

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 058**

51 Int. Cl.:
C08G 61/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07797576 .1**
96 Fecha de presentación: **18.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2021396**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.02.2009**

54 Título: **POLIMERIZACIÓN DE 3,4-ALQUILENDIOXIPIRROL Y 3,4-ALQUILENDIOXIFURANO EXENTA DE CATALIZADORES.**

30 Prioridad:
18.05.2006 US 801519 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.12.2011

73 Titular/es:
**UNIVERSITY OF FLORIDA RESEARCH
FOUNDATION, INC.
223 GRINTER HALL
GAINESVILLE, FL 32611, US**

72 Inventor/es:
**REYNOLDS, John, Robert y
WALCZAK, Ryan, Michael**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 370 058 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

Polimerización de 3,4-alquilendioxipirrol y 3,4-alquilendioxifurano exenta de catalizadores.

Campo de la invención

5 La invención está dirigida a métodos de formación de polímeros conductores conjugados. Particularmente, está dirigida a la formación de polipirroles y polifuranos sustituidos.

Antecedentes de la invención

10 Los polímeros conductores conjugados han generado un gran interés debido a sus moderadas movilidades de carga, su capacidad para ser dopados por redox a composiciones altamente conductoras, junto con la capacidad de cambiar sus propiedades ópticas de manera reversible. Los polímeros conductores muestran un potencial en aplicaciones comerciales, que incluyen materiales que cambian de color, conductores, revestimientos antiestáticos, componentes electrónicos, dispositivos fotovoltaicos y dispositivos emisores de luz. Los productos comerciales de polímeros conductores son potencialmente rentables, se procesan más fácilmente, son de peso más ligero y más flexibles mecánicamente, que los productos fabricados a partir de materiales alternativos en las tecnologías existentes. Una clase de polímeros conductores, poliheterocíclicos, que incluyen polipirroles y polifuranos, son una clase bien conocida de polímeros conductores. Tales polímeros conductores poliheterocíclicos han sido estudiados de manera extensiva en dispositivos electrocrómicos, dispositivos fotovoltaicos, conductores transparentes, revestimientos antiestáticos, y como la capa de transporte de huecos en diodos emisores de luz. Agregar un puente de 3,4-alquilendioxi en el heterociclo permite un poliheterociclo modificado, donde el puente no causa un cambio conformacional indeseable en la cadena principal del polímero, y el efecto donador de electrones de los sustituyentes oxigenados aumenta el HOMO (orbital molecular ocupado más alto, por sus siglas en inglés) del polímero conjugado, reduciendo tanto su potencial de oxidación como su espacio de banda electrónica.

15 Los poli(3,4-alquilendioxi)pirroles son polímeros conjugados que muestran un gran potencial debido a su amplio intervalo de espacios de banda, bajos potenciales de oxidación, compatibilidad biológica y flexibilidad hacia la funcionalización. Sin embargo, su progreso ha estado limitado hasta cierto punto debido a las difíciles e ineficaces rutas sintéticas para los monómeros de 2,5-dihidro-3,4-alquilendioxi)pirrol. Los poli(3,4-alquilendioxi)furano)s no son bien conocidos, habiendo sido reportados sólo en una solicitud de patente japonesa.

20 Los polímeros de 3,4-alquilendioxi-heterociclo basados en pirrol y en furano se preparan comúnmente mediante la polimerización oxidativa química o electroquímica de 3,4-alquilendioxi)pirroles o 3,4-alquilendioxi)furanos. Sin embargo, estos monómeros, con hidrógeno en las posiciones 2 y 5 del anillo heterocíclico, no se sintetizan fácilmente de una manera eficaz. Estas síntesis, de manera general, implican múltiples etapas, en las que una o más de las etapas son difíciles o deficientes en rendimiento. La polimerización química de 3,4-alquilendioxi)pirroles se lleva a cabo típicamente con un agente oxidante, tal como cloruro férrico o cloruro cúprico. Esto da como resultado un polímero dopado que es a menudo insoluble, a menos que se use un polielectrolito, tal como poli(ácido estirenosulfónico), para dar una disolución de polímero procesable. En muchos polímeros, el uso de oxidantes químicos tales como el cloruro férrico da como resultado un material con metales atrapados, que son difíciles de retirar. Los furanos son sensibles a y sufren descomposición en presencia de ácido. Los complejos de poli(ácido estirenosulfónico) de los polímeros tienen sitios ácidos en exceso presentes en el material final que pueden degradar los materiales que se usan comúnmente como electrodos.

