

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 913**

51 Int. Cl.:

C08G 73/02	(2006.01)
C08F 265/04	(2006.01)
C08L 51/00	(2006.01)
C08L 79/02	(2006.01)
C09D 151/00	(2006.01)
C09D 179/02	(2006.01)
H01B 1/12	(2006.01)
C09D 5/24	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.07.2006 PCT/FR2006/001792**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.02.2007 WO07012736**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2006 E 06794197 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 1910446**

54 Título: **Partículas nanocompuestas eléctricamente conductoras que poseen un núcleo de poliacrilato de alquilo y un recubrimiento de polianilina**

30 Prioridad:

29.07.2005 FR 0508172

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.12.2016

73 Titular/es:

**UPPA - UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR (50.0%)
AVENUE DE L'UNIVERSITE B.P. 576
64012 PAU CEDEX, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**REYNAUD, STÉPHANIE;
KOHUT SVELKO, NICOLAS y
JOURBERT, MATHIEU**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 592 913 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

Partículas nanocompuestas eléctricamente conductoras que poseen un núcleo de poliacrilato de alquilo y un recubrimiento de polianilina

5

[0001] La presente invención se refiere a partículas nanocompuestas eléctricamente conductoras que poseen un núcleo de poliacrilato de alquilo y un recubrimiento de polianilina, las dispersiones que comprende y su uso para la preparación de películas conductoras. La invención se refiere igualmente a un procedimiento de preparación de partículas, que comprende un núcleo elastómero y un recubrimiento de polianilina.

10

[0002] Los polímeros intrínsecamente conductores (PIC) poseen las propiedades electrónicas de los semiconductores así como las propiedades mecánicas de los polímeros. Entre los PIC más conocidos, se pueden citar el polipirrol, el politiofeno o la polianilina.

15 **[0003]**

La polianilina (PANI) es especialmente interesante gracias sobre todo a su buena estabilidad térmica en condiciones atmosféricas, su bajo coste, sus propiedades anticorrosión y su alta conductividad. Sin embargo, la polianilina es un material rígido, infusible y soluble en un número muy limitado de disolventes, lo que hace su manipulación especialmente difícil y limita su uso.

20 **[0004]**

Se han descrito varios procedimientos que permiten mejorar la manipulación de la polianilina, en particular procedimientos que usan una estructura núcleo-recubrimiento. El núcleo, constituido generalmente por un polímero inorgánico o un polímero vinílico, confiere al material compuesto propiedades mecánicas mientras que el recubrimiento, constituido por el polímero conductor, aporta propiedades conductoras.

25 **[0005]**

Sin embargo, se ha demostrado que las propiedades conductoras del material compuesto resultante varían considerablemente según la naturaleza del polímero que conforma el núcleo. Recíprocamente, las propiedades mecánicas del polímero que constituye el núcleo pueden variar según la naturaleza del polímero intrínsecamente conductor que constituye el recubrimiento.

30 **[0006]**

Se han descrito partículas núcleo-recubrimiento [poliuretano-polianilina] en la solicitud EP-0.589.529. En la patente US-6.399.675 se han descrito partículas que comprenden un núcleo de copolímero de acrilato de n-butilo de metacrilato de metilo y de metacrilato de alilo y un recubrimiento de polianilina.

35 **[0007]**

La patente US-6.593.399-B1 describe un procedimiento de preparación de partículas de núcleo de recubrimiento cuyo recubrimiento está hecho de polianilina.

40 **[0008]**

Además, se ha descrito asimismo un procedimiento de preparación de partículas que comprende un recubrimiento de polianilina y un núcleo termoplástico de poliestireno, en un único "lote" (N. Kohut Svelko, S. Reynaud, Langmuir 2005, 21, 1575-1583).

40

[0009] Actualmente se han sintetizado partículas nanocompuestas que comprenden un núcleo elastómero constituido por un homopolímero de poliacrilato de alquilo, un recubrimiento constituido por polianilina y un tensioactivo.

45 **[0010]**

De forma sorprendente, estas partículas permiten obtener compuestos que presentan a la vez una conductividad elevada y buenas propiedades filmógenas. A modo de ejemplo, se obtienen conductividades comprendidas entre 0,0001 y 5,00 S/cm, y en especial entre 0,01 y 5,00 S/cm, por ejemplo, entre 0,01 y 0,20 S/cm más en particular, para composiciones de baja tasa de polianilina, en particular del 5 al 20% en masa de polianilina.

50 **[0011]**

Además, estos compuestos presentan buenas propiedades de adhesión con diferentes materiales, sobre todo con el vidrio, el papel y el metal.

55 **[0012]**

Finalmente, estos compuestos siguen siendo conductores a temperaturas que varían entre 20°C y 200°C en tiempos de permanencia que pueden alcanzar varias horas, en atmósfera saturada hasta el 90% de humedad y en medio ácido o básico (pH comprendido entre 1 y 10).

[0013] Las dispersiones de estas partículas permiten aplicar una película conductora en objetos de forma sencilla. Así, después de la aplicación homogénea de la dispersión en un objeto y de la eliminación del medio dispersante, se obtiene un revestimiento conductor.

[0014] Además, estas partículas de núcleo de composición simple son poco costosas y de fácil acceso y pueden prepararse según un procedimiento especialmente ventajoso. Así, se ha puesto a punto igualmente un procedimiento de preparación de partículas que comprende un núcleo elastómero, un recubrimiento de polianilina y un tensioactivo, en el que las reacciones de polimerización de la polianilina y del polímero elastómero se realizan directamente en el mismo medio.

[0015] Este procedimiento constituye un procedimiento económico, fácil de aplicar, rápido y que no necesita instrumental específico para obtener compuestos conductores con las propiedades filmógenas en salida de la síntesis. Más exactamente, este procedimiento puede aplicarse en condiciones suaves, en medio acuoso, a partir de productos comerciales, en un único reactor, y constituye así un procedimiento fácil de traducir a la escala industrial.

[0016] Según otro aspecto ventajoso, este procedimiento puede implementarse a partir de solo cuatro reactivos: un monómero elastómero, un tensioactivo, un catalizador de polimerización y un monómero de anilina.

Partículas

[0017] Así, según un primer aspecto, la presente invención se refiere a partículas nanocompuestas eléctricamente conductoras que comprenden:

- un núcleo constituido por un homopolímero de poliacrilato de alquilo en C₁-C₆ o un copolímero de acrilato de alquilo en C₁-C₆ y un comonómero de amida α,β -insaturada;
- un recubrimiento constituido por polianilina;
- un tensioactivo.

[0018] Por "nanocompuestas", se entiende partículas compuestas de tamaño inferior al micrómetro. El tamaño del núcleo es generalmente del orden 20 nm a 700 nm y el tamaño del recubrimiento es generalmente del orden de unos nm a 100 nm.

[0019] En el sentido de la presente descripción, el término "polianilina" cubre la polianilina o uno de sus derivados. Los derivados de polianilina son polímeros en los que los motivos de monómeros de anilina son sustituidos en el nitrógeno o en el núcleo aromático. Algunos ejemplos de sustituyentes del núcleo aromático son especialmente el grupo hidroxilo, los átomos de halógeno, en particular el cloro, los grupos alquilo en C₁-C₄, en particular metilo, etilo, isopropilo y los grupos, alcoxi en C₁-C₄ tales como metoxi, etoxi, n- o iso-propoxi, n-, iso- o terc-butoxi. El átomo de nitrógeno puede estar sustituido, por ejemplo, por grupos alquilo en C₁-C₄.

