



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 363 322**

② Número de solicitud: 201030040

⑤ Int. Cl.:
C01B 31/02 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **15.01.2010**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **29.07.2011**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
29.07.2011

⑰ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** (Titular al 80 %)
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Fundación Privada Institut Catalá de Nanotecnología (Titular al 20 %)

⑱ Inventor/es: **Gutiérrez Capitán, Manuel;**
Llobera Adán, Andreu;
Fernández Sánchez, César;
Jiménez Jorquera, Cecilia y
Mendoza Gómez, Ernesto

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

㉑ Título: **Materiales conductores mediante funcionalización de polímeros con nanomateriales conductores.**

㉒ Resumen:

Materiales conductores mediante funcionalización de polímeros con nanomateriales conductores.

La presente invención se refiere un material conductor que comprende un polímero funcionalizado y a un nanomaterial conductor unidos mediante enlace covalente. La invención también se refiere a un procedimiento de obtención del material conductor sin modificar las propiedades ópticas del polímero y a su uso para la fabricación de sensores o electrodos.

ES 2 363 322 A1

DESCRIPCIÓN

Materiales conductores mediante funcionalización de polímeros con nanomateriales conductores.

5 La presente invención se refiere un material conductor que comprende un polímero funcionalizado y a un nanomaterial conductor unidos mediante enlace covalente. La invención también se refiere a un procedimiento de obtención del material conductor sin modificar las propiedades ópticas del polímero y a su uso para la fabricación de sensores o electrodos.

10 **Estado de la técnica anterior**

La mayoría de polímeros son aislantes eléctricos y, por lo tanto, se pueden utilizar como elementos pasivos en dispositivos eléctricos/electrónicos pero difícilmente como componentes activos. Por este motivo es interesante la producción de compuestos poliméricos conductores. Estos tienen un gran ámbito de aplicación en campos tan diversos como pueden ser la fabricación de sensores (cfr. Fernandez-Sanchez, C. *et al.* Plasma-activated multi-walled carbón nanotube-polystyrene composite substrates for biosensing. *Nanotechnology*, 20, (2009); Mendoza, E. *et al.* Scalable fabrication of immunosensors based on carbón nanotube polymer composites. *Nanotechnology*, 19, (2008)), la realización de moduladores ópticos de muy bajas pérdidas para su aplicación como (de)multiplexadores en sistemas de transferencia de señal, o su utilización como electrodos para celdas solares poliméricas (cfr. Wu, Z. C. *et al.* Transparent, conductive carbón nanotube films. *Science*. 305. 1273-1276 (2004)).

25 El auge en la investigación en nanomateriales ha permitido el desarrollo de nuevos compuestos poliméricos con nanomateriales conductores que mejoran sensiblemente las propiedades de éstos. La mejora se traduce en polímeros con mejores propiedades mecánicas, resistencia al calor y mejor conductividad térmica y eléctrica. En general, existen dos rutas para la introducción de nanomateriales conductores en polímeros: crear una pequeña capa en su superficie o bien dispersarlos en la matriz polimérica.

Los métodos para la creación de una pequeña capa en la superficie se basan en el depósito y adsorción de los nanomateriales, como pueden ser nanotubos de carbono (De, S. *et al.* Transparent, Flexible, and Highly Conductive Thin Films Based on Polymer - Nanotube Composites. *Acs Nano*, 3, 714-720 (2009)) o grafeno (Kim, K. S. *et al.* Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457, 706-710 (2009)). Esta técnica produce compuestos de una transparencia y conductividad razonable pero no garantiza la estabilidad del depósito con el tiempo debido a que los nanomateriales están solamente adsorbidos en su superficie.

35 **Descripción de la invención**

La presente invención proporciona un material que comprende un polímero funcionalizado y un nanomaterial conductor unidos entre sí por un enlace covalente, estos materiales están desarrollados mediante un procedimiento de inmovilización covalente de una monocapa de sustancias conductoras, como por ejemplo nanotubos de carbono. La presente invención también proporciona el uso de estos materiales como conductores en la fabricación de sensores y electrodos.