25 Los poli(3,4-alquilendioxi)ti)fenos se preparan a menudo de una manera similar a la de los poli(3,4-alquilendioxi)pirrol)es, donde, de nuevo, resulta un polímero dopado tras la polimerización. Para obtener el polímero neutro, se ha empleado una policondensación promovida por un complejo de Ni(0) de los 2,5-dihalo-3,4-etilendioxi)ti)fenos. Sin embargo, de esta manera resultan polímeros no procesables (Yamamoto et al., *Synth. Met.* **1999**, *100*, 237; Yamamoto et al., *Polymer* **2002**, *43*, 711) o sólo se forman materiales de bajo peso molecular (Tran-Van et al., *Synth. Met.* **2001**, *119*, 381; Tran-Van et al., *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 1378).

30 Balk et al., patente de EE.UU. N° 7.034.104, describe que el 2,5-dihalo-3,4-dialquilo)xi- o el 2,5-dihalo-3,4-alquilendioxi)ti)fenos pueden ser polimerizados con un ácido. Aunque reivindicada como que comprende un catalizador ácido, la polimerización requirió un equivalente estequiométrico de hasta 20 veces de exceso de ácido, en relación al monómero en disolución, a temperaturas que superaban 100°C para conseguir un polímero dopado con conductividades entre 19 y 255 S/cm después de la retirada del disolvente.

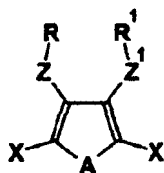
35 Para conseguir una estructura de polímero bien definida del poli(3,4-etilendioxi)ti)fenos, la polimerización en estado sólido del 2,5-dihalo-3,4-etilendioxi)ti)fenos fue estudiada por Meng et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15151. La polimerización del monómero de dibromo se produce a temperatura ambiente pero sólo a lo largo de un periodo de tiempo extremadamente largo. La polimerización se produce en un periodo de tiempo significativamente más corto en estado cristalino con el monómero de dibromo cuando se calienta ligeramente por debajo del punto de fusión de 96-7°C, pero no en estado líquido, en que se funde rápidamente. El compuesto se polimerizó espontáneamente a aproximadamente 140°C si se calentaba lentamente en una muestra grande, pero esta polimerización fue atribuida a la acumulación de impurezas catalíticas, y no fue posible la polimerización en disolución. El monómero de di)odo, punto de fusión 185-8°C, puede ser polimerizado pero sólo a temperaturas superiores a 130°C. El monómero de

dicloro, punto de fusión 60-2°C, no se polimeriza en estado sólido. Las diferencias en la capacidad de polimerización son atribuidas a la diferencia en la estructura cristalina. La distancia entre átomos de halógeno intermoleculares en relación a la suma de sus radios de van der Waals fue correlacionada con la conclusión de que la polimerización es promovida cuando la suma de sus radios de van der Waals excede la distancia entre los átomos de halógeno intermoleculares, como en los cristales de dibromo y diyodo pero no en los cristales de dicloro. Otra correlación hecha con la capacidad de polimerización fue con el ángulo carbono-halógeno-halógeno en la estructura cristalina. Este ángulo es casi un ángulo recto en los cristales de dibromo y diyodo, 106,7° y 101,6° respectivamente, pero los átomos son colineales, 180°, en el cristal de dicloro. Por ello, este estudio indica que no se debería esperar polimerización en estado líquido o disolución, y sólo se debería esperar en estado cristalino si se sabe que la estructura cristalina tiene el espaciado y orientación apropiados de las unidades del monómero dentro del cristal.

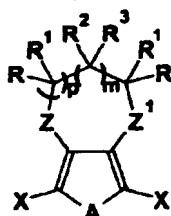
Aunque la polimerización de 2,5-dihalo-3,4-alquilendioxitiofenos se reportó primero hace ocho años, la polimerización de los 2,5-dihalo-3,4-alquilendioxipirroles y 2,5-dihalo-3,4-alquilendioxifuranos no se ha reportado, ni con ni sin catalizador. Sería deseable preparar poli(3,4-alquilendioxipirrol)es o poli(3,4-alquilendioxifurano)s mediante la polimerización de estos monómeros dihalo, ya que estos se pueden preparar en un rendimiento mucho más alto que los 3,4-alquilendioxipirroles y 3,4-alquilendioxifuranos y se purifican mucho más fácilmente. Esto debe conducir a una reducción en el coste de los polímeros. Algunas de las aplicaciones para los polímeros preparados por tal método podrían ser para ventanas, espejos y pantallas electrocrómicos; transistores de efecto campo, supercapacitores, baterías y otros componentes electrónicos; papel electrónico; camuflaje; conductores antiestáticos; y dispositivos fotovoltaicos. Reynolds et al. discuten otros estudios sobre 3,4-alquilendioxipirroles en *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6873.