[0020] Por "recubrimiento constituido por polianilina" se entiende un depósito continuo o discontinuo constituido por polianilina ligada físicamente (es decir, adsorbida) y/o químicamente (es decir, injertada) en la superficie del núcleo de poliacrilato de alquilo. Preferentemente, este depósito es discontinuo. De forma preferida, el recubrimiento es adsorbido en la superficie del núcleo.

[0021] Un "homopolímero de poliacrilato de alquilo" significa un polímero resultante del encadenamiento de varios motivos de monómeros de acrilato de alquilo idénticos.

[0022] En el sentido de la presente descripción, el término "poliacrilato de alquilo" engloba polimetacrilatos de alquilo. Los ejemplos de poliacrilatos de alquilo en C₁-C₆ son sobre todo polimetacrilato de metilo, poliacrilato de metilo, poliacrilato de etilo, polimetacrilato de etilo, poliacrilato de n-propilo o de isopropilo, polimetacrilato de n-propilo o de isopropilo, poliacrilato de n-, sec- o terc-butilo y polimetacrilato de n-, sec- o terc-butilo.

[0023] Preferentemente, el poliacrilato de alquilo en C₁-C₆ es poliacrilato de n-butilo. Éste posee ventajosamente una temperatura de transición vítrea de -54°C lo que permite obtener propiedades filmógenas a temperatura ambiente.

[0024] Según una variante de la invención, el poliacrilato de alquilo es reticulado. Los ejemplos de agentes de reticulación especialmente apropiados son sobre todo los compuestos diacrilato, preferentemente 1,6-hexanodiol-diacrilato. Este último está disponible en particular con la denominación comercial SR238® (Cray Valley). La reticulación del poliacrilato de alquilo permite en la práctica modular las propiedades mecánicas del compuesto conductor y sobre todo reducir su elasticidad.

[0025] Según una variante preferida de la invención, el núcleo está constituido por un copolímero de acrilato de alquilo en C₁-C₆ y un comonómero de amida α,β-insaturada.

[0026] En la práctica se ha demostrado que la presencia de las funciones amidas en las partículas de núcleo 5 permite mejorar la compatibilidad con el recubrimiento de polianilina y, de este modo, el recubrimiento del núcleo así como la conductividad. Así, sin querer verse limitado por ninguna teoría, se ha demostrado que la presencia de funciones amidas favorece el establecimiento de enlaces de hidrógeno con la polianilina.

[0027] En el sentido de la presente descripción, los términos "comonómero de amida α,β-insaturada" 10 engloban las amidas α,β-insaturadas o sus derivados. Preferentemente, la amida α,β-insaturada es etilénicamente insaturada, y más preferentemente acrilamida. Los derivados de amida insaturada son monómeros sustituidos en el doble o el triple enlace, por ejemplo por grupos alquilo tales como metilo, etilo, propilo. A modo de ejemplo de derivado de amida α,β-insaturada, se puede citar sobre todo la acrilamida y sus derivados tales como la metacrilamida. El copolímero de poli(acrilato de alquilo) en C₁-C₆ y de comonómero de amida α,β-insaturada puede 15 ser un copolímero de bloque, injertado o estadístico.

[0028] Preferentemente, la relación en peso de monómero de tipo acrilato de alquilo/comonómero de amida α,β-insaturada varía de 90/10 a 99,5/0,5.

20 **[0029]** Preferentemente, la relación en peso de poli(acrilato de alquilo)/polianilina o copolímero de acrilato de alquilo con un comonómero de amida α,β-insaturada/polianilina varía de 45:55 a 98:2 y comprende preferentemente entre 50:50 y 95:5.

[0030] Las partículas según la invención son obtenidas por polimerización de la polianilina en una dispersión 25 de poli(acrilato de alquilo) (o de un copolímero acrilato de alquilo/comonómero de amida α,β-insaturada) estabilizada por la presencia de un tensioactivo. El tensioactivo puede ser no iónico o iónico, en particular aniónico. Preferentemente es no iónico ya que los tensioactivos iónicos pueden interferir de forma no deseada en las reacciones de polimerización, en particular en el curso de la polimerización de la polianilina.

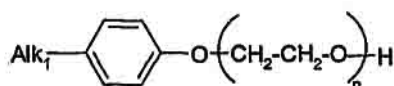
30 **[0031]** Por "tensioactivo no iónico" se entiende un tensioactivo no cargado en las condiciones de funcionamiento.

[0032] El tensioactivo no iónico puede ser adsorbido físicamente en la superficie de las partículas de 35 poli(acrilato de alquilo) (es decir, ligadas físicamente) o incorporadas en el poli(acrilato de alquilo) (es decir, enlazadas químicamente).

[0033] Preferentemente, el tensioactivo no iónico está ligado físicamente al poli(acrilato de alquilo). Esto puede conseguirse realizando la polimerización del poli(acrilato de alquilo) en presencia de tensioactivo no iónico.

40 **[0034]** El tensioactivo no iónico puede elegirse entre una gran variedad de compuestos entre ellos en particular alcoxilatos de alquilfenol, alcoxilatos de alcohol, alcoxilatos de alquilo, alcoxilatos de amina, óxidos de alquilamina, en particular entre etoxilatos de alquilfenol, etoxilatos de alcohol, etoxilatos de alquilo o copolímeros de bloque EO/PO (óxido de etileno/óxido de propileno), etoxilatos o polietoxilatos de amina.

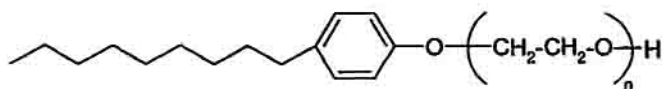
45 **[0035]** Sin embargo, se prefieren muy especialmente los tensioactivos no iónicos, que responden a la fórmula (I) siguiente:



50 en la que Alk₁ designa un grupo alquilo en C₁-C₂₀ y n representa un número entero de 1 a 100.

[0036] Preferentemente, Alk₁ es un grupo alquilo en C₁-C₁₅.

[0037] Según una variante especialmente preferida, se usa nonilfenol-etoxilato, que comprende 55 preferentemente 40 unidades de etoxilato, representado por la fórmula siguiente:



en la que $n = 40$.

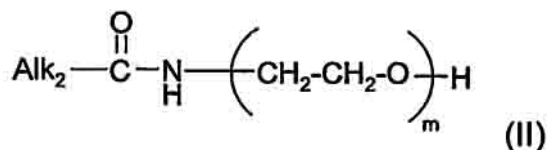
5 **[0038]** Este tensioactivo está disponible comercialmente de forma ventajosa, en particular con la denominación Igepal® CO 897 (Rhodia).

10 **[0039]** La cantidad de tensioactivo no iónico aplicada no es crítica y puede variar en gran medida. Así, las dispersiones de partículas de pequeño tamaño requieren generalmente una cantidad de tensioactivo de estabilización más elevada que las partículas de tamaño mayor. Sin embargo, esta cantidad debe ser suficiente para permitir estabilizar las partículas de poliacrilato de alquilo y no debe ser demasiado elevada para no alterar las propiedades mecánicas y conductoras de las partículas.

15 **[0040]** El tensioactivo no iónico presente en las partículas según la invención representa generalmente del 1% al 20% en masa, y más preferentemente del 1 al 10% en masa, estando los valores en masa expresados con respecto a la masa total seca del recubrimiento y del núcleo.

20 **[0041]** Según una variante especialmente preferida de la invención, las partículas comprenden además un segundo tensioactivo no iónico que posee funciones químicas capaces de mejorar la conductividad del compuesto.

[0042] A modo de ejemplo, se pueden citar los tensioactivos no iónicos que comprenden al menos una función amida, tales como los compuestos de fórmula (II):



25 en la que Alk_2 designa un grupo alquilo en C_1 - C_{20} , preferentemente en C_1 - C_{15} , y m representa un número entero de 1 a 100.