Es decir, la presente invención se refiere a la fabricación de superficies conductoras sobre polímeros mediante la funcionalización de éste con nanomateriales conductores.

45 En resumen, se ha desarrollado una técnica basada en la funcionalización covalente de polímeros con nanomateriales. De esta manera se han obtenido materiales con sus propiedades ópticas inalteradas pero que presentan conductividad eléctrica.

50 El hecho de que las propiedades ópticas del polímero se vean inalteradas, es debido a que se puede depositar solamente una monocapa de sustancias conductoras.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un material que comprende:

- 55 a. un polímero, y
b. una monocapa que comprende un material conductor nanoestructurado,
unidos mediante enlace covalente.

60 Preferiblemente el enlace covalente está comprendido por un grupo que se selecciona de entre amida, hidroxilamina, amina secundaria, imina o tiourea.

65 Por nanomaterial conductor se refiere en la presente invención a un conductor eléctrico de tamaño nanométrico, conductores eléctricos pueden ser los metales y sus aleaciones, u otros materiales, no metálicos, que también poseen la propiedad de conducir la electricidad como lo son en una realización preferida los nanofilamentos de carbono o el grafeno. Siendo en una realización más preferida dichos nanofilamentos de carbono nanotubos de carbono.

ES 2 363 322 A1

El polímero puede ser preferiblemente un polímero en base de silicio o carbono, más preferiblemente el polímero en base de silicio es polidimetilsiloxano (PDMS), y más preferiblemente el polímero en base de carbono se selecciona entre poliestireno o SU-8.

5 En la presente invención se entiende por "SU-8", a una fotoresina polimérica de base epoxídica, en concreto se refiere a un glicidil-éter derivado del Bisfenol-A novolac. Dicho polímero se describe en la patente US4882245.

10 En una realización más preferida, el material conductor posee monocapas conductoras de nanotubos de carbono (CNT) sobre la superficie del polímero polidimetilsiloxano (PDMS), unidos mediante enlace tipo amida.

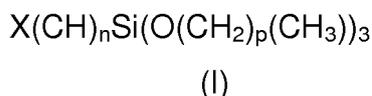
10 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención del material descrito anteriormente, que comprende:

- 15 a. oxidación del polímero,
- b. funcionalización del polímero oxidado en la etapa (a) con reactivos con grupos amino, halógeno, aldehído, tiol, epoxi o isotiocianato.
- 20 c. unión covalente del material conductor funcionalizado con grupos carboxilo, tiol o amino al polímero obtenido en la etapa (b).

25 En una realización preferida del procedimiento de la invención, las etapas de la (a) a la (c) se realizan de forma consecutiva. Mientras que las etapas (a) y (c) se realizan en solución acuosa, la etapa (b) se realiza en solución alcohólica.

Preferiblemente la oxidación de la etapa (a) se lleva a cabo con HCl y H₂O₂ en agua, pudiendo estar esta agua desionizada.

30 En una realización preferida el reactivo empleado en la etapa (b) para la funcionalización es un organosilano de fórmula (I)



donde

40 n es entre 1 y 11,

p es 0 ó 1, y

X se selecciona de entre grupos amino, halógeno, aldehído, tiol, arilepoxi o isotiocianato.

45 En una realización más preferida el reactivo organosilano es 3-aminopropiltrimetoxisilano.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, la sustancia conductora empleada en la etapa (c) ha sido previamente oxidada.

50 Las aplicaciones de estos materiales conductores son diversas e incluyen el ámbito de los sensores, o los electrodos para celdas solares poliméricas ya que las propiedades ópticas del polímero están inalteradas.

55 Por tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del material de la presente invención, como material conductor. Preferiblemente en la fabricación de sensores o electrodos, siendo más preferiblemente el sensor de tipo electroquímico y/o óptico.

En otra realización preferida, el material conductor de la invención, se utiliza como electrodo para la fabricación de células solares, celdas de combustibles o supercapacitores.

