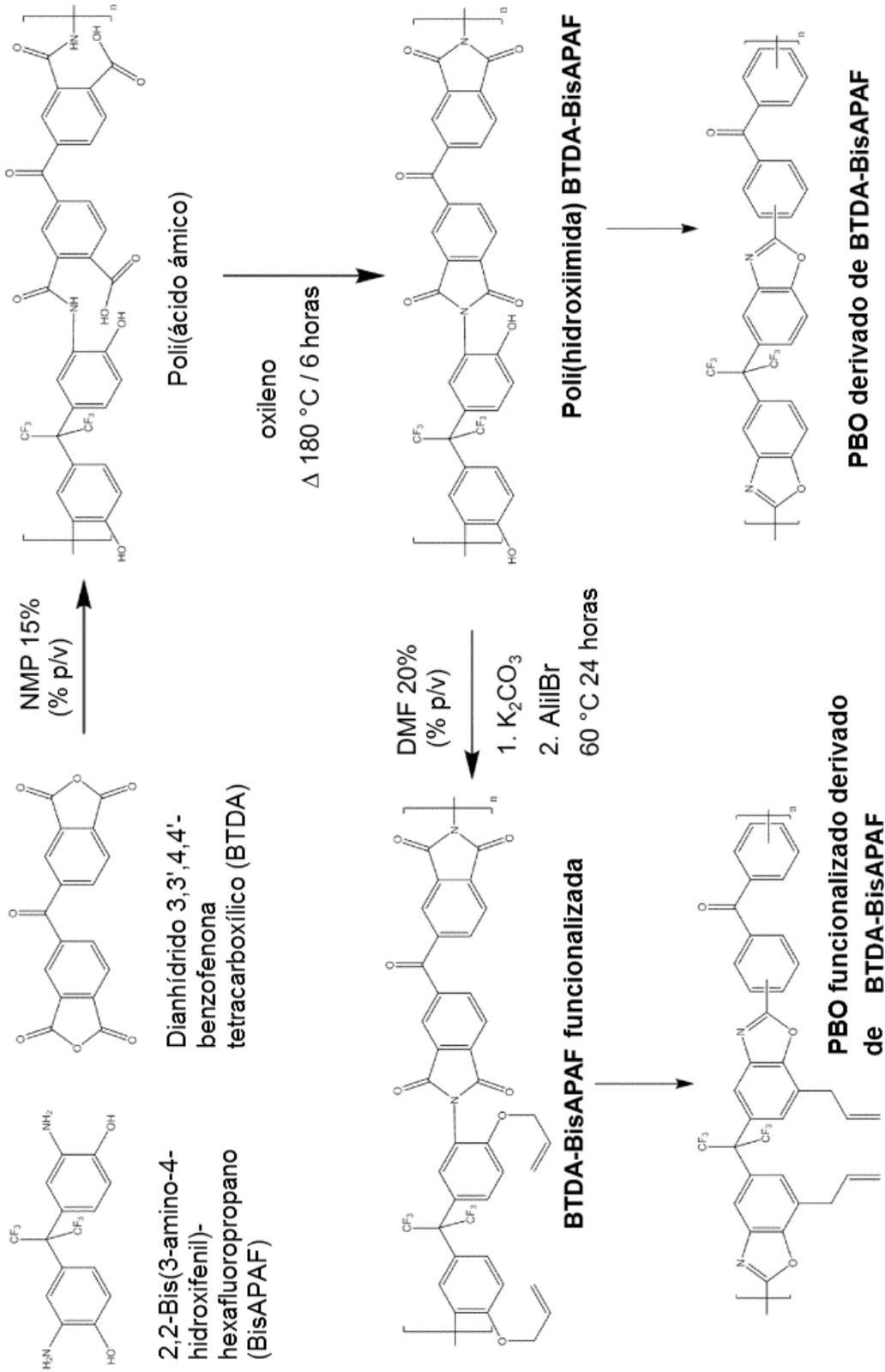


Fig. 13

