

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 513**

51 Int. Cl.:

**C08F 293/00** (2006.01)

**C08F 290/06** (2006.01)

**C08L 33/10** (2006.01)

**C08G 61/12** (2006.01)

**C08G 73/02** (2006.01)

**C08L 65/00** (2006.01)

**C08L 79/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2006 E 06748285 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013 EP 1882001**

54 Título: **Copolímeros de bloque conductores, métodos y artículos**

30 Prioridad:

**07.03.2005 US 659278 P**

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

**10.04.2013**

73 Titular/es:

**ARKEMA INC. (100.0%)  
900 First Avenue, Bldg. 4-2.  
King Of Prussia, PA 19406, US**

72 Inventor/es:

**SILVERMAN, GARY, S.;  
MC ANDREW, THOMAS, P.;  
SCHMIDT, SCOTT, C.;  
MOUNTZ, DAVID, A.;  
AUBART, MARK, A. y  
RODAK, NICHOLAS, J.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 400 513 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

Copolímeros de bloque conductores, métodos y artículos

Campo de la invención

5 La invención se refiere a la síntesis de copolímeros de politiofeno (PAT), y a su uso como polímeros conductores en aplicaciones finales. Específicamente, copolímeros de PAT con (met)acrilatos o amidas son útiles como aditivos en combinaciones de diferentes matrices de polímero en muchas aplicaciones comerciales.

Antecedentes de la invención

10 Los polímeros eléctricamente conductores (ECP) son polímeros que presentan muchas o todas las propiedades de un metal, pero no tienen átomos de metal, o presentan dichas propiedades metálicas a través de un mecanismo no clásico. Normalmente, la propiedad de mayor interés es una conductividad eléctrica elevada, aunque los polímeros eléctricamente conductores presentan otras propiedades metálicas (magnéticas, ópticas y termoelectricas).

15 Pocas aplicaciones prácticas de los ECP han entrado en el mercado, aunque se han considerado muchas. Los obstáculos para el uso de estos materiales incluyen inestabilidad de la conductividad eléctrica a lo largo del tiempo, coste relativamente elevado y competición de compuestos de carbono como el grafito, que tienen conductividades eléctricas muy altas y estables. Desafortunadamente, con el carbono, la carga es alta (10-40% en peso) y sólo hay una opción de color, negro, lo que hace que la transparencia sea de baja a inexistente.

20 En un informe reciente, se ha preparado una serie de polímeros de politiofeno (PAT) conductores disponibles comercialmente con conductividad ostensiblemente estable. La fabricación de copolímeros de bloque de estos polímeros induce alta conductividad cuando se combinan con polímeros tradicionales a un nivel de aditivo bajo. Además de la conductividad, las ventajas son que estos polímeros son incoloros con alta transparencia, una ventaja significativa en relación con carbono (negro) o polianilina (verde oscuro). De manera más interesante, algunos de estos polímeros pueden experimentar autoensamblaje induciendo un acontecimiento de separación de fases que da como resultado alta conectividad. Esto produce alta conductividad eléctrica a concentraciones bajas, minimizando el coste sin comprometer por otro lado propiedades deseables del sistema de polímero huésped; por ejemplo, color, transparencia y propiedades mecánicas.

25 Para tener buena compatibilidad con poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poliamidas y poli(fluoruro de vinilideno) u otros fluoropolímeros, es necesario un bloque de polimetacrilato para compatibilizar los PAT conductores con la matriz de polímero. Desafortunadamente, los metacrilatos no pueden copolimerizarse con los PAT modificados mediante tecnología convencional, es decir, la terminación de la cadena es rápida debido a la extracción del átomo de H del grupo 2-metilo del metacrilato.

30 Un método para solucionar el problema de la copolimerización del metacrilato se ha superado recientemente en otros sistemas usando tecnología de polimerización por radicales libres controlada.

35 Esta invención describe la síntesis y uso de copolímeros conductores novedosos que pueden usarse como aditivos de polímero para conferir conductividad. Copolímeros de bloque de un polímero conductor tal como politiofeno, polianilinas, polifenileno combinados con PMMA, fluoropolímeros o poliamidas tienen posible utilidad en muchas aplicaciones

Sumario de la invención.

40 Se presenta un copolímero de bloque electroconductor que comprende segmentos de repetición de A y B y opcionalmente C, en el que A se selecciona de politiofeno sustituido o no sustituido, B comprende un polímero, copolímero o terpolímero metacrílico y C se selecciona de monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados distintos de metacrilato de metilo.

Se presenta un método de fabricación del copolímero de bloque electroconductor anterior en el que se usan iniciadores de polimerización radicalaria controlada y/o acoplamiento de copolímeros funcionalizados. De manera preferida, el iniciador de polimerización radicalaria controlada es una alcóxiamina.

45 Una composición de polímero electroconductor que comprende:

a) desde el 0,01 hasta el 70 por ciento en peso de dicho copolímero de bloque electroconductor según la reivindicación 1; y

b) desde el 99,99 hasta el 30 por ciento en peso de uno o más polímeros miscibles con dicho copolímero de bloque electroconductor.

Se presenta el artículo que comprende un polímero de bloque electroconductor para su uso en, pero sin limitarse a, un diodo emisor de luz orgánico, un panel de visualización táctil, un recubrimiento de disipación de la carga electrostática y recubrimiento de protección frente a la interferencia electromagnética, y capa inferior de descarga eléctrica para su uso en la obtención de imágenes mediante haz de electrones, un soporte conductor para un sustrato expuesto a obtención de imágenes mediante haz de electrones, una ventana de visualización acrílica, un PA-11 o PA-12 de disipación electrostática, un PVDF electroconductor, un sustrato para recibir pintura electrostática o electrodeposición, o una fibra o filamento.

#### 10 Descripción detallada de la invención

Pueden usarse varios métodos en la formación de copolímeros con PAT. Por "copolímeros" quiere decirse polímeros que tienen dos o más monómeros diferentes, y quiere decirse que incluyen terpolímeros y otros polímeros de múltiples monómeros. Los copolímeros más útiles para las aplicaciones de la presente invención son los que tienen una arquitectura controlada, incluyendo copolímeros de bloque, de estrella, de peine y de injerto. Los copolímeros de la invención incluyen, pero no se limitan a, los siguientes ejemplos específicos. Por "PAT" o "politiofenos" tal como se usa en el presente documento quiere decirse no solo poli(3-alquiltiofenos) sino también cualquier politiofeno sustituido o no sustituido. Esto incluye poli(alquiltiofeno) regiorregular y también otros polímeros y copolímeros.

El copolímero de bloque electroconductor de la invención está compuesto por segmentos de repetición A, B y opcionalmente uno o más C. A es el segmento electroconductor y se selecciona de politiofeno sustituido o no sustituido, B es o bien un polímero, un copolímero o bien un terpolímero metacrílico.