30 **[0043]** Según una variante preferida, se usa un compuesto de fórmula (II) en la que Alk_2 es un grupo alquilo en C_{11} y m representa un número medio de 6. Está disponible comercialmente con la denominación Ninol® (Stepan).

35 **[0044]** Así, sin querer verse limitado por ninguna teoría, se ha demostrado que las funciones amidas presentes en la superficie del núcleo permiten obtener un mejor recubrimiento de la partícula de núcleo y permiten también el establecimiento de enlaces de hidrógeno con la polianilina. Estas propiedades permiten así mejorar la conductividad.

[0045] Preferentemente, este segundo tensioactivo no iónico representa del 1% al 20% en masa con respecto a la masa seca del recubrimiento y del núcleo.

40 Dispersión de partículas

[0046] Según otro aspecto, la invención se refiere a una dispersión que comprende las partículas tal como se definen anteriormente en un medio dispersante. Preferentemente, las partículas son dispersadas en medio acuoso, sobre todo en agua.

45 **[0047]** El contenido en sólidos de la dispersión de partículas de poliacrilato de alquilo o de copolímero acrilato de alquilo/comonómero de amida α,β -insaturada está comprendido generalmente entre el 1 y el 60% en peso de la dispersión, preferentemente del 10 al 40% en peso.

50 **[0048]** Preferentemente, las partículas de núcleo de poliacrilato de alquilo o de copolímero acrilato de alquilo/comonómero de amida α,β -insaturada poseen un tamaño hidrodinámico de 100 a 700 nm, preferentemente

de 200 a 400 nm, estando el tamaño hidrodinámico de las partículas medido por difusión de la luz dinámica o en capa fina.

- [0049]** El bajo tamaño del núcleo y, por tanto, de las partículas resultantes permite favorecer ventajosamente la formación de caminos de conducción en el material compuesto ulterior. Además permite preparar películas compuestas muy delgadas y favorecer la aplicación de las dispersiones, por ejemplo por pulverización.

Procedimiento de preparación de las dispersiones de partículas

- 10 **[0050]** Según otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de una dispersión de partículas que comprende:

- un núcleo constituido por un polímero elastómero o un copolímero de un monómero elastómero y por un comonómero de amida α,β -insaturada,
- 15 - un recubrimiento constituido por polianilina, y
- un tensioactivo no iónico,

comprendiendo dicho procedimiento:

- 20 a) la polimerización de monómeros elastómeros, y en su caso de monómeros de amidas α,β -insaturadas, en presencia de un tensioactivo no iónico y de un catalizador de polimerización en un medio dispersante; y
 b) la adición de monómeros de anilina y de un catalizador de polimerización al medio que contiene las partículas de polímero elastómero o de copolímero de monómero elastómero y de un comonómero de amida α,β -insaturada obtenidas en la etapa a), en la que la temperatura del medio de reacción de la etapa b) puede variar de -5 a 30°C y

- 25 la polimerización de los monómeros de anilina se efectúa directamente en el medio obtenido después de la polimerización de los monómeros de elastómero, sin que sea necesario aislar las partículas de elastómero formadas de forma intermedia.

- 30 **[0051]** La síntesis de las dispersiones de partículas de elastómero y de polianilina puede así realizarse ventajosamente en un único reactor en un sistema continuo.

Etapa a)

- 35 **[0052]** Por "polímero elastómero", se entiende en el sentido de la presente descripción un homopolímero o un copolímero cuyo o cuyos puntos de transición vítrea son inferiores a la temperatura ambiente, preferentemente inferiores a 0°C, más preferentemente inferiores a -10°C, y más preferentemente todavía inferiores a -20°C Los elastómeros presentan propiedades análogas a las del caucho natural.

- 40 **[0053]** Preferentemente, el polímero elastómero es un homopolímero.

- [0054]** Son ejemplos de elastómeros útiles según la invención especialmente los elastómeros de diolefinas tales como polibutadieno, los copolímeros butadieno-estireno, los copolímeros butadieno-acrilonitrilo, el policloropreno, los elastómeros de monoolefinas tales como isobutileno, los copolímeros isobutileno-isopreno, los
 45 polímeros y copolímeros de etileno tales como el polietileno clorado, el polietileno clorosulfonado, los copolímeros etileno-acetato de vinilo, etileno-propileno, etileno-ésteres acrílicos, los elastómeros fluorados tales como los elastómeros clorofluorados obtenidos por copolimerización de trifluorocloroetileno con una diolefina como butadieno o isopreno, y los elastómeros de policondensación tales como poliésteres, poliuretanos, polisulfuros orgánicos y siliconas, los ésteres poliacrílicos o metacrílicos.

- 50 **[0055]** Según una variante especialmente preferida, el polímero elastómero es un éster poliacrílico o metacrílico, preferentemente un poliacrilato o polimetacrilato de alquilo en C₁-C₆, en particular un poliacrilato de alquilo en C₁-C₆, y más preferentemente poliacrilato de n-butilo.

- 55 **[0056]** Los monómeros elastómeros aplicados en la etapa a) pueden ser de naturaleza idéntica, en el caso de un homopolímero elastómero, o diferente, en el caso de un copolímero elastómero. Preferentemente, se implementan como máximo dos tipos de monómeros elastómeros de naturaleza diferente. De forma preferida, los monómeros elastómeros son de igual naturaleza, y más preferentemente se eligen entre acrilatos o metacrilatos de alquilo en C₁-C₆.

[0057] Según otra variante preferida, el polímero elastómero es un copolímero de monómero elastómero y de comonómero de amida α,β -insaturada.

5 **[0058]** El comonómero de amida α,β -insaturada puede añadirse entonces como aditivo en el curso de la polimerización del o de los monómeros elastómeros, preferentemente al mismo tiempo que el monómero elastómero.

10 **[0059]** Preferentemente, el tensioactivo es no iónico, con lo que desempeña el papel de estabilizante de la dispersión de los monómeros elastómeros, y después de las partículas de polímeros elastómeros.

[0060] Según una variante preferida, el medio dispersante comprende un segundo tensioactivo preferentemente no iónico.

15 **[0061]** El medio dispersante puede ser un disolvente orgánico o agua. Preferentemente, representa un medio acuoso, sobre todo agua.

[0062] El catalizador de polimerización aplicado en la etapa a) se usa para iniciar la reacción de polimerización del polímero elastómero.

20 **[0063]** El catalizador de polimerización puede elegirse entre los compuestos usados habitualmente para la polimerización de polímeros elastómeros. Puede tratarse en particular de un catalizador de polimerización por radicales libres o de un catalizador metálico. Preferentemente, se usa un catalizador de polimerización por radicales libres. A modo de ejemplo, se pueden citar los compuestos azoicos tales como 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) y peróxidos como peróxido de hidrógeno o hidroperóxido de terc-butilo. Otros ejemplos de catalizadores de polimerización son los compuestos $K_2Cr_2O_7$, KIO_3 , $K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_8$, $NaBO_3$, H_2O_2 y $(NH_4)_2S_2O_8$. Preferentemente, el catalizador de polimerización es un persulfato de metal alcalino o alcalinotérreo tal como persulfato de sodio, de potasio, de litio o incluso persulfato de amonio, prefiriéndose especialmente este último.

30 **[0064]** La cantidad de catalizador de polimerización no es crítica y varía generalmente entre el 0,001 y el 5% en peso con respecto al monómero elastómero.

[0065] Generalmente se añade en forma de solución, preferentemente desgasificada con anterioridad, por ejemplo por burbujeo con un gas inerte como nitrógeno o argón.

35 **[0066]** El orden de introducción de los reactivos en la etapa a) no es crítico. Sin embargo, es preferible añadir sucesivamente: (1) el tensioactivo no iónico; (2) el monómero elastómero y (3) el catalizador de polimerización en el medio dispersante.

