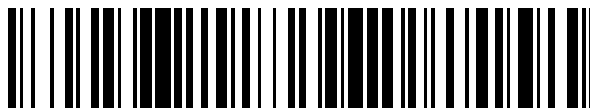


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 509**

21 Número de solicitud: 201200670

51 Int. Cl.:

C08G 73/02 (2006.01)

C08G 73/06 (2006.01)

C08G 61/12 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

19.06.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

19.12.2013

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)
OTRI-Vicerrectorado de I+D+i C/ Benito Pérez
Galdós s/n
11002 Cádiz ES

72 Inventor/es:

EL KAOUTIT ZERRY, Mohammed

54 Título: **Procedimiento de síntesis de materiales compuestos de nanopartículas metálicas y polímeros conductores**

57 Resumen:

Procedimiento de síntesis de materiales compuestos de nanopartículas metálicas y polímeros conductores. Se basa en la aplicación de radiaciones de ultrasonidos en ausencia de agentes catalizadores y estabilizantes, para obtener una dispersión coloidal de pequeñas estructuras "en forma de varillas" de materiales compuestos de polímeros conductores y nano-partículas metálicas obtenidas a partir del monómero y de la sal metálica disueltas en agua. El material obtenido es estructuralmente homogéneo y relativamente soluble en agua, y puede aplicarse para la obtención de capas adhesivas, modificante de superficies para uso en electrónica, óptica, electroquímica, catálisis, elementos de almacenamiento y producción de energía, protección contra la corrosión y en la fabricación de dispositivos derivados. A título de ejemplo, el material sintetizado podría emplearse en la fabricación de: transistores orgánicos, diodos orgánicos de emisión de luz, células fotovoltaicas de polímeros, ventanas inteligentes, sensores de gases, biosensores, y hasta en tejidos musculares sintéticos y tejidos neuronales.

ES 2 435 509 A1

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DE MATERIALES COMPUESTOS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y POLÍMEROS CONDUCTORES.

SECTORES DE LA TÉCNICA.

- 5 1- Dispositivos de medida: sensores y biosensores
- 2- Fabricación de dispositivos electrónicos.
- 3- Fabricación de células solares.
- 4- Producción y almacenamiento de energía.
- 5- Fabricación de electrodos para pilas de combustible.
- 10 6- Protección contra la corrosión.
- 7- Catálisis
- 8- Fabricación de tejidos artificiales musculares y neuronales.

ESTADO ANTERIOR A LA TÉCNICA

- 15 Los polímeros conductores han atraído la atención de investigadores a lo largo de los últimos 30 años. Comparados con los materiales conductores convencionales (p.e. metales o semiconductores) los polímeros conductores cuentan con interesantes ventajas, entre ellas su bajo peso, su flexibilidad, su durabilidad, y su fácil tratamiento manejo y/o adaptación a interesantes aplicaciones. Entre los polímeros
- 20 conductores más usados se encuentran la polianilina, el politiofeno, el poli(3,4-etilendioxitiofeno) y el polipirrol.

- Actualmente, esos polímeros están accesibles comercialmente en diferentes formulaciones. Dependiendo de la aplicación a la que se destinan se pueden preparar, gracias a la polimerización catalizada del monómero, en medios orgánicos o acuosos
- 25 en presencia de ácidos necesarios para su disolución. En la mayoría de los casos, esos

ácidos actúan como dopantes para asegurar la conductividad del polímero. Por ejemplo, el ácido poliestirenosulfónico PSS fue usado en la patente “US Patent N° 5,300,575”, mientras que en la patente “US Patent N° 5,567,356” se ha usado el ácido dinonil naftalén sulfónico DNSA. En todo caso, la formulación del compuesto polimérico conductor depende de la aplicación final y de la solubilidad del dopante.
5 Por ejemplo, para la síntesis de la polianilina dopada con DNSA se empleó una mezcla de xileno y del etilenglicol monobutil éter o N-etil-pirrolidón, y el polímero obtenido fue aplicado en la fabricación de condensadores eléctricos (US Patent N° 5,853,794).