El polímero metacrílico incluye polímeros (usado en el presente documento para incluir homopolímeros, copolímeros y polímeros formados a partir de tres o más monómeros tales como un terpolímero) formados principalmente a partir de monómeros de metacrilato de alquilo y acrilato de alquilo, y mezclas de los mismos. El monómero de metacrilato de alquilo es preferiblemente metacrilato de metilo, que puede constituir desde el 60 hasta el 100 por ciento en peso de la mezcla de monómeros. También puede estar presente del 0 al 40 por ciento en peso de otros monómeros de acrilato y metacrilato en la mezcla de monómeros. Otros monómeros de metacrilato y acrilato útiles en la mezcla de monómeros incluyen, pero no se limitan a acrilato de metilo, acrilato de etilo y metacrilato de etilo, acrilato de butilo y metacrilato de butilo, metacrilato y acrilato de iso-octilo, acrilato de laurilo y metacrilato de laurilo, acrilato de estearilo y metacrilato de estearilo, acrilato y metacrilato de isobornilo, acrilato y metacrilato de metoxietilo, acrilato y metacrilato de 2-etoxietilo, acrilato de dimetilaminoetilo, acrilatos y metacrilatos fluorados, y monómeros de metacrilato. Ácidos alquil(met)acrílicos tales como ácido metilacrílico y ácido acrílico pueden ser útiles para la mezcla de monómeros. También pueden usarse niveles pequeños de monómeros multifuncionales como agentes de reticulación. Los monómeros de reticulación adecuados incluyen pero no se limitan a, por ejemplo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, divinilbenceno, dimetacrilato y diacrilato de etilenglicol, triacrilato y trimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butilenglicol, metacrilato de glicidilo, isocianurato de trialilo, N-hidroximetilacrilamida, N,N-metilendiacrilamida y dimetilacrilamida, citrato de trialilo, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, divinil éter de dietilenglicol, y similares. También pueden incorporarse monómeros estirénicos tales como estireno y alfa-metilestireno en el polímero en pequeñas cantidades del 0-5 por ciento en peso.

El segmento C se selecciona de monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados distintos de metacrilato de metilo.

Copolímeros de bloque de polímeros acrílicos (es decir, pMMA) y politiofenos

Estos tipos de copolímeros tendrán utilidad general para cualquier aplicación en la que son útiles polímeros de politiofeno. Con los polímeros conductores, una cuestión general es que deben coexistir rendimiento y procesabilidad. Para los polímeros de politiofeno, esto significa que sustituciones en la posición 3 y dopantes que son deseables desde un punto de vista del rendimiento pueden no ser deseables desde el punto de vista de la procesabilidad, y viceversa. El uso de los copolímeros de bloque anteriores permite el desacoplamiento de rendimiento y procesabilidad (una situación muy deseable).

Con el uso de este tipo de copolímero, puede elegirse la configuración de politiofeno para el rendimiento deseado. La fase de pMMA proporcionará procesamiento en disolución fácil. Otro modo de considerar estos sistemas son polímeros de politiofeno con procesabilidad potenciada. Un beneficio específico de pMMA, en comparación con otros copolímeros considerados (tales como poliestireno y poliuretanos) es su combinación de: claridad óptica, coste bajo, durabilidad/resistencia mecánica. Todo esto potenciará, más que perjudicará, el rendimiento del polímero de politiofeno. Por ejemplo, copolímeros con poliestireno y poliuretano no serían adecuados para la aplicación principal de diodos emisores de luz orgánicos. En cambio, pMMA es idealmente adecuado.

5 Como para el rendimiento, se ha demostrado que los copolímeros de bloque de poli(tiofenos sustituidos en alquilo 3) con o bien poliestireno o bien poliuretano tienen muy buenas prestaciones desde el punto de vista del politiofeno (es decir, propiedades eléctricas). Dichos sistemas de copolímero de bloque también presentan las características de autoensamblaje de polímeros de poli(tiofeno sustituido en alquilo 3) puros. Sin embargo, los copolímeros de bloque de pMMA-PAT nunca se sintetizaron ni se sometieron a prueba anteriormente.

Aplicaciones para polímeros de politiofeno y copolímeros de politiofeno con polímeros acrílicos (es decir, pMMA)

Los polímeros y copolímeros de politiofeno con pMMA podrían ser útiles en muchas aplicaciones. Los ejemplos de aplicaciones para estos polímeros y copolímeros incluyen, pero no se limitan a, los enumerados a continuación. Para cada aplicación, se describen brevemente algunas de las ventajas proporcionadas por el polímero/copolímero.

10 Obsérvese que "politiofeno" incluye cualquier derivado de polímero de politiofeno dopado o sustituido que tiene utilidad.

15 Los diodos emisores de luz orgánicos son una aplicación para el politiofeno. Un copolímero de PAT-pMMA presentaría procesabilidad y claridad óptica potenciadas. Además, el uso de pMMA permite que se separen el rendimiento y la procesabilidad (el politiofeno puede diseñarse para el rendimiento, y la fase de pMMA permitirá el procesamiento).

El politiofeno es útil en paneles de visualización táctiles. De nuevo, se esperaría que un copolímero de PAT-pMMA tuviese procesamiento y claridad óptica potenciados. Además, el uso de pMMA permite que se separen el rendimiento y el procesamiento (el politiofeno puede diseñarse para el rendimiento sabiendo que la fase de pMMA permitirá el procesamiento).

20 Se han fabricado recubrimientos de disipación de la carga electrostática con politiofeno. Se esperaría que un copolímero de PAT-pMMA de la invención tuviese procesamiento, claridad óptica, compatibilidad y durabilidad mecánica potenciados.

Los recubrimientos de protección frente a la interferencia electromagnética que contienen el copolímero de la invención tendrían procesamiento, claridad óptica, compatibilidad y durabilidad mecánica potenciados.

25 Otro uso sería como una capa de descarga eléctrica por debajo de un sustrato expuesto a obtención de imágenes mediante haz de electrones, tal como en la litografía de haz de electrones.

Otro uso para los copolímeros de PAT es como una pieza de soporte conductor para un sustrato expuesto a obtención de imágenes mediante haz de electrones (por ejemplo, MEB). El PAT-pMMA tiene tanto procesabilidad aumentada como integridad mecánica aumentada en comparación con PAT.

30 Puesto que PAT y copolímeros de PAT de la invención no acumulan polvo debido al desarrollo de carga estática, son útiles para ventanas de visualización acrílicas. El PAT se procesa en estado fundido con un polímero acrílico para su uso en esta aplicación. El procesamiento, claridad óptica y durabilidad mecánica potenciados de copolímeros de PAT-pMMA los convierten en excelentes candidatos para esta aplicación.

35 PAT y sus copolímeros son útiles para conferir conductividad eléctrica a PA-11 I y PA-12 para la disipación de la carga electrostática. PAT se mezcla en estado fundido con las poliamidas, y la naturaleza autoensamblante del PAT debe proporcionar rendimiento a baja concentración, reduciendo el coste sin alterar el rendimiento de la poliamida. El copolímero de PAT-pMMA también puede mezclarse en estado fundido con la poliamida proporcionando la naturaleza autoensamblante del bloque de PAT rendimiento a baja concentración. El bloque acrílico puede mejorar la miscibilidad.

40 De una manera similar, los copolímeros de bloque de la invención pueden usarse para conferir conductividad eléctrica a PVDF para la disipación de la carga electrostática y para proporcionar conductividad. Aunque probablemente el politiofeno no sería miscible con PVDF, los copolímeros podrían mezclarse en estado fundido, permitiendo el bloque acrílico la miscibilidad. La naturaleza autoensamblante del bloque de PAT proporciona rendimiento a baja concentración, reduciendo el coste sin alterar el rendimiento del huésped.

45 Otra aplicación de PAT y sus copolímeros de bloque es en pintura electrostática, proporcionando conductividad eléctrica de manera que un artículo por lo demás aislante sea lo suficientemente conductor como para que el sistema de pintura pueda conectarse a tierra. El copolímero de bloque o PAT puede mezclarse en estado fundido con el material huésped, proporcionando la naturaleza autoensamblante rendimiento a baja concentración reduciendo el coste sin alterar el rendimiento del huésped. El bloque acrílico debe mejorar la miscibilidad.