60 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

65

Descripción de las figuras

Fig. 1. Muestra una imagen de microscopia electrónica de barrido (SEM) de una monocapa de CNTs formada sobre PDMS. El pequeño hueco en la superficie se ha preparado atacando selectivamente la monocapa mediante un FIB.

Fig. 2. Muestra el espectro de absorción óptica de una muestra de PDMS antes y después de ser funcionalizada con CNTs.

Fig. 3. Muestra la curva Intensidad frente al voltaje para una muestra de PDMS funcionalizada con CNTs.

Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad del material conductor y su procedimiento de obtención para ser usados como sensores o electrodos.

Ejemplo 1

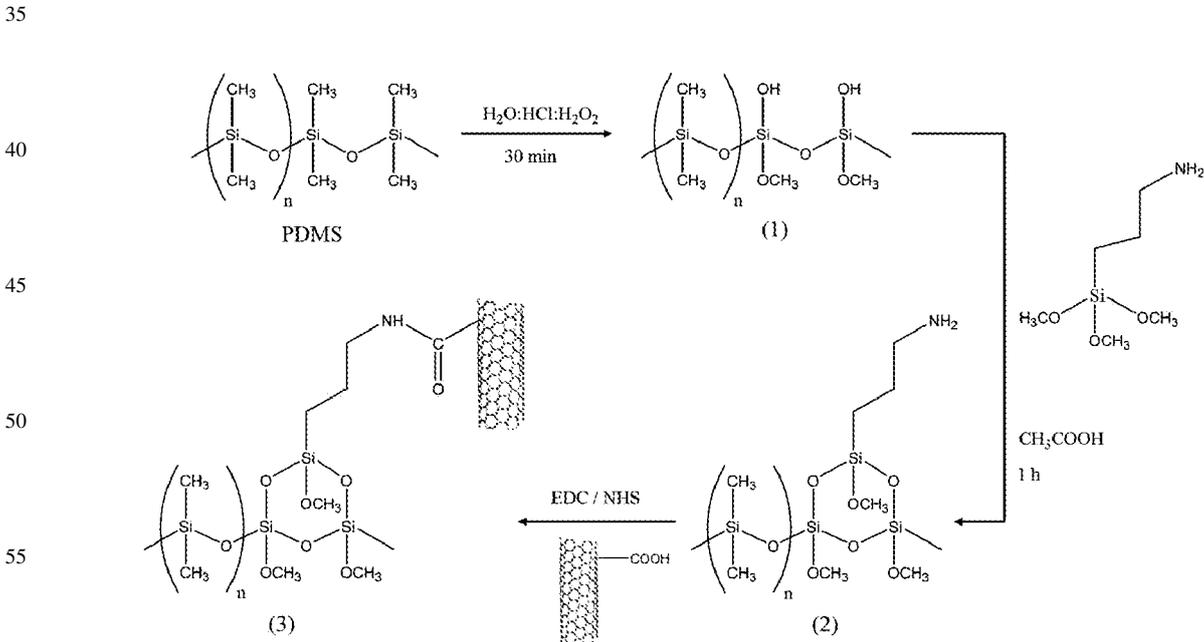
El estudio se ha realizado con PDMS y CNTs pero se puede extender, ajustando los procesos químicos, los polímeros y nanomateriales compatibles con el proceso de funcionalización covalente mediante los grupos funcionales adecuados.

Concretamente, el PDMS se prepara mezclando el agente curante y el elastómero base en una proporción 1:10 (v/v) y desgasificando la mezcla en una cámara de vacío. Finalmente, la mezcla se cura en una placa calefactora a 60°C durante 1 hora para obtener el polímero.

El protocolo químico para la oxidación química del PDMS, la introducción de grupos funcionales y su posterior funcionalización con CNTs. se detalla en el esquema I. La aplicabilidad de este método se extiende a otros polímeros en base de silicio o carbono mediante la generación de los grupos funcionales adecuados.