Compendio de la invención

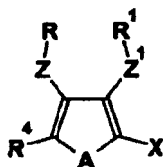
La presente invención está dirigida a un método de preparación de un polipirrol sustituido, polifurano sustituido, o sus copolímeros mediante la polimerización de al menos un monómero de 2,5-dihalo-3,4-pirrol disustituido, al menos un monómero de 2,5-dihalo-3,4-furano disustituido, o una mezcla de estos monómeros de la fórmula:



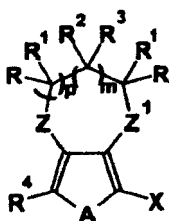
o la fórmula:



donde X es independientemente I; Z y Z¹ son independientemente O o S; A es O o NR'; m es 0,1 ó 2; p es 0 ó 1; y R, R', R¹, R² y R³ son independientemente H, alquilo, arilo, alquilarilo, un grupo alquilo funcional, arilo funcional, arilalquilarilo funcional, alquilarilo funcional, y donde cualquiera de o todos los múltiples sustituyentes R, R¹, R² o R³ se eligen independientemente. La polimerización se puede llevar a cabo con un monómero sólido, con un monómero líquido o con el monómero como un soluto en disolución. El proceso de polimerización puede incluir en la mezcla de monómeros al menos un monómero monohalo de taponación terminal de la fórmula:

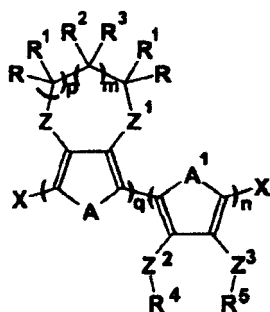


o la fórmula:



donde X es independientemente F, Cl, Br o I; Z y Z¹ son independientemente O o S; A es O o NR'; m es 0, 1 o 2; p es 0 o 1; y R, R', R¹, R², R³ y R⁴ son independientemente H, alquilo, arilo, alquilarilo, un grupo alquilo funcional, arilo funcional, arilalquilarilo funcional, alquilarilo funcional, y donde cualquiera o todos los múltiples sustituyentes R, R', R¹, R² o R³ se eligen independientemente. Un monómero polihalo reticulador con dos o más de monómeros dihalo conectados por un enlace o serie de enlaces entre cualquier grupo R, R', R¹, R² o R³ de dos o más monómeros dihalo puede permitir la formación de un polímero ramificado o una red. Tras la formación del polímero, se puede añadir hidrazina para ayudar a la retirada de productos secundarios y facilitar el aislamiento del polímero. El monómero o mezcla de monómeros puede ser polimerizado como un revestimiento sobre un sustrato sólido desde una fase fluida del monómero líquido o de un monómero en disolución. El sustrato puede tener cualquier forma o estructura, como por ejemplo, una fibra. Cuando el sustrato sólido no es pegajoso, no se adhiere al polímero resultante, el polímero puede ser deslaminado de la superficie del sustrato como una película independiente. Alternativamente, la película puede resultar de colar una mezcla fluida de monómeros de polimerización en un líquido no disolvente, no miscible. Aunque se cuele desde una disolución, el disolvente puede ser total o parcialmente retirado antes de la polimerización del monómero dihalo. Se puede incluir un ácido en la mezcla de polimerización para promover la polimerización, donde el ácido puede ser cualquier ácido de Lewis, ácido prótico, ácido orgánico o ácido polimérico apropiados.

La invención permite la formación de un polipirrol, polifurano, o copolímero de estos monómeros heterocíclicos con dos grupos terminales halógeno, como un α,Ω -dihalo-poli(3,4-pirrol disustituido), α,Ω -dihalo-poli(3,4-furano disustituido), α,Ω -dihalo-copoli(3,4-pirrol disustituido), α,Ω -dihalo-copoli(3,4-furano disustituido) o α,Ω -dihalo-copoli(3,4-pirrol disustituido-3,4-furano disustituido), donde el polipirrol, el polifurano o el copolímero tiene la fórmula:



donde X es independientemente I; Z, Z¹, Z² y Z³ son independientemente O o S; A y A¹ son independientemente O o NR'; m es 0, 1 o 2; p es 0 o 1; q es 0 a 1.000; n es 0 a 1.000; y q+n es 2 a 1.000 y R, R', R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ son independientemente H, alquilo, arilo, alquilarilo, un grupo alquilo funcional, arilo funcional, arilalquilarilo funcional, alquilarilo funcional, y donde cualquiera o todos los múltiples sustituyentes R, R', R¹, R² o R³ se eligen independientemente. Cuando el polímero es un copolímero, este puede tener una estructura aleatoria o de bloques. Cuando un número suficiente de sustituyentes R, R', R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ están conectados por medio de al menos un enlace covalente, el polímero puede estar en la forma de una red.

