

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 105**

51 Int. Cl.:

C08L 83/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2013 PCT/EP2013/075578**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO2014086885**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2013 E 13799564 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2928963**

54 Título: **Polímeros electroactivos dieléctricos que comprenden una estructura supramolecular iónica**

30 Prioridad:

05.12.2012 EP 12195690

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

09.06.2017

73 Titular/es:

**DANMARKS TEKNISKE UNIVERSITET (100.0%)
Anker Engelunds Vej 101 A
2800 Kgs. Lyngby, DK**

72 Inventor/es:

**SKOV, ANNE LADEGAARD;
HVILSTED, SØREN y
BÚRDALO, LÍDIA GONZALEZ**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 616 105 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

Polímeros electroactivos dieléctricos que comprenden una estructura supramolecular iónica

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una red polimérica interpenetrante iónica que comprende al menos un elastómero y una estructura supramolecular iónica, comprendiendo dicha estructura supramolecular iónica el producto de reacción de al menos dos compuestos químicos, en la que cada uno de dichos compuestos tiene al menos dos grupos funcionales y en la que dichos compuestos son capaces de experimentar reacciones ácido-base de Lewis. La invención se refiere en particular a una red polimérica interpenetrante iónica que comprende una matriz elástica que incorpora una estructura supramolecular iónica para su uso en polímeros electroactivos (EAP) que tienen una alta permitividad dieléctrica.

Antecedentes de la invención

15 Los polímeros electroactivos (EAP) son polímeros que exhiben un cambio de tamaño o de forma cuando son estimulados por un campo eléctrico o que generan reversiblemente energía cuando están en movimiento. Normalmente, un EAP es capaz de experimentar una importante deformación cuando es sometido a grandes fuerzas.

El desarrollo de materiales elastoméricos con una alta permitividad dieléctrica ha centrado un interés creciente a lo largo de los últimos años debido a su uso, por ejemplo, en polímeros electroactivos dieléctricos (DEAP).

20 Los polímeros electroactivos dieléctricos son materiales en los que el accionamiento es causado por fuerzas electrostáticas sobre una película elastomérica situada entre dos electrodos que oprimen al elastómero tras la aplicación de un campo eléctrico. Cuando se aplica un voltaje eléctrico, se ejerce una presión electrostática sobre la película, reduciendo su espesor y expandiendo su área debido al campo eléctrico aplicado. Ejemplos de EPA son elastómeros dieléctricos. Los polímeros electroactivos dieléctricos se usan, por ejemplo, como accionadores de los denominados "músculos artificiales" y como generadores en la recolección de energía.

25 Sin embargo, un inconveniente de los DEAP para una amplia gama de aplicaciones es el alto voltaje de operación, que tiende a ser de varios miles de voltios cuando se requieren tensiones de accionamiento superiores a un 2-3 %. El voltaje de operación se puede reducir disminuyendo el espesor de la película de elastómero, disminuyendo la rigidez mecánica del material o aumentando la permitividad dieléctrica relativa del mismo. Sin embargo, una reducción del espesor a menos de 5 μm no parece ser posible para películas producidas en serie (Matysek y col., en Proc. SPIE-EAPAD, San Diego, pág. 76420D (2010)). Se ha mostrado una reducción de la rigidez en un copolímero de tres bloques usando un aceite específico de bloque como plastificante (Shankar y col., *Macromol. Rapid Comm.* 28, 1142-1147 (2007)). Un aumento de la permitividad dieléctrica relativa (ϵ_r) de un material puede llevar a una alta densidad de energía eléctrica con voltajes de operación menores. La potenciación de la permitividad y la reducción de la rigidez se demostraron mezclando un poli(3-hexiltiofeno) conductor en un elastómero de polidimetilsiloxano (PDMS) disponible en el mercado (Carpi y col., *Adv. Funct. Mater.* 18, 235-241 (2008)). Otro planteamiento para potenciar la permitividad dieléctrica es unir o injertar moléculas pequeñas con altos dipolos permanentes en una matriz de elastómero (Kusmaul y col., *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21, 4589-4594).

35 Sin embargo, los polímeros electroactivos dieléctricos de la técnica anterior exhiben una permitividad dieléctrica relativa (ϵ_r) de solo aproximadamente 5-20 a 0,1 Hz y se prevé que la densidad de energía de los DEAP deberá ser esencialmente superior a fin de ser comercialmente interesantes. Así pues, la permitividad dieléctrica parece ser un importante parámetro de ajuste para obtener DEAP con una alta densidad de energía.