10 Recientemente, los materiales compuestos de polímeros conductores y nanopartículas metálicas han atraído considerable atención gracias a su aplicación en importantes campos, tales como la catálisis, la electro-catálisis, el diseño de electrodos para pilas de combustible, los sensores, la fabricación de tintas para su imprenta en sustratos de dispositivos electrónicos, y hasta se puede anticipar su posible aplicación en la
15 ingeniería de tejidos musculares y neuronales.

Sin embargo, la síntesis de esos compuestos sigue siendo un desafío, sobre todo si se pretende la preparación de compuestos con estructura definida. En la bibliografía actual se pueden encontrar generalmente tres vías para la obtención de dichos compuestos: Primero; la síntesis de los polímeros en presencia de las nanopartículas.
20 Segundo; el uso de los polímeros conductores como reductantes de la sal metálica (US Patent N° 7,786,037). Por último, la oxidación del monómero con las nanopartículas. No obstante, podríamos considerar como planteamiento original y poco explorado el intercambio electrónico entre el monómero y los iones metálicos. En esta ruta se puede imaginar un proceso redox donde el monómero jugara el papel
25 de donante electrónico, lo cual le hace pasar a radical, dímero, trímero y finalmente a polímero. Mientras que el anión metálico actúa como aceptor electrónico por lo cual pasa a su forma atómica y después a las nanopartículas correspondientes. Esta posibilidad ha sido ya explorada por varios grupos de investigación, aunque

desafortunadamente el éxito del proceso requiere un periodo largo, de hasta varios meses, y la adición de aceleradores o catalizadores fue necesaria aunque la reacción fuese termodinámicamente posible. El uso de catalizadores químicos [Polymer 50 (2009) p50, Macromolecules, 43 (2010) 10406), radiación UV (Nano Letters. 1
 5 (2001) 305; Materials Characterization 50 (2003) p131; Synthetic Metals 155 (2005) p3; Macromolecular Rapid Communications 28 (2007) p740; Materials chemistry and physics 92 (2005) p2014] o rayos γ [The Journal of Materials Science 43 (2008) p 1400] fue necesario a título de ejemplo. A pesar de esos esfuerzos no parece que el reto se haya superado, debido a que en la mayoría de los casos no se ha demostrado la
 10 obtención de compuestos con estructura definida, porque la tecnología ampliada no se puede considerar como ecológica, o porque el tiempo de la reacción sigue siendo excesivo (Chemical Reviews 107 (2007) p-4243).

La metodología de sono-catálisis podría ser muy apropiada para resolver esta dificultad, ya que se considera como vía verde, rápida y de fácil control. Su uso
 15 consiste en la aplicación de la irradiación localizada de ultrasonidos a una mezcla de monómero y sal metálica en medio acuoso. Al poner en marcha la radiación se crean unas altas temperaturas y una elevada presión en el interior de las burbujas generadas por el fenómeno de cavitación. Esto a su vez causa la descomposición del agua a radicales de hidrógeno e hidróxido (Science 253 (1991) p-1397). Esos radicales
 20 actuarán como catalizadores en los procesos de la oxidación y de la polimerización del monómero y en el proceso de la reducción del anión metálico a átomo y su paso a nanopartículas. Usando esta metodología, Park *et al.* (Electrochimica acta 51 (2005) 849), han conseguido obtener compuestos de polipirrol y nano-partículas de oro o platino. Sin embargo, el procedimiento se ha basado en el uso (**a lo largo del**
 25 **proceso**) del dodecíl sulfato de sodio como estabilizante o/y dopante lo cual en nuestro punto de vista dificulta la polimerización del monómero y impide un contacto íntimo entre las nano-partículas y el polímero. Efectivamente, se necesitaron cuatro horas continuas de aplicación de ultrasonidos, para lo cual fue necesario un sistema de refrigeración para impedir una pérdida de materia mediante evaporación; aun así

no se ha conseguido una estructura continua y definida del compuesto. Otra tentativa de aprovechamiento de esta metodología fue la que ha aparecido recientemente en Polymers Composites 31 (2010) p 1662. Igualmente, en este trabajo no se ha logrado una estructura definida del compuesto polianilina-nano-partículas de plata a pesar de
5 que los autores han recurrido al uso del peróxido de hidrógeno como catalizador-oxidante.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION.