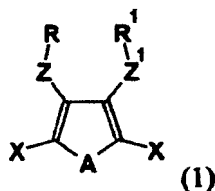
Descripción detallada de la invención

La invención implica la preparación de poli(3,4-dialquiloxipirrol)es, poli(3,4-dialquiltiopirrol)es, poli(3,4-alquilendioxipirrol)es, poli(3,4-alquilenditiofurano)s, poli(3,4-dialquioxifurano)s, poli(3,4-dialquiltiofurano)s, poli(3,4-alquilendioxifurano)s, o poli(3,4-alquilenditiofurano)s, por medio de la polimerización exenta de catalizadores de 2,5-dihalo-3,4-dialquiloxipirrol, 2,5-dihalo-3,4-dialquiltiopirrol, 2,5-dihalo-3,4-alquilendioxipirrol, 2,5-dihalo-3,4-alquilenditiofurano, 2,5-dihalo-3,4-dialquioxifurano, 2,5-dihalo-3,4-dialquiltiofurano, 2,5-dihalo-3,4-alquilenditiofurano, ó 2,5-dihalo-3,4-alquilendioxifurano. Estos compuestos dihalo se denominarán colectivamente en lo sucesivo monómeros dihalo, incluso si un grupo funcional que contiene uno o más átomos de halógeno está enlazado al compuesto por medio del enlace éter o, en el caso de los pirroles, por medio de un enlace amina.

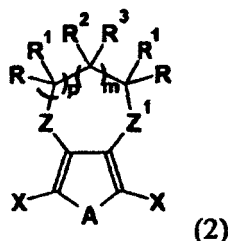
Esta polimerización se puede llevar a cabo a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas, y se puede llevar a cabo en presencia de aire o en una atmósfera inerte. La polimerización también se puede llevar a cabo en una fase líquida pura, como un sólido amorfo, o en disolución. No es necesario iniciador o catalizador para la polimerización, sin embargo, se puede incluir un ácido si se desea para promover la polimerización cuando los monómeros

específicos usados sean estables al ácido.

Los monómeros dihalo tienen la estructura:

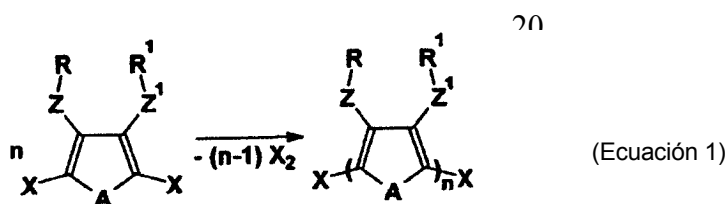


5 donde X es independientemente I; Z y Z¹ son independientemente O o S; A es O o NR'; y R, R' y R¹ son independientemente H, alquilo, arilo o cualquier otro residuo orgánico, donde el residuo orgánico puede contener cualquier heteroátomo y grupo funcional que no inhiba o interfiera con la polimerización de una manera adversa. R y R¹ pueden estar unidos como un puente de alquileo, un puente de arileno, un puente de alquileo que contiene heteroátomos donde Z está unido al carbono, o un puente de arileno que contiene heteroátomos donde Z está unido al carbono. Los dos grupos X pueden ser halógenos diferentes. Los monómeros dihalo con puentes de alquileo (que tienen una cadena de carbonos sustituida o sin sustituir que completa un anillo diéter, ditioéter o monoéter monotioéter en el anillo heterocíclico) tienen la estructura:



15 donde X es independientemente I; Z y Z¹ son independientemente O o S; A es O o NR'; m es 0, 1 o 2; p es 0 o 1; y R, R', R¹, R² y R³ son independientemente H, alquilo, arilo, alquilarilo, un grupo alquilo funcional, arilo funcional, arilalquilarilo funcional, alquilarilo funcional, y donde cualquiera o todos los múltiples sustituyentes R, R', R² o R³ se eligen independientemente (es decir, los dos grupos R pueden ser diferentes, los dos grupos R¹ pueden ser diferentes, los dos o tres grupos R² pueden ser diferentes, y los dos o tres grupos R³ pueden ser diferentes). De nuevo, los dos grupos X pueden ser halógenos diferentes.

La polimerización se produce como se ilustra en la siguiente ecuación, Ecuación 1:



25 donde n es 2 a 1.000, donde el valor puede variar dependiendo de la estructura de los monómeros, la composición de los monómeros, el disolvente, las temperaturas, los agentes de taponación y otros factores. La molécula de halógeno que se pierde no se pierde necesariamente de la mezcla de polimerización, y puede actuar como dopante para el polímero, para mejorar la conductividad y otras propiedades del polímero. La presencia y proporción de la molécula de halógeno en la mezcla final dependerá de las condiciones de la polimerización, por ejemplo el tiempo, la temperatura y la presión de polimerización, y la presencia o ausencia de un agente para eliminar el halógeno liberado. Cuando está permitido por la naturaleza del monómero y el polímero resultante, se puede incluir un ácido en la mezcla de polimerización para promover la polimerización. En general, aunque no necesariamente, el ácido no supera el 10 por ciento en moles del monómero, y es preferiblemente menos que aproximadamente 0,01 por ciento en moles. El ácido puede ser un ácido de Lewis, ácido prótico, ácido orgánico o ácido polimérico. Se puede añadir una molécula de halógeno tal como I₂ para promover la polimerización.

