

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 366**

51 Int. Cl.:

C08G 10/00 (2006.01)

H01M 8/1039 (2006.01)

H01M 8/1072 (2006.01)

C25B 13/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.11.2015** **PCT/US2015/061036**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2016** **WO16081432**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2015** **E 15860054 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2024** **EP 3221912**

54 Título: **Nuevos polímeros y métodos para su fabricación**

30 Prioridad:

18.11.2014 US 201462081144 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.10.2024

73 Titular/es:

**RENSELAER POLYTECHNIC INSTITUTE
(100.0%)
110 8th Street
Troy, NY 12180, US**

72 Inventor/es:

**BAE, CHULSUNG y
LEE, WOO-HYUNG**

74 Agente/Representante:

PAZ ESPUCHE, Alberto

ES 2 981 366 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

Nuevos polímeros y métodos para su fabricación

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de Patente Provisional Estadounidense copendiente nº de serie 62/081.144, presentada el 18 de noviembre de 2014.

ANTECEDENTES

Las membranas de intercambio alcalino o membranas de intercambio aniónico (AEM) permiten el transporte de aniones (por ejemplo, OH⁻, Cl⁻, Br⁻) desde el cátodo al ánodo en una reacción electroquímica. Las AEM son un componente fundamental de las células de combustible AEM, en las que el hidrógeno y el oxígeno se utilizan para generar electricidad, con el agua como subproducto. Las AEM también se utilizan en la electrólisis del agua, en la que el agua se divide en hidrógeno y oxígeno mediante electricidad. Tanto en las células de combustible AEM como en la electrólisis del agua, los iones hidróxido (OH⁻) se transportan a través de AEM, junto con las moléculas de agua. Las AEM también pueden utilizarse, por ejemplo, en baterías, sensores y como actuadores.

Las AEM conocidas suelen ser inadecuadas para su uso en células de combustible AEM o electrólisis de agua. Muchas de las AEM disponibles en el mercado se basan en poliestireno, que generalmente se considera una mala elección para las células de combustible AEM o la electrólisis del agua.

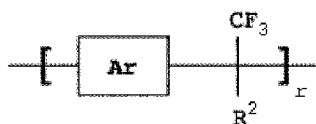
Otros materiales de AEM son las polisulfonas, los poli(óxido de fenileno)s, los poli(fenileno)s, los poli(bencimidazolios), los poli(éter cetona de arileno)s y los poli(éter sulfona de arileno)s. Estos polímeros contienen un enlace de éter de arileno y un enlace de éter de arileno. Estos polímeros contienen un enlace éter arileno (- O -) en la cadena media y un grupo benciltrimetilamonio en la cadena lateral (p. ej. N. Yokota et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 19, 17044-17052). Sin embargo, se ha descubierto que esta combinación es químicamente inestable y se degrada fácilmente en condiciones altamente alcalinas. Los poliarilenos conocidos, en particular, contendrán enlaces éter en el esqueleto del polímero porque suelen sintetizarse mediante reacciones de condensación básica entre monómeros de diol y monómeros de dihaluro, lo que produce cloruro de hidrógeno como subproducto.

Además, la reacción de clorometilación implicada en la fabricación de estos polímeros requiere el uso de reactivos tóxicos, largos tiempos de reacción y una amplia optimización para alcanzar el grado deseado de funcionalización. Las reacciones secundarias (por ejemplo, gelificación) se producen con frecuencia durante tiempos de reacción prolongados, lo que dificulta alcanzar una capacidad de intercambio iónico (IEC) superior a 2,5 mequiv/g.

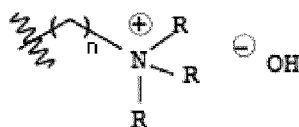
BREVE RESUMEN DE LA INVENCION

Según la presente invención se proporciona un método de formación de un poliarileno, un polímero según la fórmula I, y un polímero según la fórmula III como se define en las reivindicaciones. El método incluye los pasos de: reaccionar un compuesto aromático y una cetona de trifluoroalquilo en presencia de un ácido fuerte para formar un polímero precursor bromoalquilado; y reaccionar el polímero precursor bromoalquilado con una trialkilamina e hidróxido sódico para formar un poliarileno que tiene una cadena principal libre de enlaces éter.

En el polímero según la fórmula I (fórmula I),

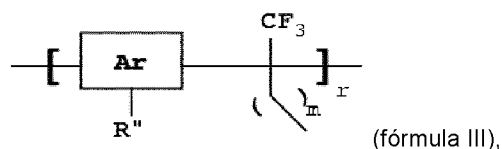


Ar es un compuesto aromático como se define en la reivindicación 1 parte A, r es de 100 a 1.000.000, R² es

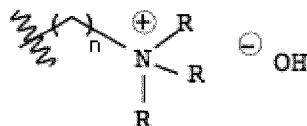


R es un grupo alquilo, y n es de 1 a 20.

En el polímero según la fórmula III



Ar es un compuesto aromático como se define en la reivindicación 1 parte B, R'' es



r es de 100 a 1.000.000, y m es de 0 a 20.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Estas y otras características de esta invención se entenderán más fácilmente a partir de la siguiente descripción detallada de los diversos aspectos de la invención tomada en conjunción con los dibujos adjuntos que representan diversas realizaciones de la invención, en la que:

La FIG. 1 muestra espectros de NMR de ^1H y ^{19}F de tres polímeros precursores bromoalquilados ilustrativos;

La FIG. 2 muestra los espectros de NMR ^1H y ^{19}F de tres poliarilenos ilustrativos uno de los cuales (PBPA⁺) es según una realización de la invención;

La FIG. 3 muestra espectros de NMR ^1H de los tres poliarilenos de la FIG. 2 antes y después de las pruebas de estabilidad alcalina;

La FIG. 4 muestra un espectro NMR ^1H de uno de los tres poliarilenos de FIG. 2 antes y después de una prueba de estabilidad alcalina; y

la FIG. 5 muestra (a) curvas de tensión y deformación de tres poliarilenos según realizaciones de la invención y (b) H_2/O_2 polarización, resistencia de alta frecuencia y curvas de densidad de potencia de uno de los tres poliarilenos.