40 **[0067]** La temperatura a la que se efectúa la polimerización del polímero elastómero no es crítica y está comprendida generalmente entre 35°C y 90°C, preferentemente entre 60°C y 80°C. La duración de la reacción puede variar desde unas horas a varios días. A modo indicativo, si se trabaja a 70°C, la polimerización del poliacrilato de n-butilo se realiza en menos de 24 horas de reacción.

45 Etapa b)

[0068] Preferentemente, los monómeros de anilina y el catalizador de polimerización se añaden cuando ha terminado la polimerización de los monómeros elastómeros.

50 **[0069]** El final de la polimerización del elastómero puede determinarse mediante extracciones y dosificaciones del polímero sólido y/o de los monómeros elastómeros residuales en el medio.

[0070] A modo de ejemplo, el avance de la reacción de polimerización del elastómero puede seguirse, por ejemplo, por gravimetría o RMN.

55 **[0071]** Preferentemente, el catalizador de polimerización en la etapa b) se añade después de la anilina, y más especialmente después de reducir la temperatura del medio a un valor inferior a 0°C.

[0072] El catalizador de polimerización puede elegirse entre los compuestos usados habitualmente para la

polimerización de la polianilina. En particular puede ser idéntico o diferente al aplicado en la etapa a) en el curso de la polimerización del polímero elastómero.

5 **[0073]** Según una variante preferida, el catalizador de polimerización aplicado en la etapa b) es idéntico al aplicado en la etapa a). Esto permite limitar el número de reactivos y de posibles subproductos de reacción.

10 **[0074]** Preferentemente, el catalizador de polimerización es persulfato de amonio $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$. Ventajosamente, se añade sucesivamente en la etapa de polimerización del polímero elastómero en la etapa a) y de la polianilina en la etapa b).

10 **[0075]** Preferentemente, el catalizador de polimerización añadido en la etapa b) representa del 100 al 300% en peso con respecto a la anilina.

15 **[0076]** Preferentemente, los monómeros de anilina son polimerizados en presencia de un dopante. El dopante de la polianilina puede elegirse entre los compuestos usados habitualmente. En particular puede tratarse de ácido clorhídrico, ácido fosfórico y sus derivados, ácido fosfórico y sus derivados, ácido sulfúrico y sus derivados, ácido sulfónico y sus derivados. Según una variante preferida, el dopante es ácido clorhídrico. En la práctica, esto ofrece varias ventajas: es económico y no posee propiedades tensioactivas susceptibles de influir en la cinética de polimerización. Además, a diferencia de los dopantes plastificantes que raras veces son comerciales, no requiere
20 etapa de tratamiento suplementario después de la polimerización.

25 **[0077]** Por "dopante", se entiende un agente capaz de convertir la polianilina en su forma poliemeraldina de base, en polianilina en forma ácida (o sal de emeraldina), que posee propiedades conductoras. En general se aplica en cantidades que varían entre el 0,5 y el 3% en moles con respecto a la anilina.

25 **[0078]** Según una variante especialmente preferida, los monómeros de anilinas se aplican en forma de clorhidrato de anilinio.

30 **[0079]** La temperatura del medio de reacción no es crítica para la polimerización de la polianilina y puede variar entre -5°C y 30°C . Sin embargo, al principio se prefiere trabajar a baja temperatura, en particular a 0°C , y después dejar que la temperatura suba a temperatura ambiente.

35 **[0080]** La terminación de la reacción de polimerización de la anilina puede determinarse según técnicas convencionales como, por ejemplo, por medida UV de la concentración del monómero de anilina residual en el medio de reacción.

40 **[0081]** Se obtiene así una dispersión en la que se adsorbe la polianilina en la superficie de las partículas de polímero elastómero. No obstante, esta dispersión puede contener partículas de polianilina libres, es decir, no adsorbidas en la superficie del polímero elastómero. Sin embargo, este efecto no se ha observado en el procedimiento según la invención.

[0082] Según una variante especialmente preferida, se preparan dispersiones de partículas de poliacrilato de n-butilo-polianilina según el procedimiento que comprende:

- 45 a) la polimerización de monómeros de acrilato de n-butilo en presencia de nonilfenol-etoxilato y de persulfato de amonio en agua, y
b) la polimerización de monómeros clorhidratos de anilinio en presencia de persulfato de amonio en el medio obtenido en la etapa a).

50 **[0083]** Según otro aspecto ventajoso, el procedimiento de preparación según la invención no comprende etapa de tratamiento después de la polimerización de la polianilina. Este postratamiento suele ser necesario en los procedimientos de la técnica anterior para eliminar los reactivos o los disolventes tóxicos o corrosivos presentes en el medio de reacción.

55 **[0084]** Así, la dispersión obtenida según este procedimiento puede usarse directamente para la preparación de compuestos conductores por simple evaporación del medio dispersante. Los recubrimientos de polianilina entran así en contacto durante una fase de percolación y forman un continuo de polímero intrínsecamente conductor a través de la matriz de elastómero.

[0085] Según otro aspecto, la invención se refiere al uso de partículas eléctricamente conductoras según la invención o de una dispersión de estas partículas para la preparación o la aplicación de un material conductor, en particular una película conductora.

5 **[0086]** La invención se refiere igualmente a un procedimiento de preparación de una película conductora que comprende:

- un procedimiento de preparación de una dispersión de partículas de elastómero y de polianilina tal como se define anteriormente y

10 - la eliminación del medio dispersante.

[0087] La eliminación del medio dispersante puede efectuarse según técnicas convencionales, en particular por evaporación, por ejemplo por calentamiento y/o a presión reducida o incluso después de centrifugación de la dispersión de partículas.

15

[0088] Según una variante, este procedimiento comprende una etapa de aplicación de la dispersión de partículas de elastómero y de polianilina en una superficie.

[0089] Preferentemente, la dispersión de partículas de elastómero y de polianilina aplicada según este procedimiento es una dispersión de partículas de poliacrilato de alquilo en C₁-C₆ y de polianilina según la invención.

[0090] La invención tiene asimismo por objeto una película conductora susceptible de ser obtenida a partir de una dispersión de partículas de alquilo en C₁-C₆ y de polianilina según el procedimiento definido anteriormente.

25 **[0091]** De forma ventajosa, las películas conductoras obtenidas presentan una conductividad específica comprendida entre 0,01 y 0,20 S/cm, y especialmente entre 0,01 y 5,00 S/cm.

[0092] Estos compuestos son especialmente útiles para el tratamiento de superficie, en particular por sus propiedades antiestáticas, anticorrosivas y térmicas. Son útiles asimismo por sus propiedades de adhesión y por el blindaje electromagnético, textil, de diodos electroluminiscentes (denominados también OLED: Organic Light Emitting Diode).

[0093] Las dispersiones de partículas según la invención, sus procedimientos de preparación y sus propiedades se harán más evidentes a partir del estudio de los ejemplos siguientes que se presentan a título tan sólo ilustrativo y que no deben considerarse limitativos del alcance de la invención.

35

EJEMPLOS

Materiales y procedimientos

40

[0094] El Igepal® CO 897 o nonilfenol-etoxilato 40 (denominado también NP 40, HLB = 17,8) ha sido suministrado por Rhodia.

[0095] El Ninol® o polioxietileno lauramida ha sido suministrado por Stepan.

45

[0096] El acrilato de n-butilo, el clorhidrato de anilino, el disulfato de anilino, el persulfato de amonio, la acrilamida, el ácido fosfórico (85% en agua), el ácido metilsulfónico, el ácido etilsulfónico (70% en agua) y el ácido etilfosfónico han sido suministrados por Aldrich®.