La presente invención está relacionada con la síntesis de materiales compuestos de
10 polímeros conductores y nanopartículas metálicas. La invención consiste en un nuevo método de síntesis de materiales compuestos a partir del monómero y la sal metálica en una sola etapa y sin necesidad de añadir agentes oxidantes. La síntesis se cataliza mediante aplicación de ultrasonidos de alta potencia, podemos considerar que se trata de una ruta de síntesis verde, rápida y fácilmente adaptable para una producción a
15 escala industrial.

El término material compuesto se refiere a un material de estructura homogénea constituido de un polímero conductor y de nanopartículas metálicas.

El material compuesto cuando se extrae de su disolución coloidal, mediante precipitación o evaporación del agua (si está aplicado como recubrimiento de una
20 superficie) tiene una estructura continua y puede que tenga unas dimensiones de micro o nano escala.

A diferencia de otras aproximaciones (EP 2, 341, 118, A1 y US 7, 786, 037), en la presente invención se trata de polímeros conductores que rodean las nanopartículas, y no de una decoración de polímeros conductores con nanopartículas. Esto significa
25 que en nuestro material los grupos funcionales del polímero se encuentran libres en la superficie del compuesto (lo cual le otorga la ventaja de facilitar posibles modificaciones) y que las nanopartículas están altamente estabilizadas (lo cual les

otorga cierta inercia y hace su amplificación de la conductividad del compuesto más eficiente).

A diferencia de los métodos descritos en Polymers Composites 31 (2010) p 166 e Electrochimica acta 51 (2005) 849, donde se ha usado la irradiación ultrasónica, en esta invención no se usan agentes oxidantes y los agentes estabilizantes se añaden
5 opcionalmente a la disolución coloide después de finalizar el proceso. Con esta metodología se ha conseguido controlar las dimensiones y la forma del material y el tiempo de la reacción se ha reducido hasta 10 minutos como máximo.

El material conductor conseguido en esta invención está compuesto típicamente a
10 partir de monómeros que contienen en su estructura un átomo de nitrógeno como la anilina o el pirrol o un átomo de sulfuro como son el tiofeno o el 3,4-etilendioxitiofeno.

Los metales susceptibles de formar parte del material compuesto de la presente invención pueden provenir de sales iónicas de oro, plata, platino, paladio, cobre y
15 similares.

Podrían usarse otros monómeros para obtener materiales similares, especialmente los derivados de los antes mencionados.

No se descarta la posibilidad de uso de copolímeros, especialmente el uso de una combinación de polímeros conductores y monómeros degradables para la obtención
20 de compuestos biodegradables.

Se podrían añadir de forma opcional aditivos orgánicos, como estabilizantes, siempre y cuando la reacción haya finalizado. De esa forma los aditivos facilitarían la estabilidad del compuesto y no afectarían el proceso de formación y crecimiento del mismo. Bien si, su presencia evitara una supuesta aglomeración de los coloides y
25 tendrá efectos favorables en el control del tamaño y la estructura del compuesto. Los posibles agentes podrían ser: dodecil sulfato de sodio, Bromuro de cetiltrimetilamonio, poliacrilamida, povidona, poli(vinil etil eter), poli(vinil acetato),

poli(vinil alcohol) y similares.

Para obtener un material compuesto conductor es necesaria la adición de dopantes a la mezcla monómero-sal metálica. Los dopantes podrían ser inorgánicos como el perclorato, el fluoroborato, clorato, sulfato, tiosulfato y similares, u orgánicos como el PSS, el DNSA, formato, acetato, tioglicolato y similares.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