Cabe señalar que los dibujos de la invención no están a escala. Los dibujos sólo pretenden representar aspectos típicos de la invención y, por lo tanto, no deben considerarse limitativos del alcance de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

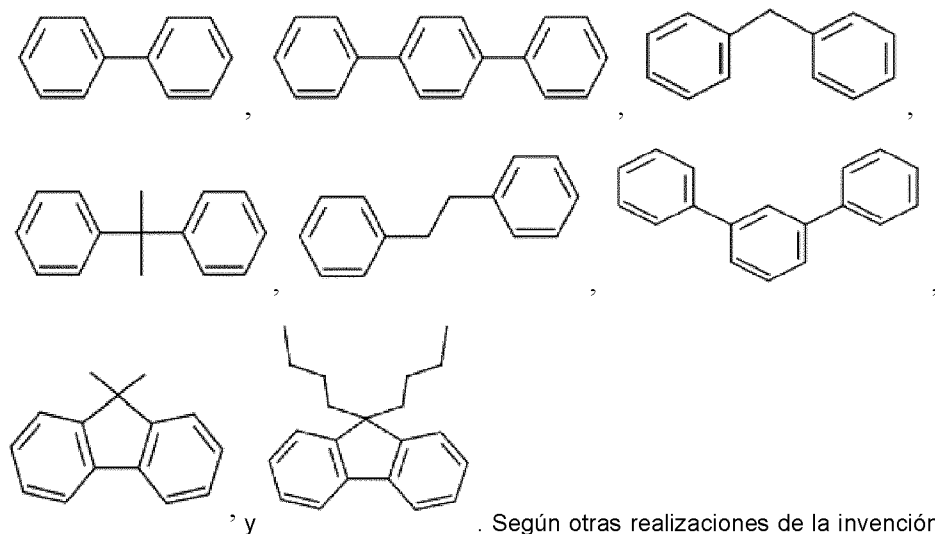
Algunas realizaciones de la invención se refieren a una nueva clase de polímeros de poliarileno que contienen hidróxido de amonio cuaternizado y a métodos para su fabricación. Los solicitantes han fabricado por primera vez poliarilenos de alto peso molecular ligados a amonios cuaternarios (incluidos polis(bifenilalquilenos) sin lábiles alcalinos. C-O mediante reacciones de policondensación catalizadas por ácidos.

Además de su uso en AEM en los contextos de células de combustible y electrólisis de agua mencionados anteriormente, los solicitantes también han descubierto que los polímeros de la invención son útiles en tecnologías de baterías de metal-aire. Sorprendentemente, los solicitantes también han descubierto que estos polímeros presentan actividad antimicrobiana, lo que los hace potencialmente útiles como recubrimientos antimicrobianos para cualquier número de producto.

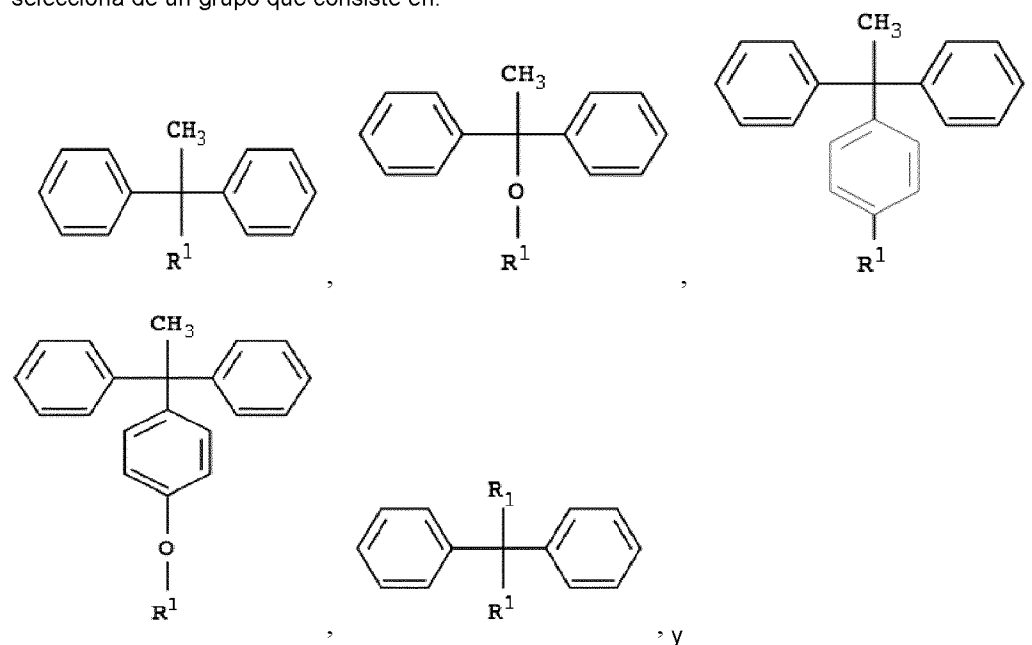
Como se explicará con más detalle a continuación, los polímeros de la invención se sintetizan por condensación ácida entre compuestos cetónicos y aromáticos. Como resultado, el subproducto es agua, en lugar de cloruro de hidrógeno, como en los métodos de síntesis de poliarileno conocidos.

Los solicitantes han desarrollado un método novedoso de fabricación de polímeros, que generalmente comprende: la reacción de un compuesto aromático y una cetona de trifluoroalquilo en presencia de un ácido fuerte (policondensación de Friedel-Crafts catalizada por ácido) para formar un polímero precursor bromalquilado; y la reacción del polímero precursor bromalquilado con una trialkilamina en presencia de hidróxido de sodio para formar un poliarileno con una cadena principal libre de enlaces éter.

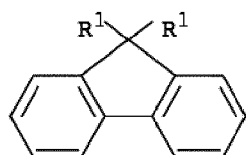
Según algunas realizaciones de la invención, el compuesto aromático se selecciona de un grupo que consiste en:



Según otras realizaciones de la invención, el compuesto aromático se selecciona de un grupo que consiste en:



5

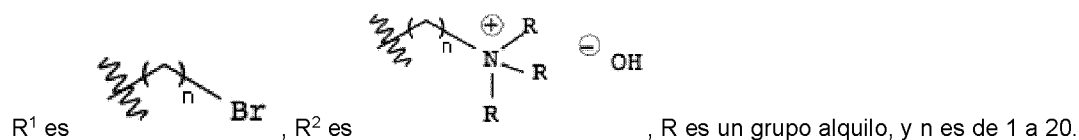


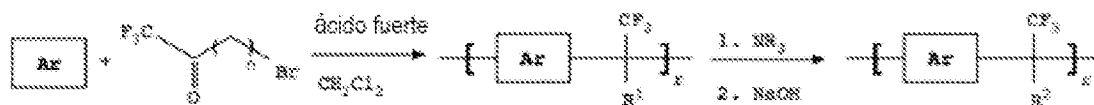
En algunas realizaciones particulares de la invención, el compuesto aromático es bifenilo.

Según algunas realizaciones de la invención, la cetona de trifluoroalquilo se selecciona de un grupo que consiste en: 7-bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-ona y metil trifluorometil cetona.