50 **[0097]** El agente de reticulación 1,6-hexanodiol diacrilato (SR238®) ha sido suministrado por Cray Valley.

[0098] Los compuestos se han analizado de la forma siguiente:

- La estabilidad térmica se ha medido con un aparato de TA Instrument (Thermal Analyst 2000). Las medidas se han efectuado en atmósfera controlada. El caudal total es de 100 mL/min con una distribución de 40 mL/min para el equilibrio de precisión (nitrógeno) y 60 mL/min para el horno (oxígeno). La velocidad de calentamiento es de 10°C/min de 40°C a 900°C.

- Los espectros de infrarrojo se han registrado en un aparato Bruker IVOS 66/S en pastillas de KBr. Los espectros se han obtenido después de 50 barridos y una resolución de 4 cm⁻¹.

- Los espectros UV-Visible se han registrado en un aparato Shimadzu UV 2101 con una escala de longitud de onda de 190 a 900 nm. La tasa de polimerización de la anilina se ha estimado midiendo el monómero residual en el sobrenadante después de centrifugación.
- El tamaño de las partículas de látex se ha medido en un aparato, DL 135-45 de difusión de luz inelástica, desarrollado por el Institut Français du Pétrole. Esta técnica permite medir el tamaño de partículas en soluciones concentradas. Los resultados se han confirmado por difusión dinámica de la luz en soluciones muy diluidas (disolvente: agua, longitud de onda 514,5 nm)
- Las masas moleculares se han determinado por cromatografía de exclusión estérica (CES) en el THF. Las muestras se ponen primero en solución en THF y se filtran en filtros de 0,2 µm en PTFE. El calibrado se basa en patrones de poliestirenos lineales.
- La conductividad de los compuestos se ha medido con un aparato de 4 hilos.

Abreviaturas:

15 **[0099]**

- PBuA = poliacrilato de n-butilo
- PANI-Cl = polianilina dopada con HCl
- PANI-SO₄ = polianilina dopada con H₂SO₄
- 20 PANI-CH₃SO₃ = polianilina dopada con CH₃SO₃H
- PANI-C₂H₅SO₃ = polianilina dopada con C₂H₅SO₃H
- PANI-C₂H₅PO₃ = polianilina dopada con C₂H₅PO₃H₂
- PANI-H₂PO₄ = polianilina dopada con H₃PO₄
- PAam = poliacrilamida
- 25 ATG = análisis térmico
- S/cm = Siemens/cm
- Mn = masa molar medida por CES.

Ejemplo 1: PBuA/PANI-Cl con Igepal® CO 897 50/50

30

[0100] En un matraz de tres bocas provisto de agitación mecánica, un refrigerante y una ampolla de adición, se disuelven 3,325 g de tensioactivo Igepal® CO 897 seco en 200 mL de agua antes de añadir de una vez 86,318 g de acrilato de butilo (purificado por paso en alúmina básica) para formar la emulsión. Se lleva la mezcla de reacción a 70°C antes de añadir la solución oxidante (0,293 g de persulfato de amonio (NH₄)₂S₂O₈ en 4,088 mL de agua). Se deja la mezcla de reacción a 70°C, en agitación (180 vueltas/min) durante 24 horas. El rendimiento de polimerización se estima en el 87% por gravimetría, la tasa de sólidos se expresa al 27,37%. (Mn (CES, detección refractométrica) = 428.700, I_p = 3,0.) El radio de las partículas se mide por difusión de luz en capa delgada a 110 nm. Análisis térmico: inicio de degradación a 290°C, degradación total a 600°C.

35

- 40 **[0101]** Se extraen 6,654 g de látex que se colocan en un matraz de 250 mL que contiene 134,9 g de agua. Se añaden 2,06 g de clorhidrato de anilino a la mezcla y se deja en agitación 30 min antes de enfriar la mezcla de reacción a 0°C en agitación magnética. Se desgasifica la emulsión por burbujeo de nitrógeno durante una hora antes de la adición gota a gota de la solución oxidante previamente desgasificada (persulfato de amonio, 3,657 g en 10,60 mL de agua). Se deja la polimerización 5 horas a 0°C en agitación magnética y después se deja la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 19 horas. El rendimiento se mide por la concentración del anilino residual (análisis de UV) y se estima en el 99%. La composición del compuesto se determina por ATG a PBuA/PANI-Cl = 47/53. El compuesto posee una conductividad de 0,20 ± 0,03 S.cm⁻¹.

45

Ejemplo 2: PBuA/PANI-Cl con Igepal® CO 897 80/20

50

[0102] En un matraz de tres bocas provisto de agitación mecánica, un refrigerante y una ampolla de adición, se disuelven 3,325 g de tensioactivo Igepal® CO 897 seco en 200 mL de agua antes de añadir de una vez 86,318 g de acrilato de butilo (purificado por paso en alúmina básica) para formar la emulsión. Se lleva la mezcla de reacción a 70°C antes de añadir la solución oxidante (0,293 g de persulfato de amonio (NH₄)₂S₂O₈ en 4,09 mL de agua). Se deja la mezcla de reacción a 70°C, en agitación (180 vueltas/min) durante 24 horas. El rendimiento de polimerización se estima en el 87% por gravimetría. El radio de las partículas se mide por difusión de luz en capa delgada a 110 nm. Análisis térmico: inicio de degradación a 290°C, degradación total a 600°C.

55

[0103] Se extraen 29,98 g de látex que se colocan en un matraz de 250 mL que contiene 105,7 g de agua. Se

añaden 2,01 g de clorhidrato de anilinio a la mezcla y se deja en agitación 30 min antes de enfriar la mezcla de reacción a 0°C en agitación magnética. Se desgasifica la emulsión por burbujeo de nitrógeno durante una hora antes de la adición gota a gota de la solución oxidante previamente desgasificada (persulfato de amonio, 3,557 g en 5,84 g de agua). Se deja la polimerización 5 horas a 0°C en agitación magnética y después se deja la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 19 horas. El rendimiento se mide por la concentración del anilinio residual (análisis de UV) y se estima en el 98,7%. La composición del compuesto se determina por ATG a PBuA/PANI-Cl = 80,3/19,7. El compuesto posee una conductividad de $0,02 \pm 0,03 \text{ S.cm}^{-1}$.

Ejemplo 3: PBuA/PANI-Cl con Igepal® CO 897 95/05

10

[0104] En un matraz de tres bocas provisto de agitación mecánica, un refrigerante y una ampolla de adición, se disuelven 1,650 g de tensioactivo Igepal® CO 897 en 69,0 mL de agua antes de añadir de una vez 33,5 mL de acrilato de butilo para formar la emulsión. Se lleva la mezcla de reacción a 70°C antes de añadir la solución oxidante (0,102 g de persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 3,00 mL de agua). Se deja la mezcla de reacción a 70°C, en agitación (200 vueltas/min) durante 24 horas. Una toma permite medir la tasa de sólidos al 29%. El radio de las partículas se mide por difusión de la luz a 100 nm. Análisis térmico: inicio de degradación a 290°C, degradación total a 600°C.

15

[0105] Se deja la mezcla de reacción en agitación y se lleva progresivamente a temperatura ambiente antes de añadir 1,50 g de clorhidrato de anilinio. Después de 30 minutos en agitación, se enfría la mezcla de reacción a 0°C para la adición gota a gota de la solución oxidante (persulfato de amonio, 2,672 g en 5,0 mL de agua). Se deja la polimerización 5 horas a 0°C en agitación magnética y después se deja la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 19 horas. El rendimiento se mide por la concentración del anilinio residual (análisis de UV) y se estima en el 99%. La composición del compuesto se determina por ATG a PBuA/PANI-Cl = 95/05. El compuesto posee una conductividad de $0,01 \text{ S.cm}^{-1}$.