Ejemplo 1: Síntesis de micro-varillas de compuesto de PANI-AuNPs

- 10 Para obtener una disolución madre de sal metálica se disuelve la cantidad adecuada del tetracloroaurato de potasio (Sigma-Aldrich) en agua que contiene 50 mM de perclorato de litio (Fluka). La anilina (Sigma-Aldrich) se usa sin purificación. La síntesis del compuesto tendrá lugar en una disolución de 5mL de agua que contiene la sal del oro, el perclorato y la anilina. En los primeros experimentos se ha variado la
- 15 concentración de la sal metálica (diluyendo la disolución madre en una disolución de perclorato de litio) y se ha mantenido una concentración fija de la anilina en los 5mL totales. Cuando la anilina se añade a la disolución del aurato se nota un cambio inmediato de color. Esto no significa que la reacción se ha iniciado porque al pasarle un análisis de UV-vis a esa disolución no se ha detectado el pico de las nanopartículas
- 20 (Figura 1 a). Directamente después de la adición de la anilina (12µL) se coloca el vaso bajo la sonda de ultrasonidos y se procede a la aplicación de la radiación a una potencia de 30W durante 5min. Con este corto tiempo la reacción se da por terminada. Ya que según los análisis UV-Vis, FTIR, SEM y TEM se confirma la existencia de nanopartículas de oro con un diámetro inferior a 10nm, el paso de la
- 25 anilina al polímero derivado y la obtención de un compuesto de polianilina y nanopartículas de oro estructurado en forma de micro-varillas con más de 1 mm de longitud y menos de 3 µm de diámetro (figuras 1-2-3). Hay que destacar que con el

paso del tiempo el material compuesto empieza a precipitarse en el fondo del vaso de la reacción, el análisis de este precipitado sólido y de color negro oscuro ha demostrado que esta compuesto de polianilina y que contiene una elevada concentración de nanopartículas. Para evitar esta precipitación se puede añadir (justo
 5 después de la irradiación y en ningún caso antes) surfactantes de tipo SDS, Bromuro de cetiltrimetilamonio, poliacrilamida, la povidona, poli(vinil etil eter), poli(vinil acetato), poli(vinil alcohol) y similares. Lo cual no afecta el proceso de síntesis bien si tiene efecto sobre el tamaño de las varillas conseguidas (figura 4).

En otros experimentos se ha variado la concentración de la anilina y se ha mantenido
 10 la del aurato. Se ha aplicado la misma potencia de ultrasonidos durante el mismo tiempo. Para las concentraciones de la sal aurato estudiadas, el proceso de obtención del compuesto no se ha visto afectado.

15 **Ejemplo 2** Nueva ruta de síntesis de micro-varillas de material compuesto PTs-AuNPs

Como en el ejemplo 1, en este caso se prepara una disolución madre de tetracloroaurato de potasio en agua desionizada que contiene 50mM de perclorato de litio. El tiofeno se usa sin purificación previa. Todos los reactivos son de alta pureza (Sigma-Aldrich).

20 A una cantidad de 5 mL de esa disolución (0,5mM de aurato) se añaden 12 μ L de tiofeno, el color de la disolución se cambia paulatinamente. Hay que notar que el tiofeno no es soluble en agua pura, en una disolución que contiene aurato se ve claramente que la gota del monómero va disolviendo poco a poco y que el medio de la reacción cambia de color.

25 Inmediatamente, después de añadir el monómero se coloca el recipiente bajo la punta de la irradiación de ultrasonidos y se aplica la irradiación durante 5min a una potencia de salida de 30W. Con este corto tiempo la reacción se da por terminada. El tiofeno

pasa a su forma polimerizada y la sal metálica pasa igualmente a nanopartículas de oro. El material compuesto resultante está estructurado en forma de micro-varillas de diámetro entre 3 y 7 μm y una longitud bastante continua que puede superar 1 mm. Las nanopartículas metálicas tienen un diámetro que no supera los 5nm. El conjunto
5 de esas características fue demostrado por los estudios UV-vis, FTIR, SEM y TEM realizados al material resultante.