10

Según algunas realizaciones de la invención, se fabrica un polímero según la Reacción 1 siguiente, donde Ar es un poliarileno, r es de 100 a 1.000.000,

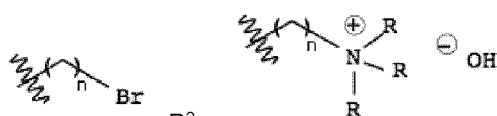




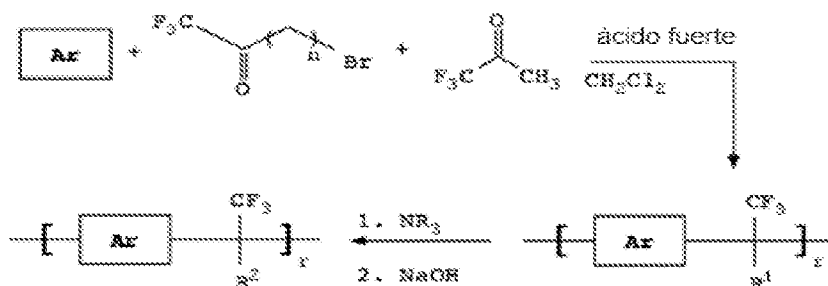
(Reacción 1)

Los ácidos fuertes adecuados para su uso en la Reacción 1 incluyen el ácido trifluorometano sulfónico, aunque otros ácidos adecuados serán evidentes para un experto en la materia.

En un método alternativo que no está de acuerdo con la presente invención, un grupo aromático puede combinarse con múltiples cetonas de trifluoroalquilo, como en la Reacción 1A a continuación, donde Ar es un compuesto aromático, r es de 100 a 1.000.000, R¹ es

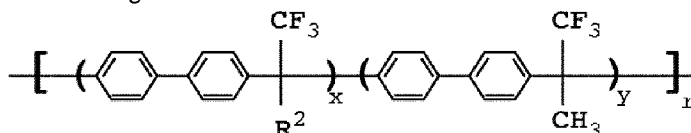


, R² es , R es un grupo alquilo, y n es de 1 a 20.

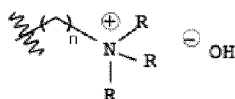


(Reacción 1A)

A continuación se describe la fabricación de tres poli(bifenilalquilenos) ejemplares. Estos polis(bifenilalquilenos) tienen la fórmula general 1A



(fórmula 1A),



donde R² es , x + y = 1, y r es de 100 a 1,000,000. En un primer poli(bifenilalquileno), denominado PBPA+, que se ajusta a la presente invención, x es 1 e y es 0. En un segundo poli(bifenilalquileno), denominado PBPA1+, que no se ajusta a la presente invención, x es 0,65 e y es 0,35. En un tercer poli(bifenilalquileno), denominado PBPA2+, que no se ajusta a la presente invención, x es 0,44 e y es 0,56.

Ejemplo 1 - PBPA+

El bifenilo (0,70 g, 4,53 mmol), la 7-bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-ona (1,12 g, 4,53 mmol), el cloruro de metileno (3,0 mL) y el ácido trifluorometanosulfónico (TFSA) se mezclaron bajo nitrógeno a temperatura ambiente utilizando una barra de agitación magnética. Después de 10 horas, la solución de la mezcla de reacción se volvió muy viscosa y se agitó durante dos horas más. A continuación, la masa gelatinosa de color marrón oscuro resultante se trituró mediante sonicación y se vertió lentamente en metanol, formándose una fibra blanca, que se filtró y lavó con metanol caliente. Tras secar al vacío, se obtuvieron 1,70 g (97% de rendimiento) de un sólido blanco similar a una fibra, un polímero precursor bromoalquilado denominado en el presente documento PBPA. La FIG. 1 muestra los espectros de NMR de ¹H y ¹⁹F de tres precursores de poli(bifenilalquileno) bromoalquilados, incluido el PBPA.

El PBPA (200 mg) se disolvió en tetrahidrofurano (THF; 2 mL) y se añadió trimetilamina acuosa (1 mL) a la solución, que se agitó a temperatura ambiente. La solubilidad del polímero disminuyó gradualmente y el polímero iónico precipitó al cabo de seis horas. Se añadió agua desionizada (1 mL) a la solución para disolver el precipitado. Se

repitió la adición de THF, la agitación a RT durante seis horas y la disolución con agua desionizada. A continuación, se evaporó el disolvente volátil con un rotavapor y el residuo se volvió a disolver con una pequeña cantidad de metanol (aproximadamente 2 mL). El polímero iónico se precipitó añadiendo éter, se filtró y se secó al vacío, obteniéndose un rendimiento del 97% (227 mg) del poli(bifenilalquileo) PBPA+. La FIG. 2 muestra los espectros de NMR ^1H y ^{19}F de tres poli(bifenilalquileo)s, incluido el PBPA+.

Ejemplo2 - PBPA1 + (ejemplo de referencia)

El bifenilo (0,70 g, 4,53 mmol), la 7-bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-ona (0,73 g, 2,95 mmol), la metiltrifluorometilcetona (0,18 g, 1,60 mmol), el cloruro de metileno (3,0 mL) y el TFSA (2,0 mL) se agitaron bajo nitrógeno a RT utilizando una barra de agitación magnética. Después de cinco horas, la solución de la mezcla de reacción se volvió muy viscosa y se agitó durante dos horas más. La masa gelatinosa de color marrón oscuro resultante se trituró por sonicación y se vertió lentamente en metanol. Se formó una fibra blanca que se filtró y se lavó con metanol caliente. Después del secado al vacío, 1,4 g (rendimiento) sólido, se obtuvo un polímero precursor bromoalquilado denominado en el presente documento PBPA1. La FIG. 1 muestra los espectros de NMR de ^1H y ^{19}F de tres precursores de poli(bifenilalquileo) bromalquilados, incluido el PBPA1.

Se disolvió PBPA1 (200 mg) en tetrahidrofurano (THF; 2 mL) y se añadió trimetilamina acuosa (1 mL) a la solución, que se agitó a temperatura ambiente. La solubilidad del polímero disminuyó gradualmente y el polímero iónico precipitó al cabo de seis horas. Se añadió agua desionizada (1 mL) a la solución para disolver el precipitado. Se repitió la adición de THF, la agitación a RT durante seis horas y la disolución con agua desionizada. A continuación, se evaporó el disolvente volátil con un rotavapor y el residuo se volvió a disolver con una pequeña cantidad de metanol (aproximadamente 2 mL). El polímero iónico se precipitó añadiendo éter, se filtró y se secó al vacío, obteniéndose un rendimiento del 98% (219 mg) del poli(bifenilalquileo) PBPA1+. La FIG. 2 muestra los espectros de NMR ^1H y ^{19}F de tres poli(bifenilalquileo)s, incluido el PBPA1+.

Ejemplo 3 - PBPA2 + (ejemplo de referencia)

El bifenilo (0,50 g, 3,24 mmol), la 7-bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-ona (0,40 g, 1,62 mmol), la metiltrifluorometilcetona (0,19 g, 1,69 mmol), el cloruro de metileno (2,5 mL) y el TFSA (2,3 mL) se agitaron bajo nitrógeno a RT utilizando una barra de agitación magnética. Después de tres horas, la solución de la mezcla de reacción se volvió muy viscosa y se agitó durante dos horas más. La masa gelatinosa de color marrón oscuro resultante se trituró por sonicación y se vertió lentamente en metanol. Se formó una fibra blanca que se filtró y se lavó con metanol caliente. Tras secar al vacío, se obtuvieron 0,94 g de un sólido blanco similar a una fibra, un polímero precursor bromoalquilado denominado en el presente documento PBPA2. La FIG. 1 muestra los espectros de NMR de ^1H y ^{19}F de tres precursores de poli(bifenilalquileo) bromalquilados, incluido el PBPA2.