50 Otras aplicaciones para copolímeros de la invención incluyen, pero no se limitan a:

1. Fluoropolímeros: Puede hacerse que recubrimientos de PVDF sean conductores, y a través de la aplicación de una corriente eléctrica, puede efectuarse un aumento de temperatura (en esencia un procedimiento de calentamiento resistivo), o el recubrimiento de PVDF podría usarse para propiedades antiestáticas. Los copolímeros de bloque de metacrilato de metilo y politiofeno podrían proporcionar estas propiedades. Puesto que los segmentos de pMMA son compatibles con PVDF, puede ser adecuado mezclado en estado fundido para proporcionar un mezclado íntimo. De nuevo, la característica de autoensamblaje es crítica, produciendo propiedades conductoras a bajas concentraciones.

2. pMMA y otros polímeros acrílicos: Existen beneficios al hacer que polímeros acrílicos, tales como pMMA, sean conductores hasta el nivel de que pueda efectuarse la disipación de la carga estática. Un producto ligeramente conductor no recogerá polvo fácilmente, durante su uso o fabricación. Un ejemplo son tableros de instrumentos en automóviles y paneles de visualización. Éstos absorben niveles significativos de polvo debido a la facilidad con la que la resina de pMMA se carga. El problema es especialmente pronunciado cuando se manipulan materiales durante su fabricación. Se han intentado enfoques para este tipo de problema, pero un factor clave es la necesidad de mantener el color y la transparencia del pMMA. Obviamente, materiales tales como negro de carbón no son adecuados. Debido a las propiedades de autoensamblaje de los politiofenos, el desarrollo de conductividad debe producirse a bajos niveles, ayudando a conservar el color y la transparencia de la resina huésped de pMMA. Un copolímero de bloque de politiofeno y pMMA estaría especialmente bien adecuado para esta aplicación.

3. Poliamidas: Una gran aplicación para poliamida-11 y poliamida-12 son tubos extruidos que transportan combustibles. Debido a esto, es necesario que dichos tubos puedan disipar la carga electrostática, de modo que una chispa involuntaria no pueda provocar ignición. En la actualidad, esto se realiza combinando compuestos de carbono en dicha poliamida antes de extruirlos para dar los tubos. Sin embargo, con negro de carbón, la concentración necesaria es alta, el 10-20% en peso. En el caso de nanotubos de carbono, la concentración es mucho más baja, pero el coste es superior.

Politiofenos autoensamblantes son ideales para esta aplicación, proporcionando buena conductividad a bajo coste, puesto que no se necesita mucho, sin comprometer las otras propiedades importantes de las poliamidas.

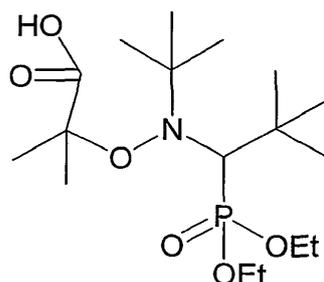
#### Pintura electrostática y electrodeposición:

La pintura electrostática de sustratos con o bien líquidos o bien polvos es muy importante comercialmente. Sin embargo, el sustrato pintado debe ser ligeramente conductor, de modo que las partículas cargadas puedan descargarse a tierra. Casi todos los artículos de resina moldeada (poliolefínica, etc.) no cumplirían el requisito de conductividad, y por tanto serían inadecuados para pintura electrostática. Sin embargo, con una pequeña cantidad de politiofeno o copolímero de politiofeno presente, estaría presente conductividad suficiente para la descarga. De nuevo, el nivel de politiofeno sería tal que no comprometería las propiedades del artículo moldeado.

Lo mismo se aplica a la electrodeposición. Para una variedad de aplicaciones, se depositan metales sobre sustratos mediante un baño de disolución que contiene iones metálicos. El artículo que va a recubrirse está polarizado de modo que los iones metálicos en disolución se depositan sobre el sustrato como átomos metálicos. Esto puede hacerse sólo si el sustrato es conductor. Tal como se mencionó anteriormente, la mayoría de los artículos de resina no son adecuados para esto porque no son conductores. Sin embargo, con una pequeña cantidad de politiofeno o copolímero de politiofeno presente, para mejorar la conductividad, serían adecuados. Como con la pintura electrostática, el nivel de politiofeno sería tal que las propiedades del artículo recubierto no se ven afectadas.

Preparación de copolímeros de bloque de politiofeno (PAT) sustituido con 3-alkilo regiorregular y poli(metacrilato de metilo) (pMMA).

La síntesis de PAT con sustitución funcional se documenta en los documentos US5756653 A, US20040024171 A1, US6602974 B1, US6166172 A. Sin embargo, ninguna de las técnicas descritas en estas patentes incorporará metacrilatos en el copolímero de bloque debido al problema intrínseco de la abstracción de átomos de hidrógeno del grupo 2-metilo del metacrilato que da como resultado terminación de la cadena. Las patentes del solicitante, tales como los documentos US 6255448, US 6569967, US 6657043 y WO 2004014926 describen una clase de agentes de control de la polimerización tales como radical de nitróxido de N-terc-butil-N-[1-dietilfosfono-(2,2-dimetilpropilo)] (DEPN) o alcoxiaminas de este radical, incluyendo una clase particularmente eficaz de fuentes de nitróxido compuestos de alcoxiamina tales como ácido (2-[N-terc-butil-N(1-dietoxifosfono-2,2-dimetilpropil)aminoxil]isobutírico (iBA-DEPN) (mostrado a continuación), en el que el radical DEPN se une a un radical ácido isobutírico, permite la incorporación de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) en copolímeros de bloque usando el catalizador de polimerización radicalaria de control (CRP) mencionado anteriormente. Los siguientes procedimientos son métodos que permitirán la formación de copolímeros de bloque de metacrilato con PAT.



5 Cada reacción de esterificación enumerada a continuación se describe usando dicitohexilcarbodiimida y 4-dimetilaminopiridina, sin embargo, estas reacciones pueden llevarse a cabo usando métodos de esterificación tradicionales tal como resultará evidente para los expertos en la técnica. Las temperaturas y los tiempos de reacción pueden variarse para alcanzar la conversión deseada (tal como se mide mediante cuantificación de grupos o bien hidroxilo o bien ácido en el medio de reacción).

10 Método de esterificación 1.1 Bloqueo de extremos de PAT con iniciadores de la polimerización radicalaria de control: La unión de *i*BA-DEPN a PAT terminados en hidroxilo puede hacerse mediante rutas de esterificación tradicionales incluyendo, pero sin limitarse, al siguiente procedimiento. Se disuelven 100 g (0,006 mol) de carga de PAT terminado en hidroxilo con un Mn = 16.800, 2,2 g (0,006 mol) de *i*BA-DEPN y 0,73 g (0,006 mol) de 4-dimetilaminopiridina en un volumen igual de diclorometano bajo una condición atmosférica inerte y anhídrica en un recipiente de reacción equipado con agitador mecánico, sonda de temperatura, condensador y embudos de adición. Se enciende el agitador y se enfría el contenido del recipiente de reacción hasta 0°C. Desde el embudo de adición, se añaden 3,3 g (0,016 mol) de dicitohexilcarbodiimida en cloruro de metileno. Se agita la reacción durante 0,5 horas a 0°C, y se lleva hasta temperatura ambiente y se agita otras 3 horas. Se precipita el polímero con los extremos bloqueados mediante la adición de etanol, y posteriormente se aísla en un embudo Buchner.