Ejemplo 3: Nueva ruta de síntesis de material compuesto PEDOT-AuNPs

Igualmente se ha preparado una disolución de tetracloroaurato de potasio en agua desionizada que contiene el perclorato de litio como dopante. Se añade 5 μL del
10 monómero 3,4-etilendioxitiofeno. En este caso el EDOT es relativamente soluble. El medio de la reacción cambia de color a verde oscuro. Directamente después de añadir el EDOT se aplica la irradiación ultrasónica durante 5min a una potencia de 30W. Con este corto tiempo se da por terminada la reacción, se consigue un material
15 compuesto estructurado a base del polímero conductor poli(3,4-etilendioxitiofeno) y nanopartículas de oro.

Ejemplo 4: Síntesis del material compuesto PPY-AgNPs

En primer lugar se añade el pirrol (Sigma-Aldrich) a la disolución del perclorato de
20 litio. La molaridad del monómero se ha fijado en $2 \cdot 10^{-5}$ M. A esa disolución se le aplica la irradiación ultrasónica durante 30s. Inmediatamente (sin parar la irradiación) se procede a la adición de la disolución de nitrato de plata. En este caso es preferible añadir el nitrato de plata de forma discontinua, sin parar la irradiación, hasta alcanzar una molaridad de 5 mM en la disolución final. Se sigue aplicando la irradiación hasta
25 alcanzar diez minutos. Con este tiempo se consigue acabar la polimerización del pirrol a compuesto de estructura continua y el paso de los iones de plata a su forma de nanopartículas con un diámetro alrededor de 40nm.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Correspondiente al ejemplo de realización número 1. Se muestran los espectros de UV-vis de (A) anilina, aurato y perclorato de litio antes de la aplicación de la irradiación. (B) después de la aplicación de ultrasonidos y (C) después de la aplicación de ultrasonidos y la adición de 5mM de SDS.

Figura 2: Correspondiente al ejemplo de realización número 1. Se muestran los espectros de FTIR (A) del compuesto polianilina-nanopartículas de oro sintetizado por el procedimiento de esta invención y (B) de la polianilina comercial (Sigma-Aldrich).

Figura 3: Correspondiente al ejemplo de realización número 1. Imagen SEM de micro varillas del compuesto polianilina-nanopartículas de oro sintetizado como descrito en el ejemplo 1.

Figura 4: Correspondiente al ejemplo de realización número 1. Imagen SEM del material resultante de la síntesis descrita en el ejemplo 1 después de su estabilización con SDS.

Figura 5: Correspondiente al ejemplo de realización número 2. Se muestran los espectros de UV-vis de la mezcla aurato, perclorato de litio y tiofeno antes (A) y después de la irradiación ultrasónica (B).

Figura 6: Correspondiente al ejemplo de realización número 2.

Imagen SEM de las micro-varillas del compuesto basado en politiofeno y nanopartículas de oro.

REIVINDICACIONES

- 1- Procedimiento de síntesis de materiales compuestos de nanopartículas metálicas y polímeros conductores, basado en el uso de la catálisis acústica en ausencia de agentes estabilizantes ni oxidantes.
- 2- Compuesto sintetizado según reivindicación 1.
- 3- Materiales derivados del compuesto sintetizado según reivindicación 1.
- 4- Uso de cualquier producto obtenido directamente o indirectamente por el procedimiento descrito en la reivindicación 1, en cualquier aplicación directa, o como modificante de superficies de interés.