Se disolvió PBPA2 (200 mg) en tetrahidrofurano (THF; 2 mL) y se añadió trimetilamina acuosa (1 mL) a la solución, que se agitó a temperatura ambiente. La solubilidad del polímero disminuyó gradualmente y el polímero iónico precipitó al cabo de seis horas. Se añadió agua desionizada (1 mL) a la solución para disolver el precipitado. Se repitió la adición de THF, la agitación a RT durante seis horas y la disolución con agua desionizada. A continuación, se evaporó el disolvente volátil con un rotavapor y el residuo se volvió a disolver con una pequeña cantidad de metanol (aproximadamente 2 mL). El polímero iónico se precipitó añadiendo éter, se filtró y se secó al vacío, obteniéndose un rendimiento del 98% (210 mg) del poli(bifenilalquileo) PBPA2+. La FIG. 2 muestra los espectros de NMR ^1H y ^{19}F de tres poli(bifenilalquileo)s, incluido el PBPA2+.

La tabla 1 muestra los datos de absorción de agua (WU) y conductividad aniónica de los polímeros PBPA+, PBPA1+ y PBPA2+

Polímero iónico	WU (%)		C1" (mS/cm)			OH" (mS/cm)		
	30°C	80°C	30°C	60°C	80°C	30°C	60°C	80°C
PBPA+	130	145	23	49	68/65"	62	94	122/124"
PBPA1	102	110	14	28	47/50"	41	58	88/92"
PBPA2	70	76	7	14	24/22"	15	23	35/35"

"Tras la inmersión en una solución de NaOH 1 M durante 30 días.

Los tres polímeros mostraron excelentes propiedades de WU y conductividad, especialmente el PBPA+. A pesar de estos valores de WU, los tres polímeros mostraron índices de hinchamiento bajos (40% para PBPA+, 10% para PBPA1+ y 5% para PBPA2+), probablemente debido a la presencia de una estructura aromática rígida.

La Tabla 2 muestra los datos de capacidad de intercambio iónico (IEC) en mequiv/g para los polímeros PBPA+, PBPA1+ y PBPA2+ antes y después de las pruebas de estabilidad alcalina.

Muestra	antes		Después 80°C, 7 días		Después 80°C, 30 días	
	NMR ¹ H	tritación	NMR ¹ H	tritación	NMR ¹ H	tritación
PBPA+	2,61	2,70 (±0,1)	2,61	2,74 (±0,1)	2,60	2,65 (±0,03)
PBPA1	1,91	1,94 (±0,04)	1,89	1,94 (±0,03)	1,93	1,92 (±0,03)
PBPA2	1,45	1,46 (±0,01)	1,49	1,47 (±0,03)	1,46	1,48 (±0,01)

Como puede verse en los datos de la Tabla 2, los tres poli(bifenilalquilenos) mostraron una notable estabilidad de IEC en un medio alcalino (1M NaOH), incluso después de un período prolongado. Como también se desprende de los resultados de la Tabla 2 y de los ejemplos anteriores, la IEC de los polímeros puede controlarse ajustando las

Curiosamente, PBPA1+ ofreció una conductividad de iones hidróxido significativamente mayor que otros AEM aromáticos con IEC similares (*por ejemplo*, poli(óxido de fenileno)s, poli(éter cetona de arileno)s y poli(éter sulfona de arileno)s cuaternizados. Es probable que esto se deba al WU relativamente más alto del PBPA 1+, que ayuda a la membrana hidratada a difundir los iones de hidróxido de forma más eficaz. Los tres polímeros muestran una mayor conductividad de los iones hidróxido con el aumento de la temperatura, debido principalmente a la migración más rápida de los iones y a la mayor difusividad con el aumento de la temperatura.

La FIG. 3 muestra espectros de NMR de ¹H para PBPA+, PBPA1+ y PBPA2+ antes y después de la prueba de estabilidad alcalina de 30 días (1M NaOH, 80 °C) descrita anteriormente en la Tabla 2.

La FIG. 4 muestra datos de espectros de NMR ¹H para PBPA+ tras otra prueba alcalina (1M NaOH, 100 °C, 30 días).

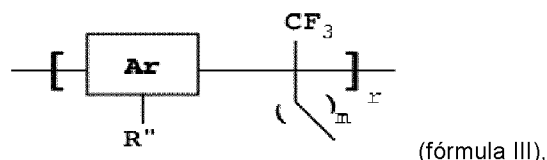
PBPA+, PBPA1+ y PBPA2+ son insolubles en agua, tetrahidrofurano, triclorometano (CHCl₃) y dicloroetano (CH₂Cl₂), pero son solubles en N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido y metanol a temperatura ambiente. Los grupos de amonio cuaternario de estos polímeros se descompusieron a 270 °C, una estabilidad térmica superior a la registrada para los poli(éter sulfona de arileno)s QA. Los polímeros precursores (PBPA, PBPA1, PBPA2) eran térmicamente estables sin descomposición hasta 350 °C.

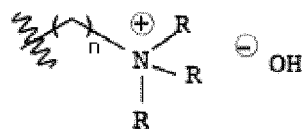
Las propiedades mecánicas de los AEM son de vital importancia en las aplicaciones de células de combustible. Para cada uno de los polímeros PBPA+, PBPA1+ y PBPA2+, la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura de las membranas fueron, respectivamente, de 20-35 MPa y 40-140%, que cumplen los requisitos para la construcción de conjuntos de electrodos de membrana (MEA) en células de combustible AEM.

La FIG. 5 muestra las curvas de tensión frente a deformación (panel (a)) para los tres polímeros. A 50 °C y 50% de humedad relativa, las membranas compuestas por el polímero con el IEC más bajo (PBPA2+) tenían una resistencia mecánica (35 MPa) mayor que la de una membrana compuesta por PBPA+ (22 MPa), el polímero con el IEC más alto. Y en comparación con los AEM de poli(fenileno) de Diels-Alder (IEC =1,7 mequiv/g, 32 MPa de resistencia máxima, 40% de deformación máxima), las membranas que contenían el polímero PBPA1+ mostraron una resistencia a la tracción similar (IEC =1,9 mequiv/g, 33 MPa de resistencia máxima, 100% de deformación máxima), pero un alargamiento a la rotura significativamente mayor, probablemente debido a su estructura vertebral más flexible, con un carbono cuaternario sp³. Estos datos de resistencia mecánica indican que los polímeros de la invención son suficientemente resistentes y dúctiles para su uso como materiales AEM en células de combustible.