40 El documento 2002/128364 A1 desvela un polímero reticulable obtenido mediante una iniciación de la polimerización aniónica seguida de una reticulación catiónica, dando como resultado una red interpenetrada que puede demostrar propiedades electroactivas.

Objeto de la invención

45 Es un objeto de las realizaciones de la invención proporcionar una red polimérica interpenetrante iónica que tiene una permitividad dieléctrica relativa esencialmente potenciada para su uso como polímero electroactivo dieléctrico (DEAP) en comparación con los DEAP de la técnica anterior mostrando al mismo tiempo solamente una pequeña pérdida dieléctrica.

Sumario de la invención

50 Los presentes inventores han descubierto que proporcionando una estructura supramolecular iónica que comprende el producto de reacción de al menos dos compuestos químicos, en la que cada uno de dichos compuestos tiene al menos dos grupos funcionales y en la que dichos compuestos son capaces de experimentar reacciones ácido-base de Lewis e incorporar dicha estructura supramolecular iónica en un elastómero, se puede obtener una red polimérica interpenetrante iónica que tiene una permitividad dieléctrica relativa notablemente mejorada.

Así pues, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a una red polimérica interpenetrante iónica que comprende:

- 5 i) Al menos un elastómero seleccionado entre el grupo que consiste en caucho de silicona, caucho de fluorosilicona, caucho de poli(met)acrilato, caucho de cloropreno, caucho de polibutadieno, caucho de poli(óxido de etileno), caucho de poli(óxido de propileno), caucho de poliuretano y mezclas de los mismos; y
- ii) Una estructura supramolecular iónica que comprende el producto de reacción de al menos dos compuestos químicos, en la que cada uno de dichos compuestos tiene al menos dos grupos funcionales y en la que dichos compuestos son capaces de experimentar reacciones ácido-base de Lewis.

10 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una red polimérica interpenetrante iónica de acuerdo con la invención que comprende las etapas de:

- i) mezclar dichos al menos dos compuestos químicos, opcionalmente mediante la aportación de calor, para obtener dicha estructura supramolecular iónica; y
- ii) mezclar la estructura supramolecular iónica obtenida en la etapa i), opcionalmente mediante la aportación de calor, con al menos un elastómero.

15 En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una red polimérica interpenetrante iónica de acuerdo con la invención que comprende la etapa de mezcla de dichos al menos dos compuestos químicos con al menos un elastómero, opcionalmente mediante la aportación de calor.

En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a un uso de la red polimérica interpenetrante iónica de acuerdo con la invención como polímero electroactivo dieléctrico (DEAP).

20 **Leyendas de las figuras**

La Fig. 1 muestra la permitividad dieléctrica relativa como una función de la frecuencia para las redes poliméricas interpenetrantes iónicas de acuerdo con los ejemplos 2.2a y 2.2b, respectivamente, y

La Fig. 2 muestra la pérdida dieléctrica como una función de la frecuencia para las mismas redes poliméricas interpenetrantes iónicas.

25 **Divulgación detallada de la invención**

Definiciones

En el presente contexto, la expresión "estructura supramolecular iónica" se refiere a moléculas formadas mediante la unión de moléculas o subunidades moleculares más pequeñas a través de enlaces iónicos.

30 En el presente contexto, la expresión "red polimérica interpenetrante iónica" se refiere a composiciones que comprenden al menos un polímero y una estructura supramolecular iónica, tal como se ha definido anteriormente, al menos parcialmente entrelazados a escala polimérica.

35 En el presente contexto, el término "elastómero" se refiere a composiciones de materia que tienen una temperatura de transición vítrea, T_g , a la cual se produce un aumento del coeficiente de dilatación térmica, e incluye tanto elastómeros de polímeros amorfos como elastómeros termoplásticos (termoplásticos). Un elastómero exhibe una elasticidad que se deriva de la capacidad de las cadenas poliméricas del elastómero para reconfigurarse a fin de distribuir una presión aplicada. Un elastómero disponible en el mercado, además del propio polímero, puede incluir cargas y aditivos. Ejemplos no limitantes de cargas son, por ejemplo, cargas de refuerzo tales como sílice y negro de carbón así como cargas con, por ejemplo, potenciamiento del color tal como el dióxido de titanio.