Esquema I

Síntesis de un material conductor transparente



En el caso de polímeros en base de silicio, como el PDMS, es necesaria una limpieza previa de la superficie con etanol y agua desionizada para eliminar cualquier impureza orgánica e inorgánica. El primer paso del protocolo propuesto es la oxidación de la superficie para crear grupos hidroxilo (-OH).

Para ello se sumerge el PDMS a tratar en una solución de H₂O:HCl:H₂O₂ con una proporción 5:1:1 en volumen, y se deja reaccionar con agitación vigorosa durante 30 minutos (1). Este tratamiento ácido y oxidante es capaz de romper los enlaces Si-CH₃ y generar enlaces silanol (Si-OH) en la superficie del PDMS. Seguidamente, enjuagar con agua y secar el polímero con gas de N₂.

ES 2 363 322 A1

El siguiente paso es el proceso de silanización. Para ello se incuba el PDMS en una solución de etanol que contiene 50 mM de ácido acético (CH_3COOH) y 20% (v/v) de 3-aminopropiltrimetoxisilano durante 1 hora. De esta manera los grupos silanol reaccionan con los grupos metoxi hidrolizables del silano ($-\text{OCH}_3$) para generar enlaces siloxano (Si-O-Si) e introduciendo un grupo amino ($-\text{NH}_2$) terminal en la superficie del PDMS (2). Seguidamente, enjuagar tres veces con etanol y secar en una estufa a 60°C durante 30 minutos.

Finalmente, los CNTs, que han sido oxidados previamente para crear grupos carboxílicos en su superficie, se inmovilizan covalentemente en la superficie del PDMS. Para ello el PDMS se pone en contacto con una dispersión de CNTs en agua desionizada ($100 \mu\text{g/ml}$) y seguidamente se añade N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida (EDC) y N-hidroxisuccinimida (NHS) hasta una concentración de 6 mg/ml y 4 mg/ml, respectivamente. Esto se puede hacer pesando la cantidad necesaria de cada reactivo y disolviéndolos en una pequeña cantidad de agua. Una vez añadidos estos dos crosslinkers, se deja reaccionar en agitación suave durante toda una noche (12 horas).

Usando esta estrategia se activan los grupos carboxílicos de los CNTs permitiendo un enlace amida con los grupos amino del polímero (3). Para acabar, se enjuaga el PDMS ahora funcionalizado con CNTs tres veces con SDS 1%, tres veces con HCl 0.1 M y tres veces más con agua desionizada, antes de secarlo con N_2 .

Cabe destacar que se trata de una metodología realizada íntegramente en solución, que es simple y conveniente para muchas aplicaciones a gran escala y no requiere de instrumental complejo.

El material obtenido se caracterizó de la siguiente forma:

La figura 2 muestra una fotografía de microscopia electrónica de barrido de una superficie de PDMS funcionalizada mediante el protocolo desarrollado con CNTs. Como se puede observar hay una capa de nanotubos de carbono entrelazados en la superficie del material. La imagen muestra un pequeño agujero que se ha realizado mediante un Focused Ion Beam (FIB) para eliminar la capa de CNTs y poder comprobar su grosor. Se puede observar claramente como los CNTs están formando una monocapa cubriendo el PDMS en toda su superficie.

En la figura 3 se muestra el espectro de absorción óptica de una muestra de PDMS antes y después del proceso de funcionalización. Las propiedades ópticas del material antes y después de su funcionalización con CNT son, dentro del error experimental, iguales ya que una monocapa de CNTs de unos 10 nm de grosor no es suficiente para modificarlas.

Si bien no hay variación en las propiedades ópticas, hay una gran variación en las propiedades eléctricas del material. La Figura 4 muestra una curva $I(V)$ para un compuesto de PDMS funcionalizado con CNTs. El PDMS es un aislante eléctrico, y después de su funcionalización muestra una resistividad del orden de $10^{-1} \Omega\text{m}$ que es solamente un orden de magnitud mayor que el conductor transparente por excelencia, el ITO ("indium-tin oxide"). Si bien la resistencia es de momento mayor que la del ITO, los CNTs tienen una gran estabilidad química y el compuesto no presenta degradación con el tiempo como suele ocurrir con el ITO. Además la preparación de estos compuestos resulta mucho más económica que el depósito de ITO mediante técnicas de depósito físico.