20 Método de esterificación 1.2. Bloqueo de extremos de PAT con iniciadores de la polimerización radicalaria de control estables a temperaturas superiores para la esterificación. El método 1.1 es un ejemplo de un procedimiento a temperatura inferior para la esterificación con *i*BA-DEPN; sin embargo, pueden emplearse otras metodologías más convencionales. Puede estabilizarse adicionalmente *i*BA-DEPN mediante una etapa previa a la reacción para permitir procedimientos de polimerización y esterificación a temperaturas superiores. Por ejemplo, pueden diluirse 400 g (1,05 mol) de *i*BA-DEPN y 128 g de acrilato de butilo (1,0 mol) con metil etil cetona (metil etil cetona aprox. al 60% en peso) en un recipiente equipado con un agitador. Se calienta la mezcla de reacción hasta 78°C durante 4 horas con agitación, tras lo cual se elimina el disolvente para producir 528 gramos de producto. El producto de reacción puede unirse entonces a los PAT en condiciones de reacción más agresivas sin comprometer el carácter vivo del iniciador. La esterificación puede llevarse a cabo hasta temperaturas de 105°C, pero más preferiblemente por debajo de 90°C para impedir la prepolimerización. Los protocolos de esterificación descritos en el método 1.1 pueden usarse directamente o modificarse empleando temperaturas de reacción superiores.

30 Método de esterificación 1.3. Esterificación directa de dos polímeros. Puede usarse un polímero de polimetacrilato terminado en carboxilato con los PAT terminados en hidroxilo o alternativamente puede usarse polimetacrilato terminado en hidroxilo con un PAT terminado en carboxilato para formar enlaces éster. Por tanto, la clave es preparar el metacrilato con los extremos bloqueados específico que puede prepararse mediante la siguiente síntesis.

35 Se cargan 100 gramos de metacrilato de metilo (1 mol), 0,762 gramos (0,002 mol) de *i*BA-DEPN en un recipiente de reacción equipado con agitador mecánico, sonda de temperatura, condensador y embudos de adición. Se rocía la disolución de polímero con nitrógeno durante 10 minutos. Se calienta entonces el recipiente de reacción hasta 70°C con agitación vigorosa. Se mantiene la temperatura hasta que se alcanza la conversión deseada (0,5-2 h). El polímero resultante puede recuperarse mediante precipitación o el disolvente y los monómeros residuales pueden eliminarse directamente a vacío para producir un polímero sólido. Para ayudar a facilitar el control de la reacción, puede añadirse del 0,1 al 5% en peso de monómero de estireno a la alimentación de MMA. Puede llevarse a cabo la reacción de esterificación correspondiente usando los protocolos explicados resumidamente en los métodos 1.1 y 1.2 o la esterificación puede llevarse a cabo en la masa fundida de polímero usando catalizadores de esterificación tradicionales (combinar polímeros en una mezcladora mecánica a temperaturas > 180°C durante 10-60 minutos o hasta que se logra el acoplamiento deseado).

45 Esta ruta de esterificación directa también puede usarse para formar un copolímero de injerto. Por ejemplo, partiendo de un polímero que contiene grupos ácido en la estructura principal de polímero, tal como un copolímero al azar de metacrilato de metilo con ácido (met)acrílico, podrían usarse las técnicas de esterificación mencionadas anteriormente para injertar sobre un polímero de PAT terminado en hidroxilo.

Método de esterificación 1.5. Generación de macromonómeros mediante esterificación

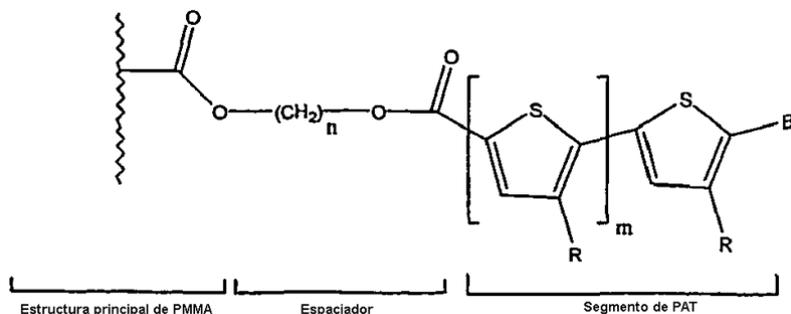
La formación de un macromonómero puede llevarse a cabo uniendo un grupo vinilo a PAT terminados en hidroxilo. Un ejemplo de este tipo es a través de la adición de un monómero de ácido acrílico o ácido metacrílico mediante rutas de esterificación tradicionales incluyendo, pero sin limitarse, al siguiente procedimiento. Se disuelven 100 g (0,006 mol) de carga de PAT terminado en hidroxilo con un  $M_n = 16.800$ , 0,4 g (0,006 mol) de ácido acrílico y 0,73 g (0,006 mol) de 4-dimetilaminopiridina en un volumen igual de diclorometano en una condición atmosférica inerte y anhidra en un recipiente de reacción equipado con agitador mecánico, sonda de temperatura, condensador y embudos de adición. Se enciende el agitador y se enfría el contenido del recipiente de reacción hasta 0°C. Desde el embudo de adición, se añaden 3,3 g (0,016 mol) de dicitohexilcarbodiimida en cloruro de metileno. Se agita la reacción durante 1 hora a 0°C y se lleva hasta temperatura ambiente y se agita otras 3 horas. Se precipita el polímero con los extremos bloqueados mediante la adición de etanol y posteriormente se aísla en un embudo Buchner.

El macromonómero a partir de lo anterior puede convertirse en un macroiniciador usando protocolos similares al método 1.2. Por ejemplo, pueden diluirse 2,14 g (0,0056 mol) de *i*BA-DEPN y 100 g de macromonómero (0,0059 mol) con acetato de butilo (acetato de butilo aprox. al 60% en peso) en un recipiente equipado con un agitador. Se calienta la mezcla de reacción hasta 80°C durante 4 horas con agitación, tras lo cual se elimina el disolvente para producir 102,14 gramos de producto de macroiniciador.

Otro enfoque para crear el macromonómero sería hacer reaccionar cloruro de acrililo con el PAT terminado en hidroxilo. Las condiciones para esta reacción resultarían evidentes para un experto en la técnica.

#### Método de esterificación 1.6. Incorporación de grupo espaciador en macrómeros de PAT

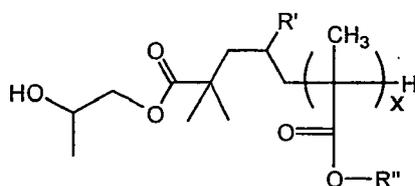
El macromonómero que contiene PAT o el homopolímero original que lleva grupos funcionales reactivos específicos también puede diseñarse para que incluya un grupo espaciador entre el grupo funcional acrilato y el segmento de PAT, tal como se representa a continuación. Este grupo espaciador puede afectar a cómo la fase de segmento de PAT se separa de la matriz. El resto espaciador puede consistir en cualquier segmento de cadena flexible, incluyendo unidades de metileno, óxido de etileno o siloxano. La unidad de espaciador puede derivarse de o bien una unidad de monómero reactivo, es decir, un macromonómero, o bien un precursor de unidad de espaciador difuncional adecuadamente reactivo. La identidad química y la longitud del grupo espaciador influirán en con cuánta eficacia se desacopla el segmento de PAT de la estructura principal y en la  $T_g$  de la matriz de PMMA.



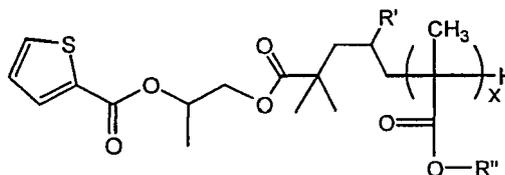
La síntesis de macrómeros dependerá en gran medida de la longitud e identidad del grupo espaciador. Un método para producir un espaciador sería usar el método sintético descrito anteriormente y reemplazar el ácido acrílico por un ácido de acrilato de peso molecular superior, tal como acrilato de 2-carboxietilo o succinato de mono-2-(acrililoxi)etilo. También podría acoplarse un PAT funcionalizado con ácido con monómeros funcionalizados con hidroxilo, tales como acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo o acrilato de poli(etilenglicol).