40 En el presente contexto, el término "cadena principal" de al menos dos compuestos químicos significa la cadena continua de la molécula en cuestión.

En el presente contexto, el término "poli(etilenglicol)", abreviado PEG, se refiere a un compuesto de fórmula $\text{HO-CH}_2\text{-(CH}_2\text{-O-CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{-OH}$, en la que n es de 2 a 150. Los PEG se etiquetan con frecuencia de acuerdo con su peso molecular y, por tanto, PEG 400, por ejemplo, se refiere a un poli(etilenglicol) que tiene un peso molecular de aproximadamente 400 daltons.

45 En el presente contexto, el término "poli(propilenglicol)", abreviado PPG, se refiere a un compuesto de fórmula $\text{HO-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O)}_n\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-OH}$, en la que n es de 2 a 150.

En el presente contexto, el término "polisiloxano" se refiere a un compuesto de fórmula R_2SiO , en la que R es un grupo hidrocarbonado.

50 En el presente contexto, el término "polidimetilsiloxano", abreviado "PDMS", se refiere a un compuesto de fórmula $\text{CH}_3[\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{O}]_n\text{Si(CH}_3\text{)}_3$, en el que n es el número de unidades de repetición.

En el presente contexto, el término "poliuretano", abreviado "PU", se refiere a un compuesto que tiene unidades de repetición de fórmula $[-R-O-C(O)-N(H)-R'-N(H)-C(O)-O-]_n$, en la que R y R' son grupos alquilo o arilo y n es el número de unidades de repetición.

5 En el presente contexto, el término "alquilo" significa un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, ciclopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, ciclobutilo, pentilo, ciclopentilo, hexilo y ciclohexilo.

10 El término "alquileo", se usa a continuación para especificar restos derivados de alcanos en los que dos átomos de H se han eliminado para formar especies dirradicálicas. El alquileo más sencillo es el metileno $-CH_2-$, y otros alquileos incluyen etileno $-CH_2-CH_2-$, propileno $-C_3H_6-$ y butileno $-C_4H_8-$. El término "alquileo" incluye alquileos lineales, ramificados y cíclicos, siendo los más preferentes los alquileos lineales.

En el presente contexto, el término "alqueno" significa un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que tiene de 2 a 24 átomos de carbono, y que comprende (al menos) un enlace insaturado. Ejemplos de grupos alqueno son vinilo, alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo y decaenilo. Ejemplos preferentes de alqueno son vinilo, alilo, butenilo, especialmente alilo.

15 El término "alqueno", se usa a continuación para especificar restos derivados de alquenos en los que dos átomos de H se han eliminado para formar especies dirradicálicas. Ejemplos incluyen restos etenileno $-CH_2=CH_2-$ y propenileno $-C_3H_4$. El término "alqueno" incluye alquenos lineales, ramificados y cíclicos, siendo los más preferentes los alquenos lineales.

El término "halógeno" incluye fluoro, cloro, bromo y yodo.

20 En el presente contexto el término "arilo" se refiere a un sistema cíclico insaturado. Los grupos arilo pueden comprender 4-12 átomos de carbono, adecuadamente 6-8 átomos de carbono, y más adecuadamente 6 átomos de carbono. "Arilo" es preferentemente fenilo ($-C_6H_5$).

En el presente contexto, el término "aromático" se pretende que signifique un sistema de anillos carbocíclicos, tal como fenilo, naftilo, 1,2,3,4-tetrahidronaftilo, antracilo, fenentracilo, pirenilo, benzopirenilo, fluorenilo y xantenilo.

25 En el presente contexto, el término "heteroaromático" se pretende que signifique un sistema de anillos carbocíclicos aromáticos en el que uno o más de los átomos de carbono han sido sustituidos por heteroátomos, por ejemplo, átomos de nitrógeno ($=N-$ o $-NH-$), azufre y/u oxígeno. Ejemplos de tales grupos heteroarilo son oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, piridinilo, pirimidinilo, pirazinilo, piridazinilo, triazinilo, cumarilo, furanilo, tienilo, quinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzodiazolilo, benzooxazolilo, ftalazinilo, ftalanilo, triazolilo, tetrazolilo, isoquinolilo, acridinilo, carbazolilo, dibenzazepinilo, indolilo, benzopirazolilo, fenoxazonilo. Los grupos heteroarilos particularmente interesantes son el benzimidazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, piridinilo, pirimidinilo, pirazinilo, piridazinil, furilo, tienilo, quinolilo, triazolilo, tetrazolilo, isoquinolilo, indolilo y, en particular, el benzimidazolilo, pirrolilo, imidazolilo, piridinilo, pirimidinilo, furilo, tienilo, quinolilo, tetrazolilo e isoquinolilo.