25

Ejemplo 4: PBuA reticulado/PANI-Cl con Igepal® CO 897 95/05

[0106] En un matraz de tres bocas provisto de agitación mecánica, un refrigerante y una ampolla de adición, se disuelven 1,675 g de tensioactivo Igepal® CO 897 en 69,6 mL de agua antes de añadir de una vez 33,5 mL de acrilato de butilo y 1,06 g de SR238 para formar la emulsión. Se lleva la mezcla de reacción a 70°C antes de añadir la solución oxidante (0,102 g de persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 2,00 mL de agua). Se deja la mezcla de reacción a 70°C, en agitación (180 vueltas/min) durante 24 horas. Una toma permite medir el rendimiento de polimerización al 97% por gravimetría. El radio de las partículas se mide por difusión de la luz a 100 nm.

35

[0107] Se deja la mezcla de reacción en agitación y se lleva a temperatura ambiente antes de añadir 1,512 g de clorhidrato de anilinio. Después de 30 min en agitación, se enfría la mezcla de reacción a 0°C para la adición gota a gota de la solución oxidante (persulfato de amonio, 2,675 g en 5,0 mL de agua). Se deja la polimerización 5 horas a 0°C en agitación magnética y después se deja la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 19 horas. El rendimiento se mide por la concentración del anilinio residual (análisis de UV) y se estima en el 99%. La composición del compuesto se determina por ATG a PBuA/PANI-Cl = 95,0/05,0. El compuesto posee una conductividad de $2 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$.

40

Ejemplo 5: PBuA reticulado/PANI-Cl con Igepal® CO 897 80/20

45

[0108] En un matraz de tres bocas provisto de agitación mecánica, un refrigerante y una ampolla de adición, se disuelven 4,771 g de tensioactivo Igepal® CO 897 seco en 200,5 mL de agua antes de añadir de una vez 96 mL de acrilato de butilo (purificado por paso en alúmina básica) y 3 mL de agente de reticulación SR238 para formar la emulsión. Se lleva la mezcla de reacción a 70°C antes de añadir la solución oxidante (0,300 g de persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 2,93 g de agua). Se deja la mezcla de reacción a 70°C, en agitación (180 vueltas/min) durante 24 horas. El rendimiento de polimerización se estima en el 89,3% por gravimetría, presencia de agregados, tasa de sólidos al 27,97%. El radio de las partículas se mide por difusión de luz en capa delgada a 125 nm.

50

[0109] Se extraen 28,57 g de látex que se colocan en un matraz de 250 mL que contiene 107,12 g de agua. Se añaden 2,045 g de clorhidrato de anilinio a la mezcla y se deja en agitación 30 minutos antes de enfriar la mezcla de reacción a 0°C en agitación magnética. Se desgasifica la emulsión por burbujeo de nitrógeno durante una hora antes de la adición gota a gota de la solución oxidante previamente desgasificada (persulfato de amonio, 3,555 g en 8,96 mL de agua). Se deja la polimerización 5 horas a 0°C en agitación magnética y después se deja la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 19 horas. El rendimiento se mide por la concentración del anilinio residual

55

(análisis de UV) y se estima en el 99%. La composición del compuesto se determina por ATG a PBUA/PANI-Cl = 80/20. El compuesto posee una conductividad de $0,10 \pm 0,02 \text{ S.cm}^{-1}$.

Ejemplo 6: PBUA/PANI-Cl con Igepal® CO 897 y Ninol® 80/20

5 **[0110]** En un matraz de tres bocas provisto de agitación mecánica, un refrigerante y una ampolla de adición, se disuelven 3,320 g de tensioactivo Igepal® CO 897 y 1,298 g de Ninol® en 201 g de agua antes de añadir de una vez 88,88 g de acrilato de butilo para formar la emulsión. Se lleva la mezcla de reacción a 70°C antes de añadir la solución oxidante (0,372 g de persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 5 mL de agua). Se deja la mezcla de reacción a 10 70°C, en agitación (180 vueltas/min) durante 24 horas. El rendimiento de polimerización se estima en el 87% por gravimetría, el tamaño de las partículas (radio) se mide por difusión de luz a 105 nm.

[0111] Se extraen 30 g de látex que se colocan en un matraz de 250 mL que contiene 100,7 g de agua. Se añaden 2,03 g de clorhidrato de anilinio a la mezcla y se deja en agitación 30 min antes de enfriar la mezcla de reacción a 0°C en agitación. Se desgasifica la emulsión por burbujeo de nitrógeno durante una hora antes de la adición gota a gota de la solución oxidante previamente desgasificada (persulfato de amonio, 3,65 g en 8 mL de agua). Se deja la polimerización 5 horas a 0°C en agitación magnética y después se deja la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 19 horas. El rendimiento se mide por la concentración del anilinio residual (análisis de UV) y se estima en el 98,5%. La composición del compuesto se determina por ATG a PBUA/PANI-Cl = 80,3/19,6. El 20 compuesto posee una conductividad de $1,00 \text{ S.cm}^{-1}$.

Ejemplo 7: PBUA/PANI-Cl con Igepal® CO 897 y Ninol® 97,55/2,45 en látex de alta tasa de sólidos

[0112] En un matraz de tres bocas provisto de agitación mecánica, un refrigerante y una ampolla de adición, se disuelven 4,259 g de tensioactivo Igepal® CO 897 y 1,563 g de Ninol® en 155,00 g de agua antes de añadir de una vez 114,66 g de acrilato de butilo para formar la emulsión. Se lleva la mezcla de reacción a 60°C antes de añadir la solución oxidante (0,280 g de persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 5 mL de agua). Se deja la mezcla de reacción a 60°C, en agitación (250 vueltas/min) durante 24 horas. El rendimiento de polimerización se estima en el 99,9% por gravimetría, el tamaño de las partículas (radio) se mide por difusión de la luz a 160 nm.

30 **[0113]** Se extraen 40,16 g de látex que se colocan en un matraz de 100 mL que contiene 10,05 g de agua. Se añaden 0,58 g de clorhidrato de anilinio a la mezcla y se deja en agitación 30 min antes de reducir la temperatura de la mezcla de reacción a 0°C en agitación. Se desgasifica la emulsión por burbujeo de nitrógeno durante una hora antes de añadir gota a gota la solución oxidante previamente desgasificada (persulfato de amonio, 1,028 g en 1,514 35 mL de agua). Se deja la polimerización 5 horas a 0°C en agitación magnética y después se deja la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 19 horas. El rendimiento se mide por la concentración del anilinio residual (análisis por UV) y se estima en el 97,5%. El compuesto posee una conductividad inferior a $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$.

Ejemplo 8: PBUA/PANI-Cl con Igepal® CO 897 y Ninol® 97,55/2,45

40 **[0114]** En un matraz de tres bocas provisto de agitación mecánica, un refrigerante y una ampolla de adición, se disuelven 3,181 g de tensioactivo Igepal® CO 897 y 1,160 g de Ninol® en 201,325 g de agua antes de añadir de una vez 86,00 g de acrilato de butilo para formar la emulsión. Se lleva la mezcla de reacción a 70°C antes de añadir la solución oxidante (0,300 g de persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 5 mL de agua). Se deja la mezcla de reacción a 45 70°C, en agitación (250 vueltas/min) durante 24 horas. El rendimiento de polimerización se estima en el 99,9% por gravimetría, el tamaño de las partículas (radio) se mide por difusión de la luz a 150 nm.