Método de esterificación 1.7 para la síntesis de copolímeros de bloque: Reacción secuencial de 1,2-propanodiol con PMMA terminado en ácido carboxílico y PAT, respectivamente.

A. Primera etapa: Preparación de PMMA-OH terminado en hidroxilo:

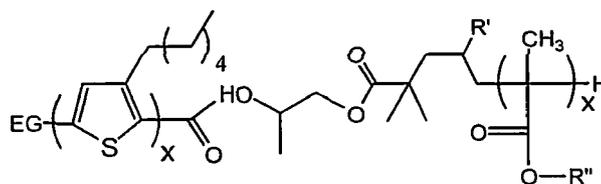


- Se cargó un matraz de fondo redondo de 3 bocas, de 500 ml equipado con un agitador mecánico superior y un adaptador, un embudo de adición de 125 ml tapado con un tabique de caucho y un condensador de reflujo con una entrada de gas, con 21,89 gramos de PMMA-CO<sub>2</sub>H con grupo de extremo de ácido carboxílico ( $M_n=27.108$ ; PDI=1,8) preparado usando el iniciador de *t*Bu-DEPN estabilizado con acrilato de butilo (descrito en el método 1.2 anterior).
- 5 Se selló el reactor y se purgó con un flujo rápido de gas N<sub>2</sub> durante 15 minutos. Se cargó el embudo de adición con 100 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de calidad para reactivo, 5,0 ml de 1,2-propanodiol (68,1 mmol, 76,10 g/mol), 2,0 ml de Et<sub>3</sub>N (14,35 mmol, 101,19 g/mol) y 300  $\mu$ l de piridina catalítica (3,7 mmol, 79,10 g/mol), cuyo contenido se añadió todo de una vez al reactor y disolvió el polímero. Entonces se cargó el embudo de adición con otros 25 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y 2,0 ml de SOCl<sub>2</sub> (27,5 mmol). Entonces se sumergió el reactor en un baño de hielo y se redujo la temperatura hasta 5-10°C, momento en el que se añadió gota a gota la disolución de SOCl<sub>2</sub> a lo largo de 30 minutos. Entonces se calentó el reactor hasta 40-45°C durante 5 h. Tras enfriar el reactor hasta temperatura ambiente, se extrajo la disolución orgánica con 2 x 50 ml de NaHCO<sub>3</sub> acuoso al 5% en peso, 1 x 50 ml de H<sub>2</sub>O desionizada y 1 x 50 ml de disolución de salmuera. Se secó la fase orgánica sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro durante 2 h, tiempo tras el que se eliminaron los materiales insolubles usando un embudo con frita de vidrio. Entonces se redujo el volumen de la fase orgánica en aproximadamente un 50% usando un evaporador rotatorio y se precipitó entonces el material de PMMA-OH de polímero modificado mediante adición gota a gota en un exceso de diez veces de hexanos con agitación rápida. Se aisló el polímero precipitado sobre un embudo con frita de vidrio usando filtración a vacío, se enjuagó con 25 ml de hexanos y entonces se secó a alto vacío durante la noche. Se caracterizó entonces el polímero secado (18,56 gramos) usando <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>) y GPC.
- 10
- 15
- 20 Los análisis de RMN mostraron picos consecuentes con PMMA y los característicos de la unidad de 1,2-propanodiol monoesterificada a (<sup>1</sup>H-RMN; CDCl<sub>3</sub>)  $\delta=3,813$  ppm (singlete, -OH),  $\delta=2,460$  ppm (singlete ancho; -CH<sub>2</sub>-) y (<sup>13</sup>C-RMN, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta=68,190$  ppm y 68,075 ppm (dos singletes; -CH- y -CH<sub>2</sub>-, respectivamente). El análisis de grupo de extremo indicó aproximadamente 1,0 mmol de grupo de extremo -OH por 10,1 gramos de PMMA-OH aislado. El análisis de GPC en THF mostró  $M_n=26.437$  y un PDI de 1,7 (unimodal).
- 25 B. Segunda Etapa: Acoplamiento de PMMA-OH terminado en hidroxilo con tiofeno-cloruro de acilo:



- Se cargó un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 100 ml equipado con una barra agitadora magnética, un condensador de reflujo con una entrada de gas acoplada, un embudo de adición de 60 ml con un tabique de caucho acoplado y un termómetro y su adaptador, con 2,5 gramos del PMMA-OH (grupo de extremo de -OH 0,25 mmol) preparado en la primera etapa anteriormente. Tras lavar con un flujo de N<sub>2</sub> rápido durante 20 minutos, se cargó el embudo de adición con 40 ml de CHCl<sub>3</sub>, 20 ml de CH<sub>3</sub>CN y 2,0 ml de 2-tiofeno-cloruro de acilo (2,744 gramos, 18,72 mmol). Entonces se añadió la disolución de agente de acilación toda de una vez al PMMA-OH a temperatura ambiente. Se colocó un manto de calentamiento por debajo del reactor y se calentó la disolución hasta 60-65°C durante la noche. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se extrajo la disolución orgánica con 2 x 25 ml de NaHCO<sub>3</sub> al 5% en peso, 1 x 25 ml de H<sub>2</sub>O desionizada y 1 x 25 ml de disolución de salmuera. Se secó la fase orgánica sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro durante 2 h, tiempo tras el que se eliminaron los materiales insolubles usando un embudo con frita de vidrio. Se redujo el CHCl<sub>3</sub> hasta aproximadamente 40 ml en volumen usando un evaporador rotatorio. Entonces se aisló el PMMA funcionalizado con tiofeno precipitando la disolución de polímero en 500 ml de hexanos. Se aisló el polímero de color blanquecino a amarillo claro mediante filtración a vacío sobre un embudo con frita de vidrio. Tras enjuagar con 25 ml de hexanos y el secado inicial, se colocó el polímero en un matraz tarado y se logró el secado adicional a vacío durante la noche. Entonces se caracterizó el polímero secado (2,17 gramos) mediante <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN y GPC.
- 30
- 35
- 40
- 45 Los análisis de RMN mostraron picos consecuentes con PMMA y los característicos del producto esterificado con tiofeno PMMA-O<sub>2</sub>C (2-tiofeno) (<sup>1</sup>H-RMN; CDCl<sub>3</sub>)  $\delta=7,951-7,939$  ppm (doblete; aromático 1H),  $\delta=7,175-7,146$  ppm (doblete, aromático 1H), y  $\delta=7,716-7,700$  ppm (multiplete complejo, aromático 1H) y (<sup>13</sup>C-RMN, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta=156,567$  ppm (carbonilo) y 135,964 ppm, 135,451 ppm, 132,104 ppm y 128,475 ppm (aromático). El análisis de GPC en THF mostró  $M_n=27.601$  y un PDI de 1,7 (unimodal).