REIVINDICACIONES

1. Material que comprende:

- 5 a. un polímero, y
b. una monocapa que comprende un material conductor nanoestructurado,

10 unidos mediante enlace covalente.

2. Material según la reivindicación 1, donde el enlace covalente está comprendido por un grupo que se selecciona de entre amida, hidroxilamina, amina secundaria, imina o tiourea.

15 3. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, el material conductor es un nanomaterial de carbono.

4. Material según la reivindicación 3, donde el nanomaterial de carbono se selecciona entre nanofilamentos de carbono o grafeno.

20 5. Material según la reivindicación 4, donde los nanofilamentos de carbono son nanotubos de carbono.

6. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el polímero es en base a silicio o carbono.

7. Material según la reivindicación 6, donde el polímero en base de silicio es polidimetilsiloxano (PDMS).

25 8. Material según la reivindicación 6, donde el polímero en base de carbono se selecciona entre poliestireno o SU-8.

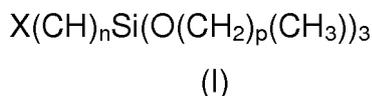
30 9. Procedimiento de obtención de un material conductor según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende:

- a. oxidación del polímero;
b. funcionalización del polímero oxidado en la etapa (a) con reactivos con grupos amino, halógeno, aldehído, tiol, epoxi o isotiocianato.
35 c. unión covalente del material conductor funcionalizado con grupos carboxilo, tiol o amino al polímero obtenido en la etapa (b).

40 10. Procedimiento según la reivindicación 9, donde las etapas (a) a (c) se realizan de forma consecutiva en solución.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, donde la oxidación de la etapa (a) se lleva a cabo con HCl y H₂O₂ en agua.

45 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, donde el reactivo empleado en la etapa (b) para la funcionalización del polímero es un organosilano de fórmula (I)



50 donde

55 n es entre 1 y 11,

p es 0 ó 1 y

60 X se selecciona de entre grupos amino, halógeno, aldehído, tiol, arilepoxi o isotiocianato.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde el reactivo organosilano es 3-aminopropiltrimetoxisilano.

65 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, donde la sustancia conductora empleada en la etapa (c) ha sido previamente oxidada.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, donde el reactivo usado para llevar a cabo la etapa (c) es una carbodiimida.

ES 2 363 322 A1

16. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, como material conductor.

17. Uso del material conductor según la reivindicación 16, como material conductor en la fabricación de sensores o electrodos.

5

18. Uso del material conductor según la reivindicación 17, donde el sensor es electroquímico y/o óptico.

19. Uso del material conductor según la reivindicación 17, donde el electrodo es para la fabricación de células solares, celdas de combustibles o supercapacitores.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