El panel (b) de la FIG. 5 muestra las curvas de polarización de células de combustible que contienen PBPA1+ a 80 °C. El voltaje de circuito abierto (OCV) fue de 1,01 V, que es típico en las células de combustible alimentadas con hidrógeno. La densidad de potencia máxima de 155 mW/cm² se obtuvo a 80 °C y la resistencia de alta frecuencia (HFR) de la pila fue <0,1 Ωcm². Mientras que la conductividad de la membrana obtenida del HFR es de 19,9 S/cm, inferior al valor del *ex situ* debido a la contribución de la resistencia no membranosa de la MEA, el valor de HFR aquí comunicado fue mucho menor que los valores típicos encontrados en la literatura sobre células de combustible AEM. Estos resultados demuestran claramente la superior estabilidad química y rendimiento en células de combustible de los poli(bifenilalquilenos) QA según la invención, en comparación con otros materiales AEM.

Otros poliarilenos distintos de los poli(bifenilalquilenos) descritos anteriormente están dentro del alcance de la invención y pueden fabricarse según métodos similares. Por ejemplo, los métodos de la invención pueden emplearse para fabricar un polímero según la fórmula III

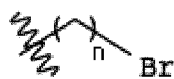




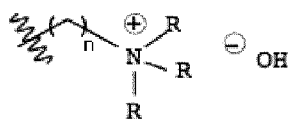
donde Ar es un compuesto aromático, R" es

, r es de 100 a 1.000.000, y m es de 0 a 20.

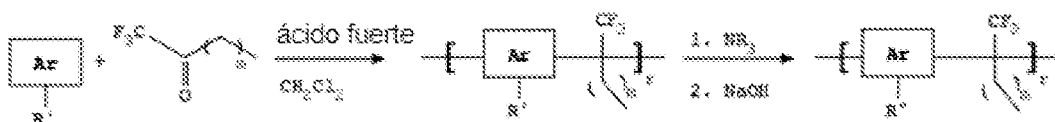
Según algunas realizaciones de la invención, los polímeros de fórmula III pueden fabricarse según la Reacción 2 siguiente, en la que Ar es un poliarileno, R' es



5 , m es de 0 a 20, r es de 100 a 1.000.000, R es un grupo arilo,

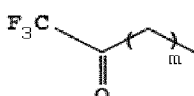
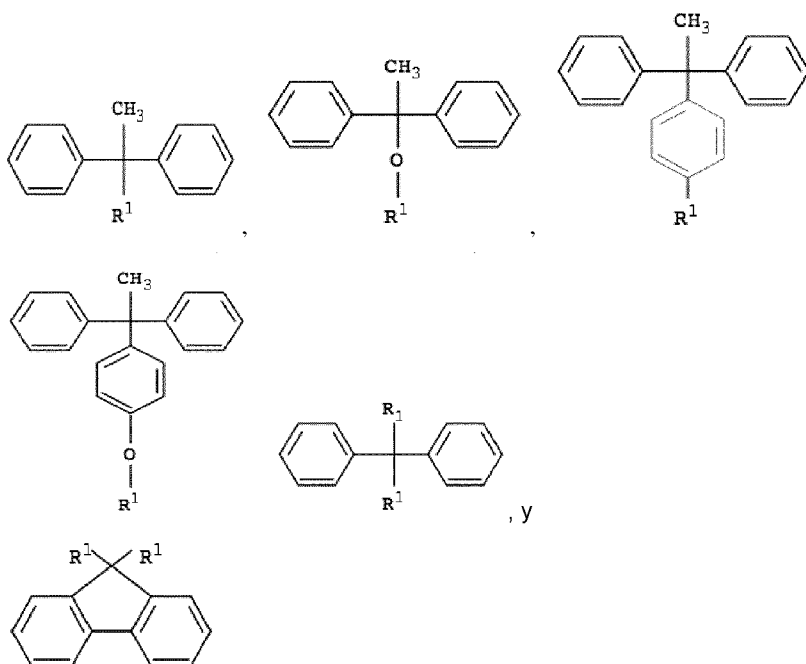


y R" es



(Reacción 2)

10 Según algunas realizaciones de la invención, el compuesto aromático se selecciona de un grupo que consiste en:



15 Del mismo modo, en algunas realizaciones, es metil trifluorometil cetona. Otros trifluoroalky cetonas serán evidentes para un experto en la materia y están dentro del alcance de la invención.

Tal como se utilizan en el presente documento, las formas singulares "un", "uno" y "el" se entienden que incluyen también las formas plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Se entenderá además que los términos "comprende" y/o "que comprende", cuando se usan en esta especificación, indican la presencia de

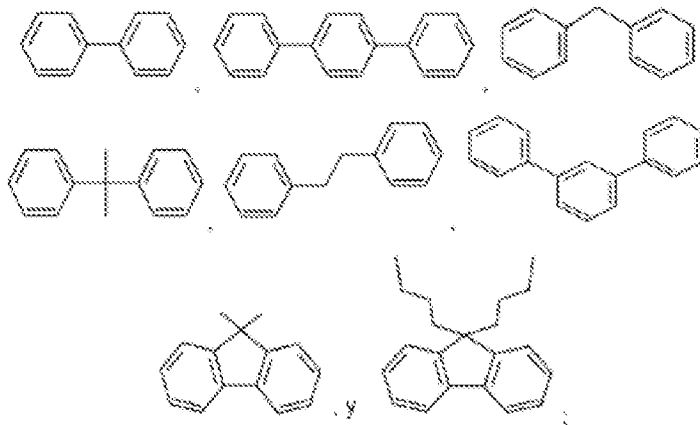
características, números enteros, pasos, operaciones, elementos y/o componentes declarados, pero no excluyen la presencia o adición de una o más características, números enteros, pasos, operaciones, elementos, componentes y/o grupos de los mismos.

- 5 Esta descripción escrita utiliza ejemplos para divulgar la invención, incluyendo el mejor modo, y también para permitir a cualquier experto en la materia poner en práctica la invención, incluyendo la fabricación y el uso de cualquier dispositivo o sistema y la realización de cualquier método relacionado o incorporado. El alcance patentable de la invención está definido por las reivindicaciones, y puede incluir otros ejemplos que se les ocurran a los expertos en la materia. Se pretende que dichos otros ejemplos estén dentro del alcance de las reivindicaciones si
- 10 tienen elementos estructurales que no difieren del lenguaje literal de las reivindicaciones, o si incluyen elementos estructurales equivalentes con diferencias insustanciales del lenguaje literal de las reivindicaciones.

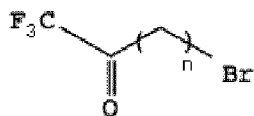
REIVINDICACIONES

1. Un método para formar un poliarileno, el método comprende:
 hacer reaccionar un compuesto aromático (Ar) y una cetona de trifluoroalquilo en presencia de un ácido fuerte para formar un polímero precursor bromoalquilado; y
 haciendo reaccionar el polímero precursor bromoalquilado con una trialquilamina de fórmula NR_3 en la que R es un grupo alquilo e hidróxido sódico para formar un poliarileno que tiene una cadena principal libre de enlaces éter;

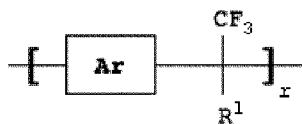
en el que A) el compuesto aromático se selecciona del grupo formado por.