35 En el presente contexto, el término "dendrímico" denota moléculas repetidamente ramificadas. Un dendrímico es normalmente simétrico alrededor de un núcleo y frecuentemente adopta una morfología tridimensional esférica. Ejemplos de dendrímicos incluyen dendrímicos de poli(etilenimina) y dendrímicos de poli(propilenimina). Se pueden preparar dendrímicos de diferentes generaciones. El número de generación tal como G1, G2 y G3, respectivamente, indica el número de diferentes puntos de ramificación, de tal forma que la generación G0 es una estrella simple, la generación G1 será una estrella con los extremos de las cadenas actuando como puntos de ramificación, y así sucesivamente.

45 En el presente contexto, el término " ϵ " es sinónimo al término " ϵ_r " y representa la permitividad dieléctrica relativa, es decir, la proporción de la cantidad de energía eléctrica almacenada en un material mediante la aplicación de un voltaje, con relación a la almacenada en el vacío. El término "permitividad dieléctrica relativa" se usa en el presente contexto de forma intercambiable con el término "permitividad relativa".

Realizaciones específicas de la invención

En una realización de la invención, el elastómero es al menos un caucho de silicona seleccionado entre el grupo que consiste en cauchos de silicona RTV (Vulcanizados a temperatura ambiente), cauchos de silicona HTV (Vulcanizados a alta temperatura) y LSR (Cauchos de silicona líquida).

50 En una realización de la invención, el elastómero es un caucho de silicona seleccionado entre el grupo que consiste en polisiloxanos, tales como polialquilsiloxano, y preferentemente polidimetilsiloxano (PDMS). Un caucho de silicona preferente es un caucho de silicona RTV tal como PDMS (polidimetilsiloxano) reforzado con sílice. Un ejemplo de polidimetilsiloxano reforzado con sílice disponible en el mercado es Sylgard®184 de Dow Corning o Elastosil RT625 de Wacker Chemie AG.

En una realización de la invención, la estructura supramolecular iónica comprende el producto de reacción de al menos dos compuestos químicos, de los cuales al menos uno de dichos compuestos comprende una cadena principal seleccionada entre el grupo que consiste en poli(etilenglicol), poli(propilenglicol), polisiloxano, polialquilsiloxano, poliuretano y mezclas de los mismos. En una realización de la invención, la cadena principal se selecciona entre el grupo que consiste en poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG), polidimetilsiloxano y mezclas de los mismos. Así, las cadenas principales de PEG y PPG proporcionan una buena flexibilidad y bajas Tg, lo cual es ventajoso en términos de una compatibilidad potencialmente buena.

En una realización de la invención, la estructura supramolecular iónica comprende el producto de reacción de al menos dos compuestos químicos, en la que al menos uno de estos comprende al menos dos grupos funcionales amino y se selecciona entre el grupo que consiste en $\text{NH}_2\text{-R}^1\text{-NH}_2$, en el que R^1 se selecciona entre el grupo que consiste en alquilo C_{1-24} y alqueno C_{2-24} lineal o ramificado y alquilo C_{3-24} y alqueno C_{3-24} cíclico, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, amino, nitro, hidroxilo y CF_3 ; di- o triamino-alquil(C_{1-24})amina, en la que el resto alquilo de la misma es alquilo C_{1-24} lineal o ramificado o alquilo C_{3-24} cíclico, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, amino, nitro, hidroxilo y CF_3 ; di- o triamino-alqueno(C_{2-24})amina, en la que el resto alqueno de la misma es alqueno C_{2-24} lineal o ramificado o alqueno C_{3-24} cíclico, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, amino, nitro, hidroxilo y CF_3 ; compuestos aromáticos o heteroaromáticos di-, tri- o tetra-amino-sustituidos, compuestos que están opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados entre el un grupo que consiste en halógeno, amino, nitro, hidroxilo y CF_3 ; dendrímeros de poli(etilenimina); dendrímeros de poli(propilenimina); poli(etilenglicol) diamina; poli(propilenglicol) diamina; poli(etilenglicol)/poli(propilenglicol) diamina; poli(etilenglicol) triamina; poli(propilenglicol) triamina; poli(etilenglicol)/poli(propilenglicol) triamina; y polialquilsiloxano terminado en amino-alquilo(C_{1-6}).