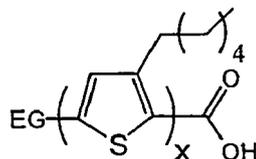
B. Segunda etapa: Acoplamiento de PMMA-OH terminado en hidroxilo con PAT terminado en ácido carboxílico:



Se cargó un matraz de 3 bocas de 250 ml equipado con una barra agitadora magnética, un condensador de reflujo con una entrada de gas acoplada, un embudo de adición de 125 ml con un tabique de caucho acoplado y un termómetro y su adaptador, con 3,2 gramos del PMMA-OH (grupo de extremo de -OH 0,317 mmol) preparado en la primera etapa anterior y 1,25 gramos del polímero conductor PAT-CO<sub>2</sub>H. Tras lavar con un flujo de N<sub>2</sub> rápido durante 20 minutos, se cargó el embudo de adición con 100 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de calidad para reactivo, 2,0 ml de Et<sub>3</sub>N (14,35 mmol, 101,19 g/mol) y 300  $\mu$ l de piridina catalítica (3,7 mmol, 79,10 g/mol), cuyo contenido se añadió todo de una vez al reactor y disolvió el polímero. Entonces se cargó el embudo de adición con otros 25 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y 2,0 ml de SOCl<sub>2</sub> (27,5 mmol). Entonces se sumergió el reactor en un baño de hielo y se redujo la temperatura hasta 5-10°C momento en el que se añadió gota a gota la disolución de SOCl<sub>2</sub> a lo largo de 30 minutos. Entonces se calentó el reactor hasta 40-45°C durante 30 minutos y se enfrió entonces hasta temperatura ambiente con agitación durante 72 h. Se colocó un manto de calentamiento por debajo del reactor y se calentó la disolución hasta 60-65°C durante 3 h. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se diluyó la disolución orgánica con 50 ml adicionales de CHCl<sub>3</sub> y entonces se extrajo con 2 x 50 ml de NaHCO<sub>3</sub> acuoso al 5% en peso, 1 x 50 ml de H<sub>2</sub>O desionizada y 1 x 50 ml de disolución de salmuera. Se secó la fase orgánica sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro durante 2 h, tiempo tras el que se eliminaron los materiales insolubles usando un embudo con frita de vidrio. Se redujo el CHCl<sub>3</sub> hasta aproximadamente 40 ml en volumen usando un evaporador rotatorio. Entonces se aisló el PMMA funcionalizado con tiofeno precipitando la disolución de polímero en 500 ml de hexanos. Se aisló el polímero de color blanquecino a amarillo claro mediante filtración a vacío sobre un embudo con frita de vidrio. Tras enjuagar con 25 ml de hexanos y el secado inicial, se colocó el polímero en un matraz tarado y se logró el secado adicional a vacío durante la noche. Entonces se caracterizó el polímero secado (3,61 gramos) mediante <sup>1</sup>H-RMN y GPC.

Los análisis de RMN mostraron picos consecuentes con PMMA y los característicos del producto esterificado con tiofeno PMMA-O<sub>2</sub>C (6-hexilPAT) (<sup>1</sup>H-RMN; CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ =6,950 ppm (singlete ancho; aromático 1H),  $\delta$ =2,772 ppm (singlete ancho, -CH<sub>2</sub>-). El análisis de GPC en THF mostró M<sub>n</sub>=29,996 y un PDI de 2,7 (unimodal).

Método de polimerización 2.0: Preparación de poli(3-hexil)tiofeno a partir de 2,5-dibromo-3-hexiltiofeno:



Se cargó un matraz de 3 bocas de 250 ml equipado con un agitador mecánico superior y su adaptador, un condensador de reflujo con una entrada de gas acoplada y un adaptador Claisen con un tabique de caucho acoplado y un embudo de adición de 60 ml con un segundo tabique de caucho acoplado y un termómetro y su adaptador, con 5,0 gramos de 2,5-dibromo-3-hexiltiofeno (15,33 mmol). Tras lavar con un flujo de N<sub>2</sub> rápido durante 20 minutos, se cargó el embudo de adición con 100 ml de THF anhidro que se añadieron directamente al dibromuro. Entonces, se añadieron 5,0 ml de cloruro de n-propilmagnesio (2,0 M en Et<sub>2</sub>O, 10 mmol) mediante una jeringuilla. Se colocó un manto de calentamiento por debajo del reactor que entonces se calentó hasta 65°C durante 1 h. En un matraz de fondo redondo separado, se colocaron 20 mg de catalizador de NiCl<sub>2</sub>(TPP)<sub>2</sub> y 20 ml de THF anhidro. Se transfirió entonces directamente la suspensión de catalizador a la disolución de dibromuro de tiofeno en THF mediante una cánula a través del tabique de caucho. Se realizó calentamiento continuado de la disolución de monómero-catalizador a 65°C durante 1 h, momento en el que se realizó una segunda carga de NiCl<sub>2</sub>(TPP)<sub>2</sub> en 20 ml de THF anhidro como anteriormente con calentamiento continuado posterior de la disolución de polímero a 65-68°C durante 1 h adicional. Entonces se sumergió directamente una aguja en la disolución de polimerización para suministrar gas CO<sub>2</sub> para la funcionalización de extremos de la cadena de polímero. El rápido burbujeo de gas CO<sub>2</sub> continuó durante aproximadamente 30 minutos, tiempo durante el que la disolución de polímero se volvió de color púrpura y se formó posteriormente una suspensión sólida oscura. Se retiró entonces la aguja y se agitó la suspensión a temperatura ambiente durante la noche. Entonces se eliminaron los compuestos volátiles usando un evaporador rotatorio y se disolvió la masa sólida oscura en 125 ml de CHCl<sub>3</sub> con calentamiento suave hasta 35°C. Entonces se extrajo la disolución orgánica con 2 x 100 ml de HCl ac. 1 M, 1 x 50 ml de H<sub>2</sub>O desionizada, 2 x 100 ml de disolución de NaHCO<sub>3</sub> ac. al 5% en peso y 1 x 50 ml de disolución de salmuera. Se secó la fase orgánica sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro durante 2 h, tiempo tras el que se eliminaron los materiales insolubles usando un embudo con frita de vidrio. Se eliminaron los compuestos volátiles usando un evaporador rotatorio produciendo un sólido de color púrpura oscuro que tenía una lámina metálica característica. Entonces se caracterizó el polímero secado (2,68 gramos) mediante <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN y GPC.

Los análisis de RMN mostraron picos consecuentes con la estructura de poli(3-hexil)tiofeno regiorregular (<sup>1</sup>H-RMN; CDCl<sub>3</sub>) δ=6,961 ppm (singlete ancho; aromático, 1H), δ=3,025-2,705 ppm, (multiplete complejo, 2H, -CH<sub>2</sub>-), δ=1,756-1,602 ppm (multiplete complejo, 2H, -CH<sub>2</sub>-), y δ=1,503-1,217 ppm (multiplete complejo, 4H, -CH<sub>2</sub>-) δ=1,025-0,801 ppm (multiplete complejo, 3H, -CH<sub>3</sub>) y (<sup>13</sup>C-RMN, CDCl<sub>3</sub>) carbonilo: 166,230 ppm; aromático: δ=140,170 ppm, 134,021 ppm, 130,791 ppm, 128,884 ppm; alquilo: δ=31,946 ppm, 30,757 ppm, 29,728 ppm, 29,437 ppm, 22,887 ppm, 24,333 ppm. El análisis de grupo de extremo indicó grupo de extremo de CO<sub>2</sub>H aproximadamente 1,0 mmol por 5,1 gramos de poli[(3-hexil)tiofeno] terminado en ácido carboxílico aislado. El análisis de GPC en THF mostró M<sub>n</sub>=10.371 y un PDI de 5,1.