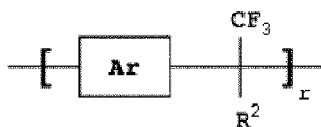
la trifluoroalquilcetona es un compuesto de la fórmula:



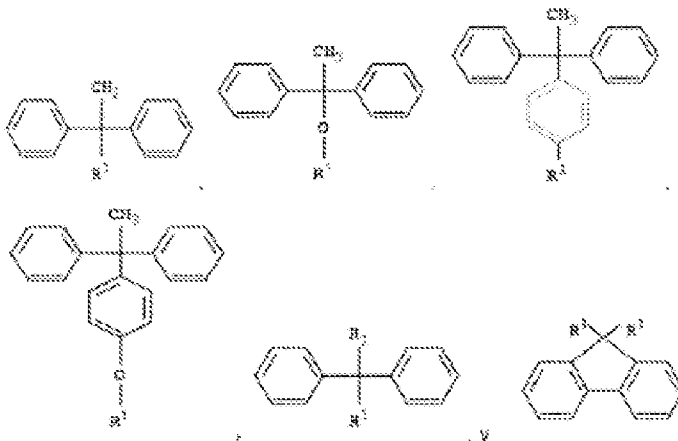
el polímero precursor bromoalquilado es un compuesto de la fórmula:



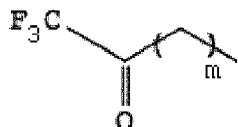
y el poliarileno es un compuesto de la fórmula:



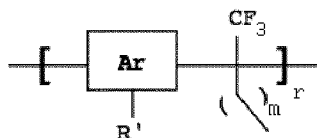
o en el que B) el compuesto aromático se selecciona del grupo formado por:



la trifluoroalquilcetona es un compuesto de la fórmula:

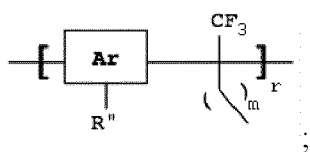


el polímero precursor bromoalquilado es un compuesto de la fórmula

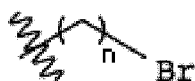


5

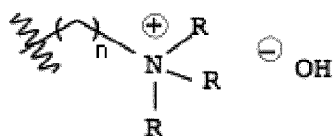
y, el poliarileno es un compuesto de la fórmula:



donde m es de 0 a 20, n es de 1 a 20, y r es de 100 a 1.000.000; donde R es alquilo;



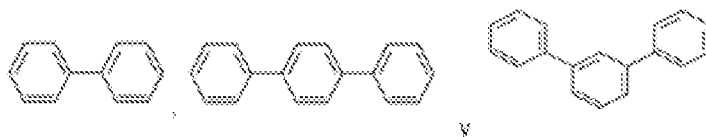
10 donde R¹ y R' son



y donde R² y R'' son...

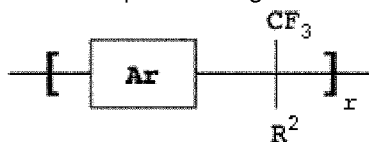
15

2. El método de la reivindicación 1 parte B), en el que la trifluoroalquil cetona incluye metil trifluorometil cetona.
3. El método de la reivindicación 1 parte A), en el que el compuesto aromático se selecciona del grupo que consiste en -



20

4. Un polímero según la fórmula I

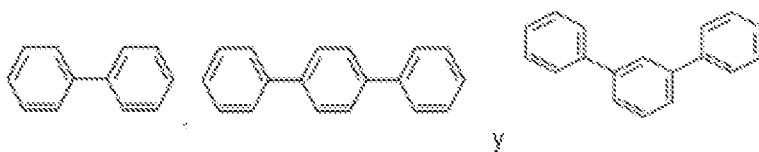


(fórmula I),

25

en el que Ar es un compuesto aromático como se define en la reivindicación 1 parte A), y n, r, R y R² son como se definen en la reivindicación 1.

5. El polímero de la reivindicación 4, en el que Ar se selecciona del grupo que consiste en

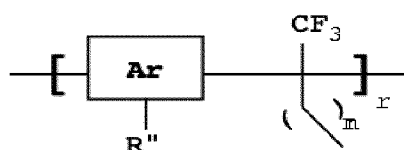


6. El polímero de la reivindicación 4 preparado a partir de la reacción de un polímero precursor bromoalquilado como se define en la reivindicación 1 parte A) con una trialquilamina de la fórmula NR_3 e hidróxido de sodio.

7. El polímero de la reivindicación 6 en el que el polímero precursor bromoalquilado se prepara como se define en la reivindicación 1 parte A).

8. El polímero de la reivindicación 7, en el que el ácido fuerte es ácido trifluorometanosulfónico.

9. Un polímero de fórmula III



(fórmula III),

donde Ar es como se define en la reivindicación 1 parte B), y m, n, r, R y R'' son como se definen en la reivindicación 1.

10. El polímero de la reivindicación 9 preparado a partir de la reacción de un polímero precursor bromoalquilado como se define en la reivindicación 1 parte B) con una trialquilamina de la fórmula NR_3 e hidróxido de sodio.

11. El polímero de la reivindicación 10 en el que el polímero precursor bromoalquilado se prepara como se define en la reivindicación 1 parte B).