35 La polimerización se puede llevar a cabo a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas. La temperatura apropiada será impuesta por las propiedades físicas del monómero dihalo, un disolvente, o un sustrato sobre el cual se lleva a cabo la polimerización (p. ej. punto de fusión, punto de ebullición, temperatura de descomposición), elegidos para proporcionar una velocidad de polimerización deseada, o para promover o evitar un cambio químico o físico en el polímero electroactivo resultante. En general, la temperatura está preferiblemente entre aproximadamente 0 y aproximadamente 60 °C, pero puede ser más alta o más baja que este intervalo en base al monómero, el

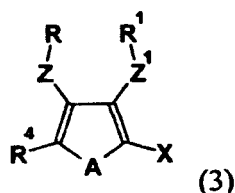
disolvente u otras condiciones empleadas. Los disolventes que se pueden usar incluyen diclorometano, tetracloruro de carbono, dicloroetano, tricloroetano, benceno y tolueno. Se pueden usar otros disolventes para la práctica de la invención.

5 Se pueden formar muchas variaciones estructurales. Por ejemplo, se pueden copolimerizar dos o más monómeros dihalo diferentes para modificar y mejorar diversas propiedades o introducir grupos funcionales que permitan una modificación específica de los materiales con estos polímeros conjugados. Cuando se lleva a cabo la copolimerización, se puede introducir un segundo monómero dihalo en la mezcla de polimerización, después de que un primer monómero dihalo se haya polimerizado hasta cierto punto, para conseguir un copolímero con una distribución no aleatoria de unidades repetitivas en el polímero final. Los dos monómeros dihalo pueden ser
10 polimerizados por separado hasta cierto punto y combinados después para conseguir un copolímero con bloques de las dos unidades repetitivas que son más grandes que el que se puede conseguir de polimerizar una mezcla de los dos monómeros dihalo directamente. Estas variaciones en el modo de introducción de los monómeros dihalo pueden ser extendidas a una mezcla de tres o más monómeros dihalo.

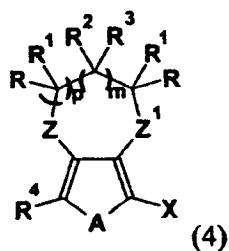
15 El grupo terminal natural de los polímeros preparados por este método es un halógeno. El halógeno puede reaccionar con un reactivo organometálico, tal como butil-litio, y ser tratado posteriormente con un donador de hidrógeno para conseguir un grupo terminal hidrógeno si se desea. Son posibles otras modificaciones del grupo terminal, y pueden ser reconocidas por los expertos en la técnica.

20 El peso molecular del polímero final puede ser controlado por la inclusión de un monómero monohalo. Se puede incorporar una funcionalidad en los extremos de cadena mediante el uso monómeros monohalo funcionalizados. Se pueden usar 2-halo-3,4-dialquioxipirrol, 2-halo-3,4-dialquiltiopirrol, 2-halo-3,4-alquilendioxipirrol, 2-halo-3,4-alquilenditiopirrol, 2-halo-3,4-dialquioxifurano, 2-halo-3,4-dialquiltiofurano, 2-halo-3,4-alquilenditiofurano, ó 2-halo-3,4-alquilendioxifurano apropiados para controlar el peso molecular o para producir polímeros telequéricos donde se usa el poli(3,4-dialquioxipirrol), poli(3,4-dialquiltiopirrol), poli(3,4-alquilendioxipirrol), poli(3,4-alquilenditiopirrol), poli(3,4-dialquioxifurano), poli(3,4-dialquiltiofurano), poli(3,4-alquilendioxifurano) o poli(3,4-alquilenditiofurano) resultante para
25 preparar copolímeros de bloques con otros polímeros conductores o no conductores, para unirlos químicamente a una superficie, o para permitir una modificación específica del grupo terminal a propiedades físicas selectivas modificadas del material.

El monómero monohalo de taponación terminal puede tener la estructura:



30 o la estructura:



35 en las que X es independientemente F, Cl, Br o I; Z y Z¹ son independientemente O o S; A es O o NR'; m es 0, 1 o 2; p es 0 o 1; R, R', R¹, R², R³ y R⁴ son independientemente H, alquilo, arilo, alquilarilo, un grupo alquilo funcional, arilo funcional, arilalquilarilo funcional, alquilarilo funcional como para las estructuras (1) y (2) para los monómeros dihalo. Cuando R⁴ tiene un grupo funcional que puede ser usado en una polimerización posterior por crecimiento de cadenas o crecimiento por etapas, puede ser usado para formar un copolímero que puede formar un copolímero de bloques, donde uno de los bloques es el polipirrol sustituido, polifurano sustituido o copolímero.