#### Método de polimerización 2.1

10 Los polímeros controlados se sintetizan usando el siguiente protocolo genérico. Se logran pesos moleculares objetivo manipulando la concentración de monómero con respecto a iniciador, ([M]/[I]). Por tanto, puede lograrse un peso molecular objetivo ajustando la razón [M]/[I], y luego llevando a cabo la polimerización hasta la conversión deseada necesaria para lograr el peso molecular objetivo. Se monitorizará la conversión de monómero mediante análisis de cromatografía de gases (GC) o desvolatilización instantánea del monómero a vacío. Los ejemplos de polímero se procesarán puros o en disolución. Los disolventes típicos usados incluyen, pero no se limitan a, tolueno, etilbenceno, metil etil cetona, acetato de butilo y xilenos. Pueden llevarse a cabo polimerizaciones a presiones ambientales o ejecutarse bajo presión de nitrógeno. Las polimerizaciones se llevan a cabo en recipientes de polimerización convencionales con capacidades de mezclado, calentamiento y enfriamiento tradicionales tal como conocerán aquéllos familiarizados con la técnica.

20 Para lograr un copolímero de bloque puro, en un sistema de reactor, se cargan 100 g (0,006 mol) del polímero con extremos bloqueados con alcoxiamina de cualquiera de los métodos descritos enumerados anteriormente y 100 g (1 mol) de metacrilato de metilo (MMA). Se diluyen hasta el 50% en peso en xileno y se comienza la agitación. Se calienta el recipiente de reacción hasta 100°C y se mantiene durante 1-2 horas. Se separa a vacío el MMA en exceso junto con disolvente para producir el polímero sólido.

25 Para lograr un copolímero de bloque en gradiente, en un sistema de reactor, se cargan 100 g (0,006 mol) del polímero con extremos bloqueados de cualquiera de los métodos descritos enumerados anteriormente y 90 g (0,9 mol) de metacrilato de metilo (MMA) y 10 g (0,1 mol) de acrilato de etilo (EA). Se diluyen hasta el 50% en peso en xileno y se comienza la agitación. Se calienta el recipiente de reacción hasta 100°C y se mantiene durante 1-2 horas. Se separa a vacío el EA, MMA en exceso junto con disolvente para producir el polímero sólido. Puede reemplazarse fácilmente EA por otros monómeros, tales como estireno tal como resultará evidente para los expertos en la técnica.

#### Combinaciones con PMMA y PA-11 y el dopado de las mismas

35 Se usaron varios tipos diferentes de materiales de PAT en el presente trabajo. Un conjunto de materiales de PAT consistía en Plexcore HP (no dopado, sustituido con 3-hexilo) y Plexcore MP (no dopado, sustituido con 3-alcoxilo). (Plextronics, Inc. Pittsburgh, PA). Otro conjunto consistía en homopolímero de PAT y un copolímero de bloque de PAT con PMMA.

40 Se mezclaron en estado fundido materiales de PAT con poliamida-11 (RILSAN Fine Powder Natural ES, Arkema) o copolímero de PMMA (91% de MMA, 9% de acrilato de etilo, producto Altuglas VMHFNA). Se realizó el mezclado en la mezcladora Atlas en ASR. Esta herramienta logra un mezclado simple mediante dos placas que giran en paralelo a temperatura elevada. Se realizó el mezclado bajo aspersion con nitrógeno a 220°C. Los tiempos fueron de 2 minutos, 5 minutos y 12 minutos. A menos que se escriba lo contrario, el tiempo de mezclado fue de 5 minutos. Las cantidades de PAT fueron del 1%, el 5% y el 15%. A partir de dicho mezclado, se produjeron artículos extruidos, discos (con PA-11) y hebras (con PMMA).

45 Se realizó el dopado exponiendo las muestras a vapores de cristales de yodo a temperatura ambiente a presión atmosférica. Se midió la conductividad mediante medición con dos sondas simple.

Se muestran los resultados de la evaluación en las tablas 1 y 2.

50 Todas las muestras de HP y MP, en o bien PA-11 o bien PMMA, al 1% y al 5% no mostraron ningún aumento en la conductividad eléctrica tras aprox. 2 semanas de dopado. Las muestras en PA-11 mostraron aumentos de peso de hasta aprox. el 18%, mientras que las muestras de PMMA mostraron aumentos de peso de sólo aprox. el 0,1%. En el caso de muestras de PA-11, la complejación de yodo con átomos de amina da como resultado la mayoría del aumento. Evidentemente, con el protocolo de mezclado actual, con los niveles de PAT a o por debajo del 5%, no podía lograrse buena conductividad. Es posible que con tiempos de exposición más largos, y saturación de PA-11, que pudiese producirse el dopado de PAT.

- 5 El análisis de EDX de muestras seleccionadas de este grupo muestra falta de homogeneidad de la concentración de azufre desde el medio hasta el borde de la muestra. Se extraen dos conclusiones: (1) no parece haber migración de PAT hacia fuera durante el mezclado, y (2) la concentración de PAT no es continua. Este último punto sugiere que el mezclado puede haber sido inadecuado. Esta observación es consecuente con lo notificado anteriormente, de que no se observa aumento en la conductividad tras el dopado.
- Se realizaron experimentos de seguimiento, mezclado en estado fundido tal como se describió anteriormente, pero usando HP a concentraciones del 15% en PA-11 y PMMA, y tiempos de mezclado variables, 2 minutos, 5 minutos y 12 minutos.
- 10 Se encontró que HP al 15% en PMMA aumentaba hasta una conductividad de aprox.  $2,5 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , y  $7 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  tras 9 días de dopado con yodo, con un aumento de peso de sólo aprox. < 1%. En cambio, HP al 15% en PA-11 no mostró ningún aumento en la conductividad, a pesar de un aumento de peso de aprox. el 20%. Evidentemente, PA-11 compete más eficazmente por el yodo de lo que lo hace PAT. Como referencia, una muestra extruida de HP simple mostró una conductividad de  $8 \times 10^{-2}$ , con un aumento de peso del 75%.
- 15 En el segundo conjunto de materiales examinados (homopolímero de PAT y copolímero de bloque de PAT, procesados o bien como un compuesto puro o bien combinados con PMMA; respectivamente), sólo se observó conductividad con el homopolímero de PAT como un material procesado en estado fundido, puro. El homopolímero de PAT muestra una captación del 114% de I<sub>2</sub> concomitante con la conductividad potenciada observada. Se observan claras diferencias en la captación de I<sub>2</sub> por los materiales de copolímero de bloque procesados en estado fundido tal como se muestra en la tabla 2.
- 20 Se anticipa que con optimización adicional de las condiciones de procesamiento, selección juiciosa del dopante y el tiempo de exposición y manipulación de la arquitectura del copolímero, que el aumento de captación de dopante conferirá conductividad.
- 25 También se realizaron análisis ópticos y de EDX sobre los materiales mostrados en la tabla 2. Los resultados mostraron concentraciones discontinuas de PAT a través de la muestra aunque el segmento de PAT del copolímero de bloque presentaba un tamaño de dominio y una dispersión más uniforme. Este comportamiento es consecuente con las características de autoensamblaje de la unidad de PAT, un requisito para conferir conductividad.