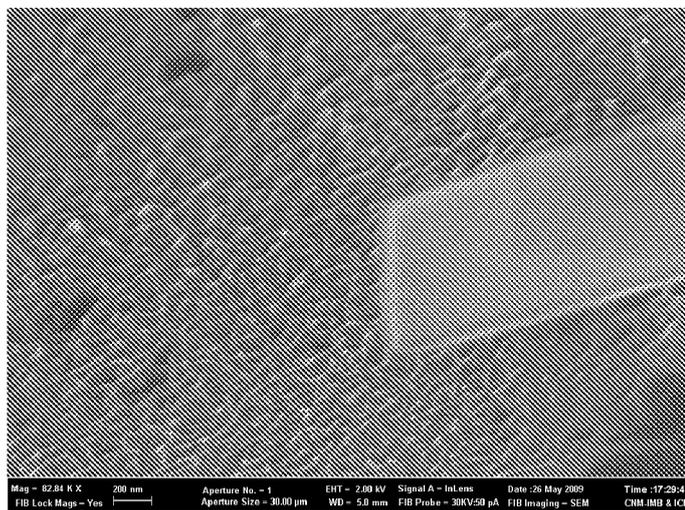


FIG. 1

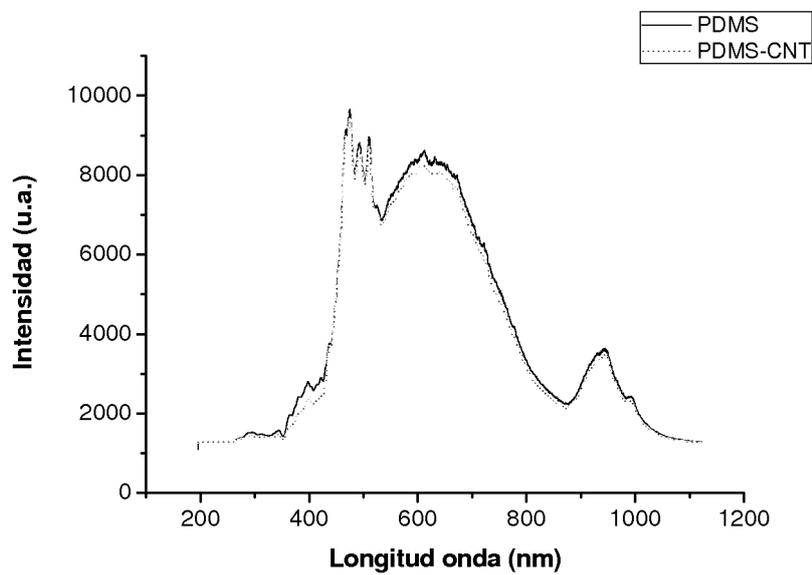


FIG. 2

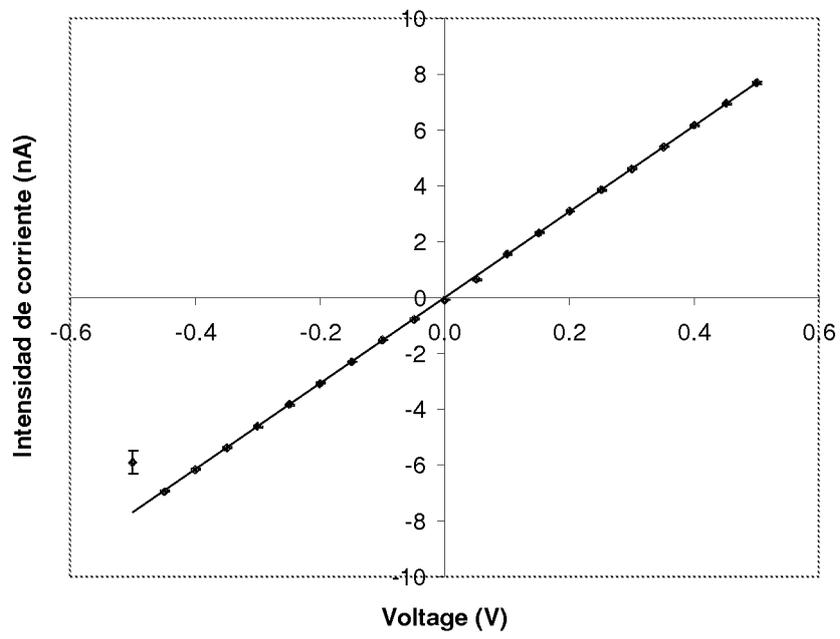


FIG. 3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud: 201030040

②² Fecha de presentación de la solicitud: 15.01.2010

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: **C01B31/02** (2006.01)
B82Y30/00 (2011.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2009100462 A2 (MICRODYSIS) 13.08.2009, párrafos [0005]-[0010],[0037]-[0047].	1-19
A	REDDY, K.R., et al., Conducting polymer functionalized multi-walled carbon nanotubes with noble metal nanoparticles: synthesis, morphological characteristics and electrical properties, Synthetic Metals, 2009, Vol. 159, págs. 595-603; resumen; fig. 1; esquema 1.	1-19
A	MYLVAGANAM, K., et al., Fabrication and application of polymer composites comprising carbon nanotubes, Recent Patents on Nanotechnology, 2007, Vol. I, págs. 59-65; figs. 1 y 2.	1-19
A	CHEN, Y., et al., Enhanced optical and electrical properties of PEDOT:PSS films by the addition of MWCNT-sorbitol, Synthetic Metals, 2009, Vol.159, págs. 1701-1704; resumen; fig. 1.	1-19
A	FENGLI, Q., et al., Amperometric biosensor for choline based on layer-by-layer assembled functionalized carbon nanotube and polyaniline multilayer film, Analytical Biochemistry, 2005, Vol. 344, págs. 108-114; resumen; apartado "preparation of the electrodes"; y fig. 4. HONGMEI, L., et al., A novel multiwalled carbon nanotubes bonded fused-silica fiber for solid phase microextraction-gas chromatographic analysis of phenols in water samples, Talanta, 2009, Vol. 78, págs. 929-935; resumen y fig. 1.	1-19

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
03.06.2011

Examinador
M. García Poza

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, B82Y

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, CAPLUS, NPL

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 03.06.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-19	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-19	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2009100462 A2 (MICRODYSIS)	13.08.2009
D02	REDDY, K.R., et al., Conducting polymer functionalized multi-walled carbon nanotubes with noble metal nanoparticles: synthesis, morphological characteristics and electrical properties, <i>Synthetic Metals</i> , 2009, Vol. 159, págs. 595-603.	