40 Se pueden formar redes después de la polimerización mediante reacciones de reticulación entre grupos funcionales apropiados unidos a los grupos 2,4-alquilendioxi, o en el caso de los 2,5-dihalo-3,4-alquilendioxipirroles, grupos enlazados en último término al átomo de nitrógeno de los anillos de pirrol. El acoplamiento de dos o más monómeros dihalo se puede llevar a cabo entre grupos en las porciones de alquilo, alquileno, arilo o arileno de los monómeros dihalo, o, en el caso donde los monómeros dihalo son pirroles, grupos enlazados al átomo de nitrógeno de los anillos de pirrol. Estos monómeros dihalo acoplados se pueden usar después para reticular monómeros polihalo durante la polimerización de una mezcla de estos monómeros dihalo acoplados y monómeros dihalo.

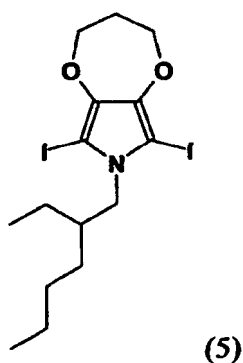
El método permite el procesamiento directo de películas y otra formas útiles de los polímeros electroactivos. Los monómeros dihalo pueden ser colados sobre una superficie y polimerizados posteriormente hasta una película polimérica electroactiva. Se puede colar y polimerizar una película independiente. Por ejemplo, se puede poner una capa de los monómeros dihalo en una fase líquida o en disolución sobre la superficie de una subfase líquida no disolvente (tal como agua), polimerizarse (después de o sin evaporación de un disolvente como superfase), y transferirse desde la subfase hasta un sustrato sólido (tal como vidrio, mica, óxido de indio y estaño (ITO, por sus siglas en inglés), superficies de metal y de plástico).

Alternativamente, se puede colar una película sobre un sustrato no pegajoso (tal como PTFE, TEFLON™), seguido de polimerización y retirada del sustrato para producir una película independiente. El polímero líquido o en fase de disolución se puede usar para revestir un metal, una fibra no metálica inorgánica (por ejemplo silicón o germanio), o una fibra orgánica con los monómeros dihalo, donde puede ser polimerizado para dar un revestimiento polimérico electroactivo. Se pueden preparar látex, micropartículas y nanopartículas electroactivos, donde se puede producir una emulsión, microemulsión o nanoemulsión de los monómeros dihalo con un disolvente deficiente o un no disolvente, a una temperatura apropiada, con o sin agitación, y con o sin un tensioactivo. La emulsión puede ser polimerizada posteriormente para dar el látex, micropartículas o nanopartículas electroactivos.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos no limitantes a continuación.

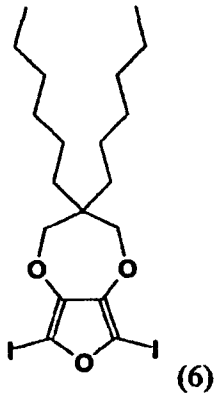
Ejemplo 1

Se preparó N-(2-etilhexil)-2,5-diiodo-3,4-propilendioxi-pirrol, (5), por el método descrito en Zong et al., *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 6873, y se purificó haciéndolo pasar rápidamente a través de una almohadilla de alúmina básica con diclorometano como eluyente. Tras reposar durante una semana, el aceite amarillo pálido se convirtió en un material negro sólido sin la adición de ningún disolvente, iniciador o catalizador. Resultó una disolución púrpura opaca tras disolver el material negro como una disolución de aproximadamente 100 mg/ml en tetrahidrofurano. Tras la adición de hidrazina a la disolución, resultó una disolución amarilla transparente. El polímero fue precipitado por la adición de la disolución amarilla transparente a metanol. La filtración a vacío proporcionó el polímero sólido precipitado. El análisis del polímero por cromatografía de permeación en gel (calibrada a patrones de poliestireno) indicó que el polímero tenía un grado de polimerización de 55 y mostraba una estrecha distribución de pesos moleculares, con un índice de polidispersidad de 1,39. El polímero de (5) fue soluble en la mayoría de disolventes orgánicos, con las notables excepciones de hexano, metanol y agua. A concentraciones menores que 0,5 µg/ml de polímero, la disolución fue muy opaca con la adición de un dopante tal como hexafluorofosfato de nitrosonio, sin embargo formó una disolución transparente con la adición de una cantidad muy pequeña de hidrazina. Este comportamiento indica que los polímeros de la presente invención se pueden usar como materiales electrocromáticos. La electroactividad del polímero fue demostrada colando el polímero como una película mediante la adición de una gota de una disolución de 5 mg/ml del polímero en tolueno sobre un electrodo de botón de platino.