Tabla 1

| Muestra                   | Captación de peso final-dopado con I <sub>2</sub> | Conductividad final-dopado con I <sub>2</sub> | Concentración de PAT a través de la sección transversal de la muestra tal como se determina mediante EDX |
|---------------------------|---|---|--|
| Plexcore HP (1%) en PMMA  | 0,1 (1 semana)                                    | > 20 M ohm (1 semana)                         | ---  |
| Plexcore HP (1%) en PA-11 | 6,8 (1 semana)                                    | > 20 M ohm (1 semana)                         | ---  |
| Plexcore MP (1%) en PMMA  | 0,1 (1 semana)                                    | > 20 M ohm (1 semana)                         | ---  |
| Plexcore MP (1%) en PA-11 | 5,7 (1 semana)                                    | > 20 M ohm (1 semana)                         | ---  |
| Plexcore HP (5%) en PMMA  | 0,1 (1 semana)                                    | > 20 M ohm (1 semana)                         | discontinua  |
| Plexcore HP (5%) en PA-11 | 7,9 (1 semana)                                    | > 20 M ohm (1 semana)                         | discontinua  |

ES 2 400 513 T3

(continuación)

| Muestra  | Captación de peso final-dopado con I <sub>2</sub> | Conductividad final-dopado con I <sub>2</sub>                | Concentración de PAT a través de la sección transversal de la muestra tal como se determina mediante EDX |
|--|---|--|--|
| Plexcore MP (5%) en PMMA                         | 0,1 (1 semana)                                    | > 20 M ohm (1 semana)  | Discontinua  |
| Plexcore MP (5%) en PA-11                        | 11,1 (1 semana)                                   | > 20 M ohm (1 semana)  | discontinua  |
| Plexcore HP (15%) en PMMA, mezcla de 2 minutos   | 0,8 (9 días)                                      | $7 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (9 días)   | discontinua (y óptica)   |
| Plexcore HP (15%) en PMMA, mezcla de 5 minutos   | 0,4 (9 días)                                      | > 20 M ohm (9 días)  | discontinua (y óptica)   |
| Plexcore HP (15%) en PMMA, mezcla de 12 minutos  | 0,5 (9 días)                                      | $2,5 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (9 días) | discontinua (y óptica)   |
| Plexcore HP (15%) en PA-11, mezcla de 2 minutos  | 11,2 (9 días)                                     | > 20 M ohm (9 días)  | ---  |
| Plexcore HP (15%) en PA-11, mezcla de 5 minutos  | 14,8 (9 días)                                     | > 20 M ohm (9 días)  | ---  |
| Plexcore HP (15%) en PA-11, mezcla de 12 minutos | 13,6 (9 días)                                     | > 20 M ohm (9 días)  | ---  |
| Plexcore MP (15%) en PMMA, mezcla de 2 minutos   | 0 (9 días)  | > 20 M ohm (9 días)  | ---  |
| Plexcore MP (15%) en PMMA, mezcla de 5 minutos   | 0,2 (9 días)                                      | > 20 M ohm (9 días)  | ---  |
| Plexcore MP (15%) en PMMA, mezcla de 12 minutos  | 0,5 (9 días)                                      | > 20 M ohm (9 días)  | ---  |
| Plexcore MP (15%) en PA-11, mezcla de 2 minutos  | 20,7 (9 días)                                     | > 20 M ohm (9 días)  | ---  |
| Plexcore MP (15%) en PA-11, mezcla de 5 minutos  | 19,6 (9 días)                                     | > 20 M ohm (9 días)  | ---  |
| Plexcore HP (15%) en PA-11, mezcla de 12 minutos | 26,8 (9 días)                                     | > 20 M ohm (9 días)  | ---  |

Tabla 2

| <u>Composición de aditivo de polímero</u>                               | <u>Características del polímero</u> |     |                | <u>Determinaciones de la conductividad</u> |   |  |
|---|-------------------------------------|-----|----------------|--|---|--|
|   | M <sub>n</sub>                      | PDI | % en peso de S | % en peso de aditivo                       | % de captación de dopante de I <sub>2</sub> | Conductividad final de dopante de I <sub>2</sub> |
| PMMA-CO<br>[OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )O]OC<br>(tiofeno)      | 27.601                              | 1,7 | 0,1%           | 100  | 7,5   | > 20 M ohm (1 semana)                            |
|   |                                     |     |                | 15   | 5,2   | > 20 M ohm (1 semana)                            |
|   |                                     |     |                | 1  | 5,4   | > 20 M ohm (1 semana)                            |
| PMMA-CO<br>[OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )O]<br>OC[(3-Hexil)PAT] | 29.996                              | 2,7 | 5,2%           | 100  | 10,6  | > 20 M ohm (1 semana)                            |
|   |                                     |     |                | 15   | 4,2   | > 20 M ohm (1 semana)                            |
|   |                                     |     |                | 1  | 4,4   | > 20 M ohm (1 semana)                            |
| Poli[(3-Hexil)<br>Tiofeno] CO <sub>2</sub> H                            | 10.371                              | 5,1 | 19,1%          | 100  | 114,3                                       | 3,5 ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>           |
|   |                                     |     |                | 15   | 4,0   | > 20 M ohm (1 semana)                            |
|   |                                     |     |                | 1  | 3,6   | > 20 M ohm (1 semana)                            |

1. Pesos moleculares determinados mediante GPC usando calibración universal y patrones de PMMA.

2. La concentración de la muestra era de 2,0 mg/ml.

3. La velocidad de flujo era de 1,0 ml/minuto.

4. Todo el procesamiento en estado fundido se realizó usando una unidad de mezclado a pequeña escala Atlas a 220°C bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> durante 2 minutos.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Copolímero de bloque electroconductor que comprende segmentos de repetición de A y B y opcionalmente C, en el que A se selecciona de politiofeno sustituido o no sustituido, B comprende un polímero, copolímero o terpolímero metacrílico que comprende del 60 al 100 por ciento en peso de unidades de metacrilato de metilo y C se selecciona de monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados distintos de metacrilato de metilo.
2. Copolímero de bloque electroconductor según la reivindicación 1, que tiene una estructura regiorregular de los segmentos A, que son electroconductores.
3. Método de fabricación de un copolímero de bloque electroconductor según la reivindicación 1, que comprende usar iniciadores de polimerización radicalaria controlada y/o acoplamiento de copolímeros funcionalizados.
- 10 4. Método según la reivindicación 3, en el que el iniciador de polimerización radicalaria controlada es una alcoxiamina.
5. Formulación de polímero electroconductor que comprende:
- a) desde el 0,01 hasta el 70 por ciento en peso de dicho copolímero de bloque electroconductor según la reivindicación 1; y
- 15 b) desde el 99,99 hasta el 30 por ciento en peso de uno o más polímeros miscibles con dicho copolímero de bloque electroconductor.
6. Artículo formado a partir de la formulación de polímero de bloque electroconductor según la reivindicación 5.
- 20 7. Artículo según la reivindicación 6, que comprende un diodo emisor de luz orgánico, un panel de visualización táctil, un recubrimiento de disipación de la carga electrostática y recubrimiento de protección frente a la interferencia electromagnética, y capa inferior de descarga eléctrica para su uso en obtención de imágenes mediante haz de electrones, un soporte conductor para un sustrato expuesto a obtención de imágenes mediante haz de electrones, una ventana de visualización acrílica, un PA-11 o PA-12 de disipación electrostática, un poli(fluoruro de vinilideno) electroconductor, un sustrato para recibir pintura electrostática o electrodeposición, o una fibra o filamento.
- 25 8. Artículo que comprende la composición de copolímero de bloque electroconductor según la reivindicación 1, que comprende un diodo emisor de luz orgánico, un panel de visualización táctil, un recubrimiento de disipación de la carga electrostática y recubrimiento de protección frente a la interferencia electromagnética, y capa inferior de descarga eléctrica para su uso en obtención de imágenes mediante haz de electrones, un soporte conductor para un sustrato expuesto a obtención de imágenes mediante haz de electrones, una ventana de visualización acrílica, un PA-11 o PA-12 de disipación electrostática, un poli(fluoruro de vinilideno) electroconductor, un sustrato para recibir
- 30 pintura electrostática o electrodeposición, o una fibra o filamento.