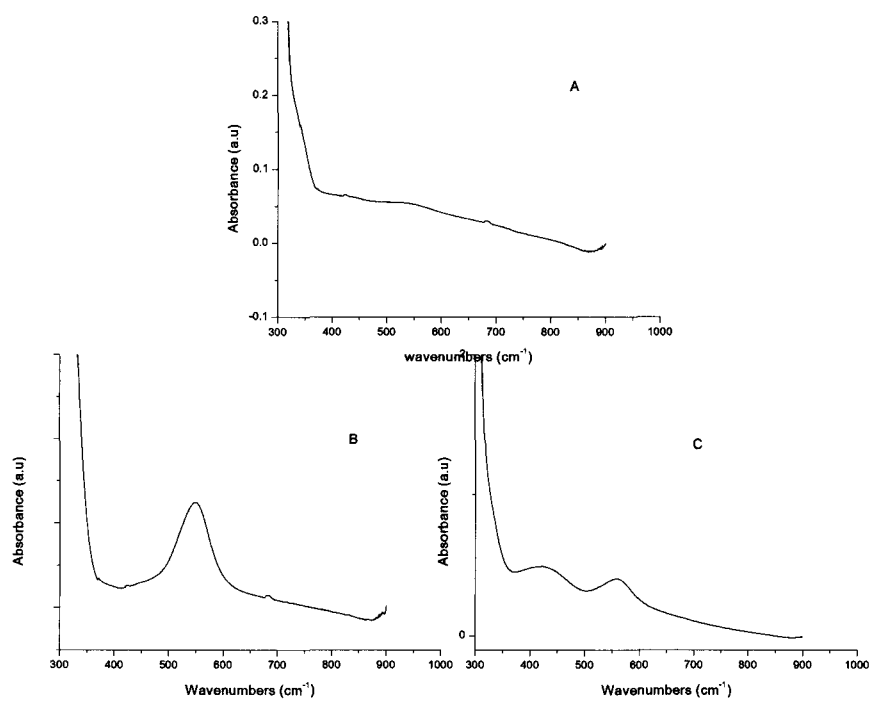


Figura 1

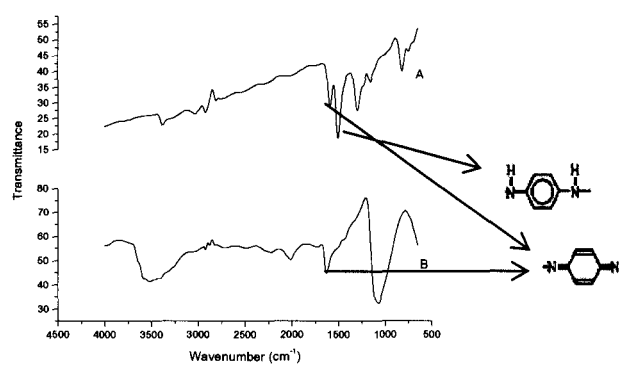


Figura 2

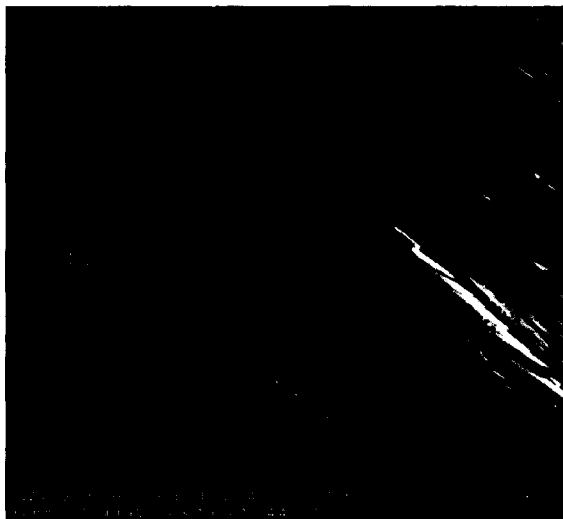


Figura 3



Figura 4

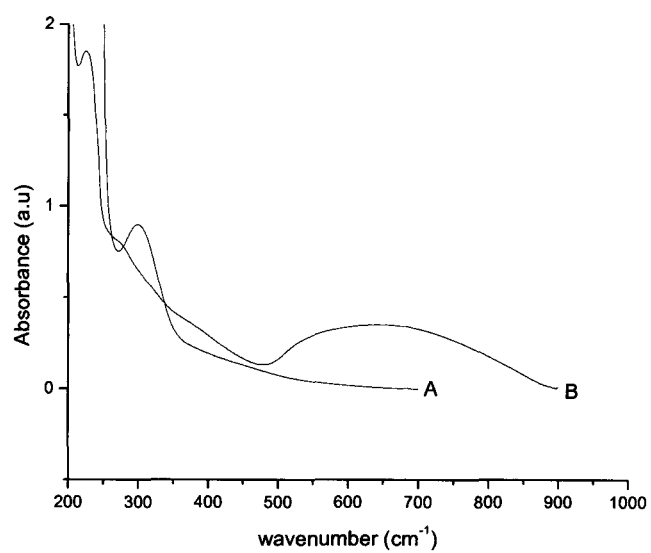


Figura 5

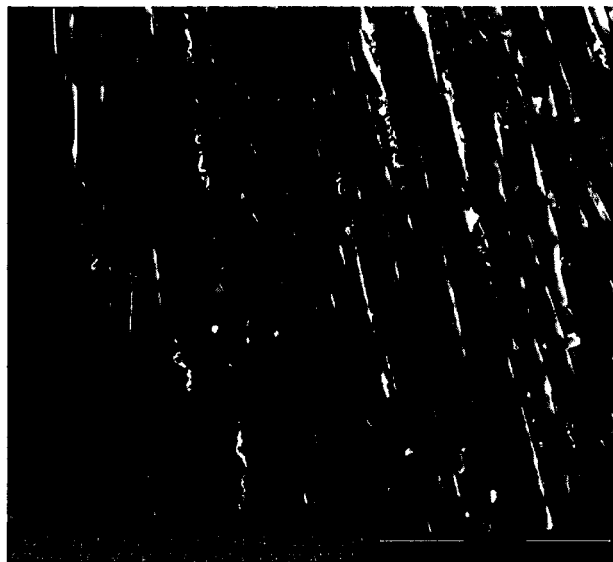


Figura 6



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201200670

②② Fecha de presentación de la solicitud: 19.06.2012

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	VIJAYA KUMAR, R. et al. Sonochemical synthesis of amorphous Cu and nanocrystalline Cu ₂ O embedded in a polyanilina matrix. Journal of Materials Chemistry, 2001, Vol. 11, pp. 1209-1213. Ver Experimental.	1-4
A	SIVAKUMAR, M. et al. A sonochemical method for the synthesis of polyaniline and Au-polyaniline composites using H ₂ O ₂ for enhancing rate and yield. Synthetic Metals, 2005, Vol. 148, pp 301-306. Ver páginas 301, 302.	1-4
A	DE BARROS, R.A. et al. Polyaniline/silver nanocomposite preparation under extreme or non-classical conditions. Synthetic Metals, 2008, Vol. 158, pp. 922-926. Ver apartado 2. Experimental.	1-4
A	DE BARROS R.A. et al. Solvent co-assisted ultrasound technique for the preparation of silver nanowire/polyaniline composite. Synthetic Metals, 2010, Vol. 160, pp.1387-1391. Ver resumen y experimental.	1-4
A	KUMAR SARMA, T. et al. Synthesis of Au nanoparticle-conductive polyaniline composite using H ₂ O ₂ as oxidising as well as reducing agent. Chemical Communications, 2002, pp 1048-1049. Ver página 1048.	1-4

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
19.12.2012

Examinador