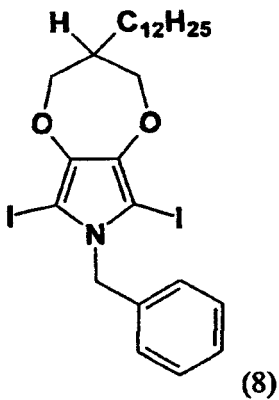
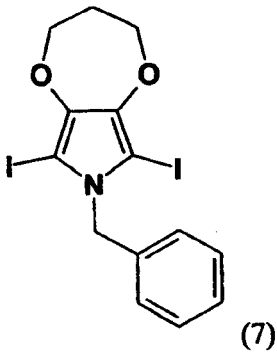
Ejemplo 2

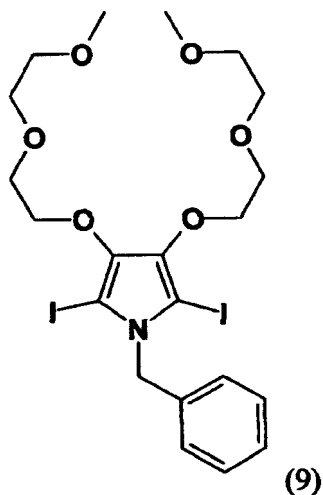
La preparación de un derivado de poli(3,4-alquilandioxifurano) fue demostrada por la polimerización del monómero de diiodo (6) ilustrado a continuación. Se produjo la polimerización, y el aislamiento del polímero se llevó a cabo de la manera descrita en el Ejemplo 1. El polímero aislado se caracterizó por cromatografía de permeación en gel (calibrada a patrones de poliestireno) y se encontró que tenía un peso molecular de 4.700, correspondiente a un grado de polimerización de 15 y un índice de polidispersidad de 1,81.



Ejemplo 3

Se polimerizaron cuatro monómeros diyodados, (5), (7), (8) y (9) bajo diversas condiciones. Los cuatro polímeros contenían diferentes grupos colgantes, y exhibieron diferentes grados de polimerización y diferentes propiedades de los materiales. El grupo racémico N-etilhexilo de cadena ramificada del polímero (5) fue soluble en una gran variedad de disolventes orgánicos, pero insoluble en hexano y agua. Se usó hexano como el no disolvente para la precipitación del polímero de (5) hasta retirar eficazmente partes de bajo peso molecular del polímero. El monómero (7) fue un sólido a temperatura ambiente, y fue polimerizado con éxito en estado sólido, pero con un tiempo de reacción que fue un orden de magnitud mayor que el de la polimerización de (5). La precipitación del polímero de (7) se llevó a cabo usando metanol. El monómero (8) es un líquido a temperatura ambiente, y fue polimerizado hasta un polímero presumiblemente atáctico que fue precipitado en hexano. Las cadenas de éter monometílico de trietilenglicol de cadena lineal del monómero (9) fueron polimerizadas en 4 días a temperatura ambiente, lo que dio una masa oscura pegajosa con un alto Mn y una estrecha polidispersidad después de su precipitación en hexano.





5 La Tabla 1 resume los datos de pesos moleculares para el polímero de (5), (7), (8) y (9). Con la excepción del polímero de (7), todos los polímeros fueron de peso molecular relativamente alto, con unos valores de Mn en el intervalo de aproximadamente 9000 - 14000 Da, lo que corresponde a 20 - 50 unidades de repetición. El polímero de (7) fue de peso molecular más bajo, con un Mn de 3800 Da, que corresponde a una estructura polimérica de 16 unidades de repetición, la cual es suficientemente larga para su uso como material electroquímico.

Tabla 1 - Peso molecular para los polímeros por polimerización por desyodación

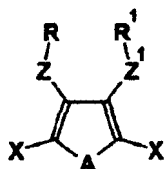
| Monómero | Mn (Da) | Mw/Mn | Xn ^a |
|----------|---------|-------|-----------------|
| 5 | 14.200 | 1,75 | 56,0 |
| 7 | 3.800 | 1,59 | 15,6 |
| 8 | 8.700 | 1,81 | 21,4 |
| 9 | 10.300 | 1,68 | 25,7 |

^a Grado medio numérico de polimerización

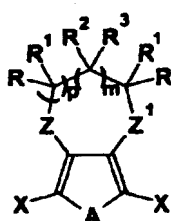
REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un polipirrol sustituido, polifurano sustituido o copolímeros de los mismos, que comprende las etapas de:

5 proporcionar al menos un monómero de 2,5-dihalo-3,4-pirrol disustituido, al menos un monómero de 2,5-dihalo-3,4-furano disustituido, o una mezcla de los mismos, de la fórmula:



o la fórmula:

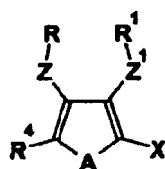


10 donde X es independientemente I; Z y Z¹ son independientemente O o S; A es O o NR'; m es 0,1 ó 2; p es 0 ó 1; y R, R', R¹, R² y R³ son independientemente H, alquilo, arilo, alquilarilo, un grupo alquilo funcional, arilo funcional, arilalquilarilo funcional, alquilarilo funcional, y donde cualquiera o todos los múltiples sustituyentes R, R¹, R² o R³ se eligen independientemente; y

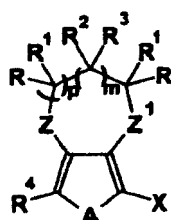
polimerizar dicho monómero.

15 2. El método de la reivindicación 1, en el que dicho monómero dihalo es proporcionado como un sólido, un líquido o un soluto en disolución.

3. El método de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de proporcionar al menos un monómero monohalo de taponación terminal de la fórmula:



20 o la fórmula:

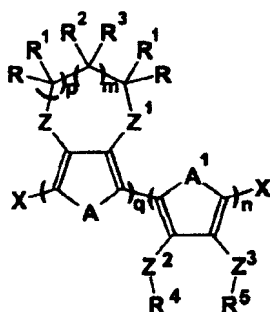


25 donde X es independientemente F, Cl, Br o I; Z y Z¹ son independientemente O o S; A es O o NR'; m es 0,1 ó 2; p es 0 ó 1; y R, R', R¹, R², R³ y R⁴ son independientemente H, alquilo, arilo, alquilarilo, un grupo alquilo funcional, arilo funcional, arilalquilarilo funcional, alquilarilo funcional, y donde cualquiera o todos los múltiples sustituyentes R, R¹, R² o R³ se eligen independientemente.

4. El método de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de proporcionar un monómero polihalo reticulador, en donde dicho monómero polihalo comprende dos o más de dichos monómeros dihalo conectados por medio de un enlace o enlaces entre cualquier grupo R, R', R¹, R² o R³ de dos o más monómeros dihalo.

5. El método de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de añadir hidrazina.

6. El método de la reivindicación 1, en el que dicho monómero dihalo es proporcionado como un líquido o un soluto en disolución, y dicha etapa de polimerización se produce sobre un sustrato sólido para formar dicho polímero como un revestimiento.
- 5 7. El método de la reivindicación 6, en el que dicho sustrato sólido es no pegajoso, en donde dicho polímero es una película independiente después de la retirada de dicho sustrato no pegajoso.
8. El método de la reivindicación 6, en el que dicho sustrato es una fibra.
9. El método de la reivindicación 1, en el que dicho monómero dihalo es proporcionado como un líquido o un soluto en disolución, y dicha etapa de polimerización se produce sobre un no disolvente para dicho líquido o disolución de monómeros para formar dicho polímero como una película independiente después de la retirada de dicho no disolvente.
- 10 10. El método de la reivindicación 8, en el que el monómero dihalo es proporcionado como soluto en disolución y el disolvente se retira parcial o totalmente antes de dicha etapa de polimerización.
11. El método de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de proporcionar un ácido, en donde el ácido comprende un ácido de Lewis, ácido prótico, ácido orgánico o ácido polimérico.
- 15 12. Un polipirrol, polifurano o copolímero de los mismos, que comprende un α,Ω -dihalo-poli(3,4-pirrol disustituido), α,Ω -dihalo-poli(3,4-furano disustituido), α,Ω -dihalo-copoli(3,4-pirrol disustituido), α,Ω -dihalo-copoli(3,4-furano disustituido) o α,Ω -dihalo-copoli(3,4-pirrol disustituido-3,4-furano disustituido), en donde el polipirrol, polifurano o copolímero tiene la fórmula:



- 20 donde X es independientemente I; Z, Z¹, Z² y Z³ son independientemente O o S; A y A¹ son independientemente O o NR'; m es 0,1 ó 2; p es 0 ó 1; q es 0 a 1.000; n es 0 a 1.000; y q+n es 2 a 1.000 y R, R', R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ son independientemente H, alquilo, arilo, alquilarilo, un grupo alquilo funcional, arilo funcional, arilalquilarilo funcional, alquilarilo funcional, y donde cualquiera o todos los múltiples sustituyentes R, R¹, R² o R³ se eligen independientemente.
- 25 13. El copolímero de la reivindicación 12, en donde el copolímero comprende un copolímero aleatorio o un copolímero de bloques.
14. El copolímero de la reivindicación 12, en donde un número suficiente de sustituyentes R, R', R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ están conectados por medio de uno o una serie de enlaces covalentes, en donde dicho copolímero comprende una red.