FIG. 1

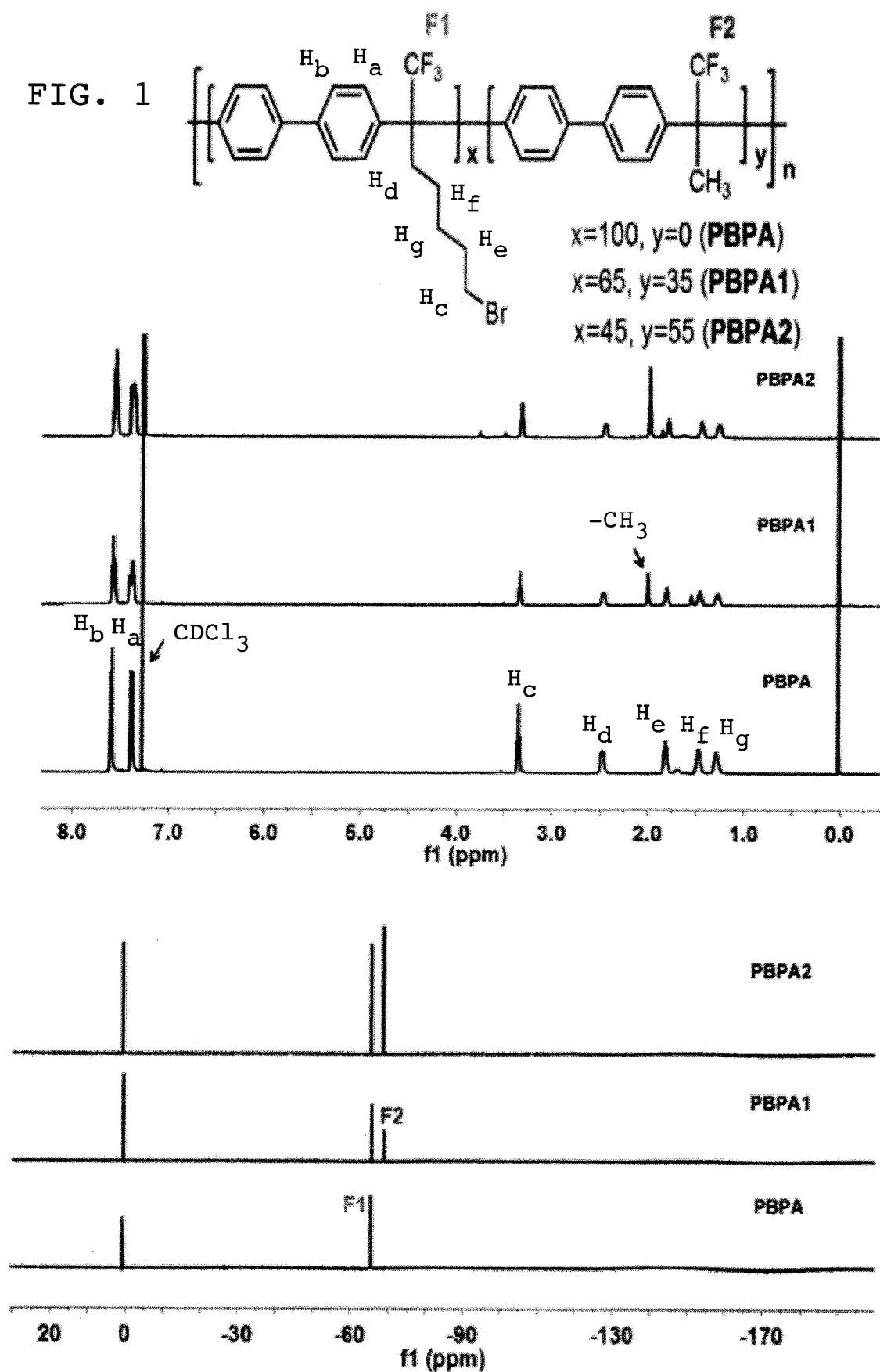


FIG. 2

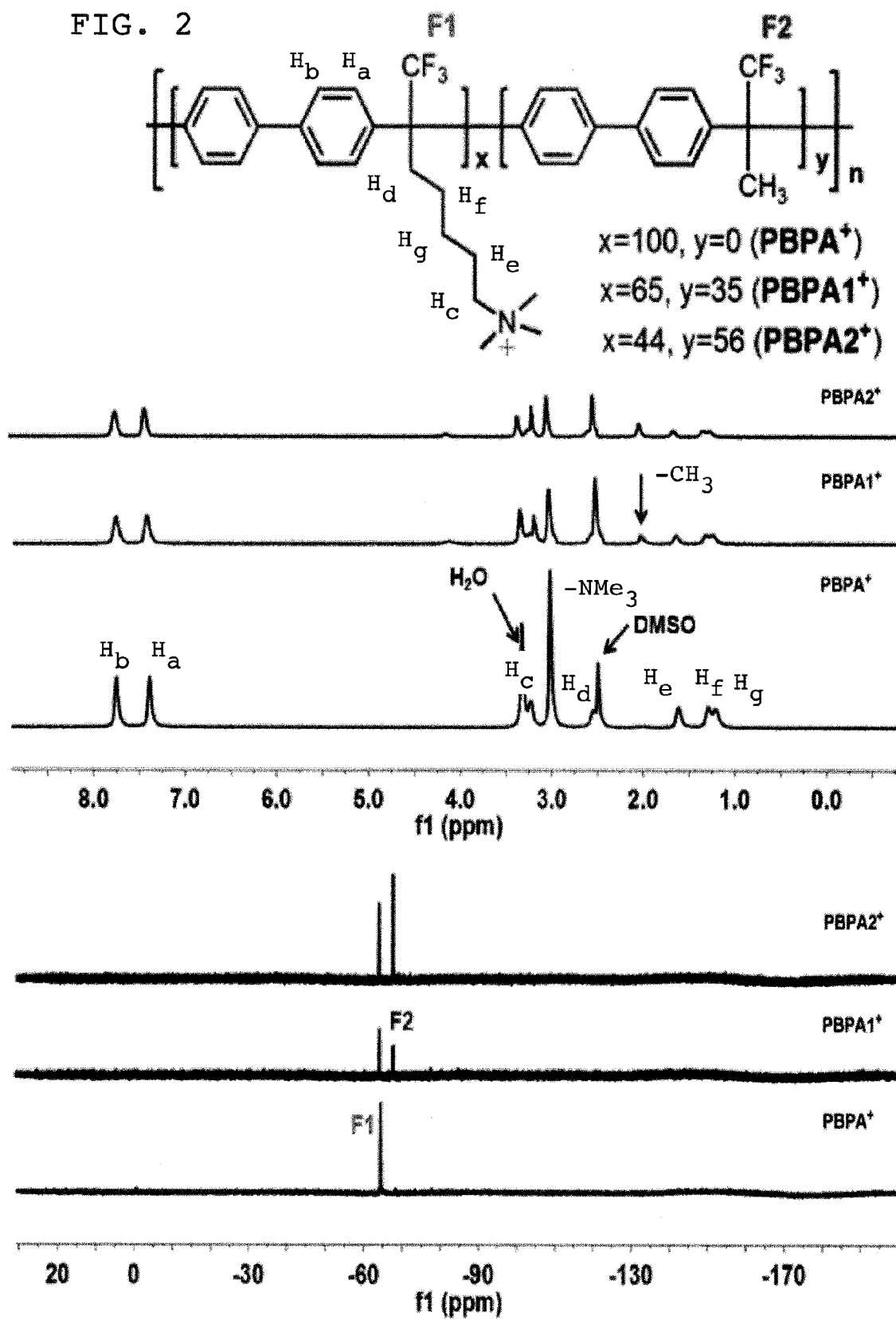