D03	MYLVAGANAM, K., et al., Fabrication and application of polymer composites comprising carbon nanotubes, <i>Recent Patents on Nanotechnology</i> , 2007, Vol. I, págs. 59-65.	
D04	CHEN, Y., et al., Enhanced optical and electrical properties of PEDOT:PSS films by the addition of MWCNT-sorbitol, <i>Synthetic Metals</i> , 2009, Vol. 159, págs. 1701-1704.	
D05	FENGLI, Q., et al., Amperometric biosensor for choline based on layer-by-layer assembled functionalized carbon nanotube and polyaniline multilayer film, <i>Analytical Biochemistry</i> , 2005, Vol. 344, págs. 108-114; resumen.	
D06	HONGMEI, L., et al., A novel multiwalled carbon nanotubes bonded fused-silica fiber for solid phase microextraction-gas chromatographic analysis of phenols in water samples, <i>Talanta</i> , 2009, Vol. 78, págs. 929-935.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un material que comprende un polímero y una monocapa de un material conductor nanoestructurado unidos mediante enlace covalente.

El documento D01 divulga un procedimiento de funcionalización de una superficie polimérica para crear, por ejemplo, nanotubos de carbono embebidos en la superficie del polímero (párrafos [0005]-[0010]; [0037]-[0047]).

El documento D02 divulga nanotubos de carbono cuya superficie ha sido recubierta por un polímero mediante enlace covalente (resumen; fig. 1; esquema 1).

El documento D03 divulga nanotubos de carbono dispersados en matrices poliméricas (figs. 1 y 2).

El documento D04 divulga nanotubos de carbono mezclados con PEDOT: PSS en forma de láminas (resumen; fig.1).

El documento D05 divulga una estructura de multicapas formada por capas de nanotubos de carbono y polímero sobre un sustrato, siendo la capa de nanotubos la más cercana al sustrato (resumen; apartado "preparation of the electrodes"; y fig.4).

El documento D06 divulga un material que comprende fibras de sílice con una capa de nanotubos de carbono en su superficie (resumen y fig.1).

Ninguno de los documentos citados, considerados el estado de la técnica más cercano, divulga un material que comprende un polímero y una monocapa que comprende un material conductor nanoestructurado unidos mediante enlace covalente, tal y como se recoge en la reivindicación 1 de la solicitud. Tampoco sería obvio para el experto en la materia llegar a este material a partir de la información divulgada en dichos documentos, por lo tanto el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 19 presenta novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).