M. C. Bautista Sanz

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08G73/02 (2006.01)**C08G73/06** (2006.01)**C08G61/12** (2006.01)**C08K3/08** (2006.01)**B82Y30/00** (2011.01)

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

C08G, C08K, B82Y

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

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 19.12.2012

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones
Reivindicaciones 1-4

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones
Reivindicaciones 1-4

SI
NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	VIJAYA KUMAR, R. et al. Journal of Materials Chemistry, Vol. 11, pp. 1209-1213.	2001

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

El objeto de la invención es un procedimiento de síntesis de un material compuesto de un polímero conductor y nanopartículas metálicas mediante sonocatálisis en ausencia de agentes estabilizantes u oxidantes, el compuesto así obtenido, los materiales derivados del mismo y sus usos en aplicaciones directas o como modificador de superficies.

El documento D01 divulga la preparación de un material compuesto de polianilina y nanopartículas de cobre que consiste en la sonicación de la mezcla acetato de cobre monohidrato y anilina realizada en atmósfera de argón, a 10°C durante 3 horas. El documento no refiere en su parte experimental la utilización de agentes estabilizantes ni oxidantes. Ver Experimental.

En vista a lo divulgado en D0, la invención definida en las reivindicaciones 1 a 4 carece de novedad (Art. 6.1. LP 11/1986).