[0115] Se extraen 30,05 g de látex que se colocan en un matraz de 100 mL que contiene 20,02 g de agua. Se añaden 0,316 g de clorhidrato de anilinio a la mezcla y se deja en agitación 30 min antes de reducir la temperatura de la mezcla de reacción a 0°C en agitación. Se desgasifica la emulsión por burbujeo de nitrógeno durante una hora antes de añadir gota a gota la solución oxidante previamente desgasificada (persulfato de amonio, 0,544 g en 2,02 mL de agua). Se deja la polimerización 5 horas a 0°C en agitación magnética y después se deja la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 19 horas. El rendimiento se mide por la concentración del anilinio residual (análisis por UV) y se estima en el 97,5%. El compuesto posee una conductividad inferior a $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$.

Ejemplo 9: PBUA/PANI-SO₄ con Igepal® CO 897 y Ninol® 84,2/15,8.

[0116] En un matraz de tres bocas provisto de agitación mecánica, un refrigerante y una ampolla de adición, se disuelven 3,181 g de tensioactivo Igepal® CO 897 y 1,160 g de Ninol® en 201,325 g de agua antes de añadir de

una vez 86,00 g de acrilato de butilo para formar la emulsión. Se lleva la mezcla de reacción a 70°C antes de añadir la solución oxidante (0,300 g de persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 5 mL de agua). Se deja la mezcla de reacción a 70°C, en agitación (250 vueltas/min) durante 24 horas. El rendimiento de polimerización se estima en el 99,9% por gravimetría, el tamaño de las partículas (radio) se mide por difusión de la luz a 150 nm.

5

[0117] Se extraen 30,05 g de látex que se colocan en un matraz de 250 mL que contiene 80,07 g de agua. Se añaden 2,430 g de disulfato de anilinio a la mezcla y se deja en agitación 30 min antes de reducir la temperatura de la mezcla de reacción a 0°C en agitación. Se desgasifica la emulsión por burbujeo de nitrógeno durante una hora antes de añadir gota a gota la solución oxidante previamente desgasificada (persulfato de amonio, 3,864 g en 5,02 mL de agua). Se deja la polimerización 5 horas a 0°C en agitación magnética y después se deja la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 19 horas. El rendimiento se mide por la concentración del anilinio residual (análisis por UV) y se estima en el 99,7%. El compuesto posee una conductividad de $0,24 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

10

Ejemplo 10: PBuA/PANI- CH_3SO_3 con Igepal® CO 897 y Ninol® 84,2/15,8

15

[0118] En un matraz de tres bocas provisto de agitación mecánica, un refrigerante y una ampolla de adición, se disuelven 3,181 g de tensioactivo Igepal® CO 897 y 1,160 g de Ninol® en 201,325 g de agua antes de añadir de una vez 86,00 g de acrilato de butilo para formar la emulsión. Se lleva la mezcla de reacción a 70°C antes de añadir la solución oxidante (0,300 g de persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 5 mL de agua). Se deja la mezcla de reacción a 70°C, en agitación (250 vueltas/min) durante 24 horas. El rendimiento de polimerización se estima en el 99,9% por gravimetría, el tamaño de las partículas (radio) se mide por difusión de la luz a 150 nm.

20

[0119] Se extraen 30,04 g de látex que se colocan en un matraz de 250 mL que contiene 80,10 g de agua. Se añaden 3,163 g de sulfonato de metilo de anilinio a la mezcla y se deja en agitación 30 min antes de reducir la temperatura de la mezcla de reacción a 0°C en agitación. Se desgasifica la emulsión por burbujeo de nitrógeno durante una hora antes de añadir gota a gota la solución oxidante previamente desgasificada (persulfato de amonio, 3,858 g en 5,02 mL de agua). Se deja la polimerización 5 horas a 0°C en agitación magnética y después se deja la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 19 horas. El rendimiento se mide por la concentración del anilinio residual (análisis por UV) y se estima en el 99,7%. El compuesto posee una conductividad de $0,14 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

25

Ejemplo 11: PBuA/PANI- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3$ con Igepal® CO 897 y Ninol® 84,2/15,8

[0120] En un matraz de tres bocas provisto de agitación mecánica, un refrigerante y una ampolla de adición, se disuelven 3,181 g de tensioactivo Igepal® CO 897 y 1,160 g de Ninol® en 201,325 g de agua antes de añadir de una vez 86,00 g de acrilato de butilo para formar la emulsión. Se lleva la mezcla de reacción a 70°C antes de añadir la solución oxidante (0,300 g de persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 5 mL de agua). Se deja la mezcla de reacción a 70°C, en agitación (250 vueltas/min) durante 24 horas. El rendimiento de polimerización se estima en el 99,9% por gravimetría, el tamaño de las partículas (radio) se mide por difusión de la luz a 150 nm.

30

[0121] Se extraen 30,04 g de látex que se colocan en un matraz de 250 mL que contiene 80,10 g de agua. Se añaden 3,400 g sulfonato de etilo de anilinio a la mezcla y se deja en agitación 30 min antes de reducir la temperatura de la mezcla de reacción a 0°C en agitación. Se desgasifica la emulsión por burbujeo de nitrógeno durante una hora antes de añadir gota a gota la solución oxidante previamente desgasificada (persulfato de amonio, 3,879 g en 5,021 mL de agua). Se deja la polimerización 5 horas a 0°C en agitación magnética y después se deja la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 19 horas. El rendimiento se mide por la concentración del anilinio residual (análisis por UV) y se estima en el 99,6%. El compuesto posee una conductividad de $0,14 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

40

45

Ejemplo 12: PBuA/PANI- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3$ con Igepal® CO 897 y Ninol® 84/16

[0122] En un matraz de tres bocas provisto de agitación mecánica, un refrigerante y una ampolla de adición, se disuelven 3,181 g de tensioactivo Igepal® CO 897 y 1,160 g de Ninol® en 201,325 g de agua antes de añadir de una vez 86,00 g de acrilato de butilo para formar la emulsión. Se lleva la mezcla de reacción a 70°C antes de añadir la solución oxidante (0,300 g de persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 5 mL de agua). Se deja la mezcla de reacción a 70°C, en agitación (250 vueltas/min) durante 24 horas. El rendimiento de polimerización se estima en el 99,9% por gravimetría, el tamaño de las partículas (radio) se mide por difusión de la luz a 150 nm.

50

55

[0123] Se extraen 40,05 g de látex que se colocan en un matraz de 250 mL que contiene 106,89 g de agua. Se añaden 5,0 g de etilo fosfonato de anilinio a la mezcla y se deja en agitación 30 min antes de reducir la temperatura de la mezcla de reacción a 0°C en agitación. Se desgasifica la emulsión por burbujeo de nitrógeno

durante una hora antes de añadir gota a gota la solución oxidante previamente desgasificada (persulfato de amonio, 5,175 g en 6,648 mL de agua). Se deja la polimerización 5 horas a 0°C en agitación magnética y después se deja la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 19 horas. El rendimiento se mide por la concentración del anilinio residual (análisis por UV) y se estima en el 99,7%. El compuesto posee una conductividad de 0,11 S.cm⁻¹.

5

Ejemplo 13: PBuA/PANI-HPO₄ con Igepal® CO 897 y Ninol® 85/15

[0124] En un matraz de tres bocas provisto de agitación mecánica, un refrigerante y una ampolla de adición, se disuelven 3,181 g de tensioactivo Igepal® CO 897 y 1,160 g de Ninol® en 201,325 g de agua antes de añadir de una vez 86,00 g de acrilato de butilo para formar la emulsión. Se lleva la mezcla de reacción a 70°C antes de añadir la solución oxidante (0,300 g de persulfato de amonio (NH₄)₂S₂O₈ en 5 mL de agua). Se deja la mezcla de reacción a 70°C, en agitación (250 vueltas/min) durante 24 horas. El rendimiento de polimerización se estima en el 99,9% por gravimetría, el tamaño de las partículas (radio) se mide por difusión de la luz a 150 nm.