FIG. 3

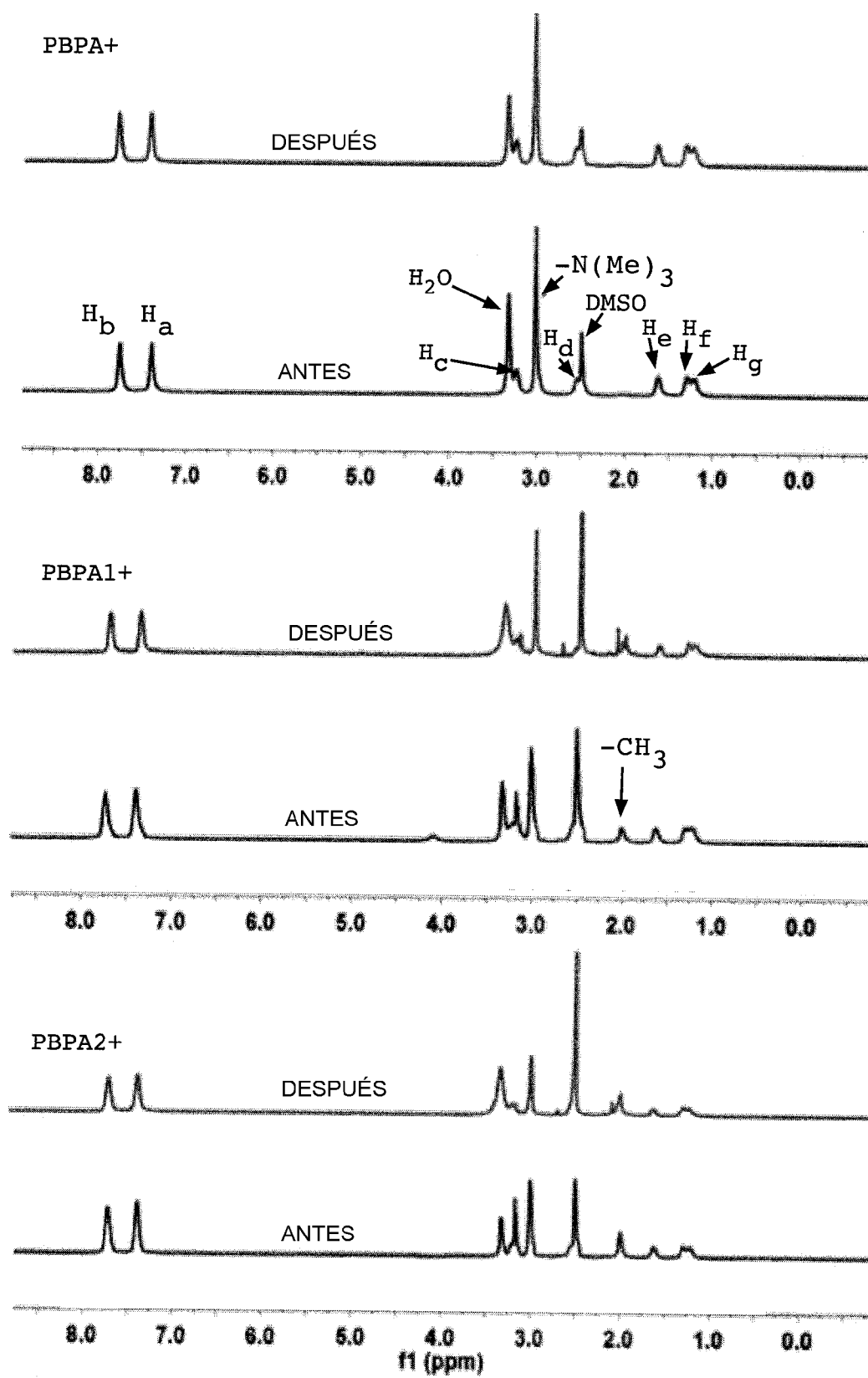


FIG. 4

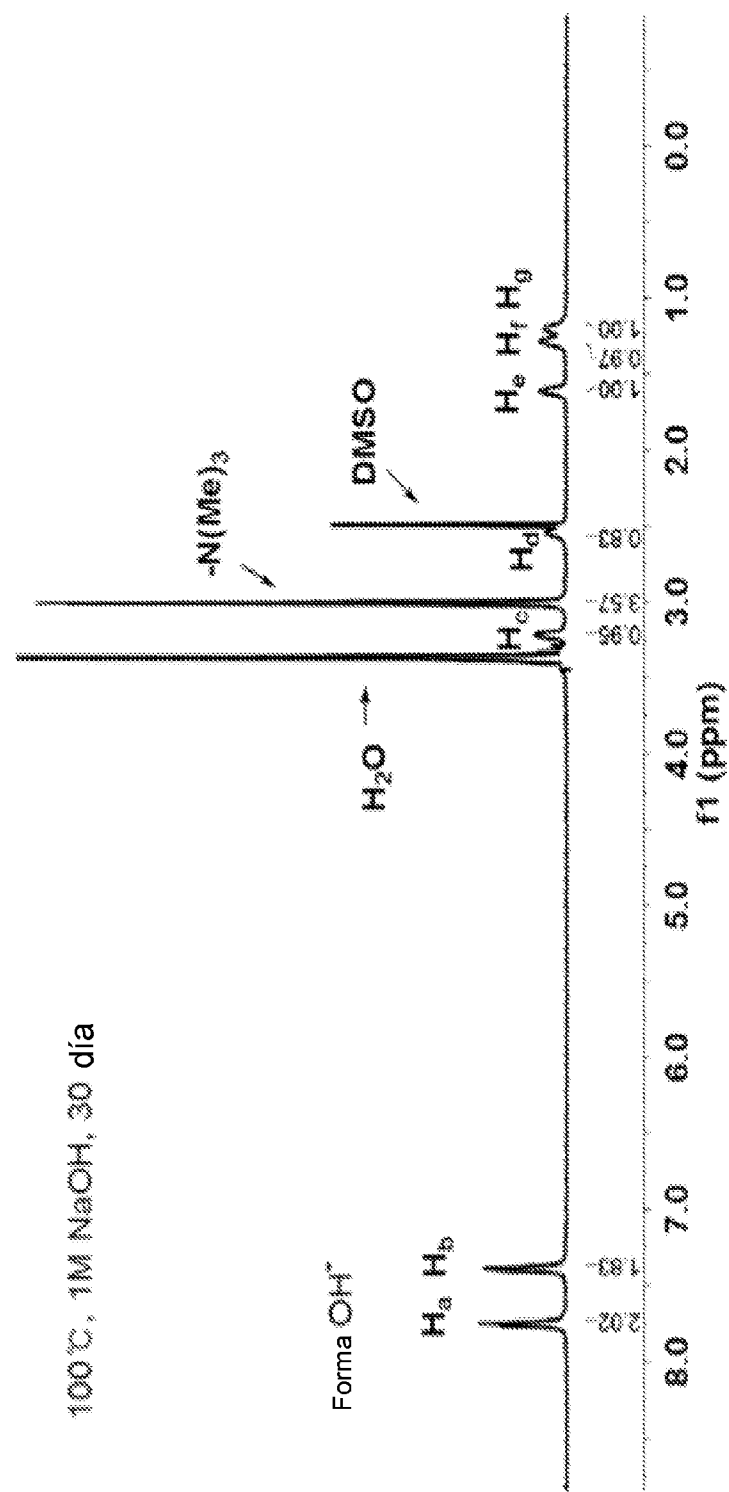


FIG. 5