[0125] Se extraen 30,08 g de látex que se colocan en un matraz de 250 mL que contiene 80,1 g de agua. Se añaden 3,190 g de fosfato de anilinio a la mezcla y se deja en agitación 30 min antes de reducir la temperatura de la mezcla de reacción a 0°C en agitación. Se desgasifica la emulsión por burbujeo de nitrógeno durante una hora antes de añadir gota a gota la solución oxidante previamente desgasificada (persulfato de amonio, 3,860 g en 5,033 mL de agua). Se deja la polimerización 5 horas a 0°C en agitación magnética y después se deja la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 19 horas. El rendimiento se mide por la concentración del anilinio residual (análisis por UV) y se estima en el 99,4%. El compuesto posee una conductividad de 0,15 S.cm⁻¹.

Ejemplo 14: PBuA-co-PAam/PANI-Cl con Igepal® CO 897 y Ninol® 85/15

[0126] En un matraz de tres bocas provisto de agitación mecánica, un refrigerante y una ampolla de adición, se disuelven 3,181 g de tensioactivo Igepal® CO 897, 1,160 g de Ninol® y 2,5 g de acrilamida en 199,86 g de agua antes de añadir de una vez 83,38 g de acrilato de butilo para formar la emulsión. Se lleva la mezcla de reacción a 70°C antes de añadir la solución oxidante (0,300 g de persulfato de amonio (NH₄)₂S₂O₈ en 5 mL de agua). Se deja la mezcla de reacción a 70°C, en agitación (250 vueltas/min) durante 24 horas. El rendimiento de polimerización se estima en el 99,9% por gravimetría, el tamaño de las partículas (radio) se mide por difusión de la luz a 160 nm.

[0127] Se extraen 30,07 g de látex que se colocan en un matraz de 250 mL, que contiene 80,4 g de agua. Se añaden 2,173 g de clorhidrato de anilinio a la mezcla y se deja en agitación 30 min antes de reducir la temperatura de la mezcla de reacción a 0°C en agitación. Se desgasifica la emulsión por burbujeo de nitrógeno durante una hora antes de añadir gota a gota la solución oxidante previamente desgasificada (persulfato de amonio, 3,878 g en 5,030 mL de agua). Se deja la polimerización 5 horas a 0°C en agitación magnética y después se deja la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 19 horas. El rendimiento se mide por la concentración del anilinio residual (análisis por UV) y se estima en el 99,4%. El compuesto posee una conductividad de 0,18 S.cm⁻¹.

REIVINDICACIONES

1. Partículas nanocompuestas eléctricamente conductoras que comprenden:

- 5 - un núcleo constituido por un homopolímero de poliacrilato de alquilo en C₁-C₆ o de un copolímero de acrilato de alquilo en C₁-C₆ y de un comonomero de amida α,β-insaturada;
- un recubrimiento constituido por polianilina;
- un tensioactivo no iónico.

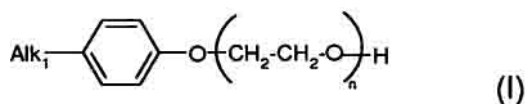
10 2. Partículas según la reivindicación 1, en las que el poliacrilato de alquilo en C₁-C₆ es poliacrilato de n-butilo.

3. Partículas según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en las que el poliacrilato de alquilo es reticulado.

15 4. Partículas según una de las reivindicaciones 1 a 3, en las que dicho comonomero de amida α,β-insaturada es acrilamida.

5. Partículas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en las que la relación en peso de poliacrilato de alquilo/polianilina varía entre 45:55 y 98:2.

20 6. Partículas según la reivindicación 5, en las que el tensioactivo no iónico es un compuesto de fórmula (I):



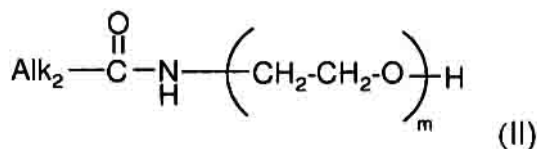
25 en la que Alk₁ representa un grupo alquilo en C₁-C₁₅ y n representa un número entero de 1 a 100.

7. Partículas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en las que el tensioactivo representa del 1 al 20% en masa con respecto a la masa seca total del recubrimiento y del núcleo.

30 8. Partículas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprenden además un segundo tensioactivo no iónico.

9. Partículas según la reivindicación 8, en las que el segundo tensioactivo no iónico comprende al menos una función amida.

35 10. Partículas según la reivindicación 9, en las que el segundo tensioactivo no iónico es un compuesto de fórmula (II):



40 en la que Alk₂ representa un grupo alquilo en C₁-C₂₀ y m representa un número entero de 1 a 100.

11. Partículas según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10 en las que el segundo tensioactivo no iónico representa del 1 al 20% en masa con respecto a la masa seca total del recubrimiento y del núcleo.

12. Dispersión de partículas nanocompuestas eléctricamente conductoras que comprende partículas tal como se definen en las reivindicaciones 1 a 11 en un medio dispersante.

50 13. Dispersión según la reivindicación 12, en la que el medio dispersante es un medio acuoso.

14. Dispersión según una cualquiera de las reivindicaciones 12 ó 13 en las que el núcleo posee un tamaño hidrodinámico, de 100 a 700 nm, y preferentemente de 200 a 400 nm.
15. Procedimiento de preparación de una dispersión de partículas que comprende:
5
- un núcleo constituido por un polímero elastómero o un copolímero de un monómero elastómero y por un comonómero de amida α,β -insaturado,
- un recubrimiento constituido por polianilina, y
- un tensioactivo no iónico,
- 10 comprendiendo dicho procedimiento:
a) la polimerización de monómeros elastómeros, y en su caso de monómeros de amidas α,β -insaturadas, en presencia de un tensioactivo no iónico y de un catalizador de polimerización en un medio dispersante; y
b) la adición de monómeros de anilina y de un catalizador de polimerización al medio que contiene las partículas de
15 polímero elastómero o de copolímero de monómero elastómero y de un comonómero de amida α,β -insaturada obtenidas en la etapa a),
en el que la temperatura del medio de reacción de la etapa b) puede variar de -5 a 30°C y
en el que la polimerización de los monómeros de anilina se efectúa directamente en el medio obtenido después de la
20 polimerización de los monómeros de elastómero.
16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que los monómeros de anilina son monómeros de clorhidrato de anilino.
- 25 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 15 ó 16, en el que el polímero elastómero se elige entre poliacrilatos de alquilo o polimetacrilatos de alquilo en C₁-C₆.
18. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que el polímero es un poliacrilato de alquilo en C₁-C₆.
- 30 19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que el poliacrilato de alquilo en C₁-C₆ es el poliacrilato de n-butilo.
20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19, en el que el medio dispersante es un medio acuoso.
- 35 21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 20, en el que el comonómero de amida α,β -insaturada es acrilamida.
22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 21, en el que el medio dispersante
40 en la etapa a) comprende además un segundo tensioactivo.
23. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que el catalizador de polimerización añadido en la etapa b) es idéntico al aplicado en la etapa a).
- 45 24. Uso de las partículas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 o de una dispersión según las reivindicaciones 12 a 14 para la preparación o la aplicación de un material conductor.
25. Procedimiento de preparación de una película conductora que comprende:
50 - un procedimiento de preparación de una dispersión de partículas según las reivindicaciones 15 a 23;
- la eliminación del medio dispersante.
26. Procedimiento según la reivindicación 25, en el que la dispersión de partículas es tal como se define en las reivindicaciones 12 a 14.
- 55 27. Película conductora susceptible de ser obtenida según el procedimiento de la reivindicación 26.