En una realización de la invención, dicho compuesto químico que comprende al menos dos grupos funcionales amino se seleccionan entre el grupo que consiste en 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, hexametildiamina (HMDA), 1,10-decanodiamina, 2,4,6-triaminopirimidina (TAP), (tris-2-aminoetil) amina (TAEA), 3,3'-diaminobencidina (DAB), dendrímero de poli(propilenimina) (G1), dendrímero de poli(propilenimina) (G2), dendrímero de poli(propilenimina) (G3), poli(propilenglicol) diamina, poli(etilenglicol) diamina, poli(etilenglicol)/poli(propilenglicol) diamina, poli(propilenglicol) triamina, poli(etilenglicol) triamina, poli(etilenglicol)/poli(propilenglicol) triamina, polidimetilsiloxano terminado en aminopropilo (ATDMS), y copolímeros de aminoalquilmethylsiloxano y dimethylsiloxano, tales como copolímeros de aminopropilmethylsiloxano y dimethylsiloxano. Las poliéteraminas disponibles en el mercado incluyen aminas de las series Jeffamines® D (D400, D2000), las series Jeffamines® ED tales como ED2003, las series Jeffamines® EDR (EDR-148, EDR-176), las triaminas Jeffamines® (series T) (T403, T3000, T5000) de Huntsman, y polialquilsiloxanos terminados en aminoalquilo disponibles en el mercado, tales como polidimetilsiloxanos terminados en aminopropilo, que incluyen DMS-A15 y DMS-A31 de Gelest, Inc. El dendrímero de poli(propilenimina) (G1), el dendrímero de poli(propilenimina) (G2), el dendrímero de poli(propilenimina) (G3) se pueden obtener comercialmente en SYMO-Chem B.V., Holanda.

En una realización de la invención, la estructura supramolecular iónica comprende el producto de reacción de al menos dos compuestos químicos, en la que al menos uno de estos comprende al menos dos grupos funcionales ácido carboxílico, sulfónico o fosfónico, o anhídridos de los mismos, y se selecciona entre el grupo que consiste en compuestos alifáticos, aromáticos o heteroaromáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, sustituidos con ácido di-, tri- o tetracarboxílico, o ácido di-, tri- o tetrasulfónico o ácido di-, tri- o tetrafosfónico, opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, amino, nitro, hidroxilo y CF_3 ; ácido alquilendiaminotetracarboxílico; ácido dialquiltriaminopentacarboxílico, poli(etilenglicol) biscalboximetil éter, poli(propilenglicol) biscalboximetil éter, poli(etilenglicol) funcionalizado con α,ω -disulfonato y poli(propilenglicol) funcionalizado con α,ω -disulfonato.

En una realización de la invención, dicho compuesto químico que comprende al menos dos grupos funcionales carboxílico, sulfónico o fosfónico se selecciona entre el grupo que consiste en ácido cítrico (CA), ácido tricarbálico (TCAA), ácido trimésico (TMA), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido dietilendiaminopentaacético (DETPA), poli(etilenglicol) biscalboximetil éter, poli(propilenglicol) biscalboximetil éter, poli(etilenglicol) funcionalizado con α,ω -disulfonato, poli(propilenglicol) funcionalizado con α,ω -disulfonato y dimethylsiloxano funcionalizado con α,ω -dicarboxilato.

Ejemplos adicionales no limitantes del anterior compuesto químico que comprende al menos dos grupos funcionales carboxílico o sulfónico incluyen un compuesto químico seleccionado entre el grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico, ácido hexadecanodioico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico, y ácidos 1,4-, 2,3-, y 2,6- naftalenodicarboxílico.

En una realización de acuerdo con la invención, la red polimérica interpenetrante iónica comprende adicionalmente uno o más aditivos, tales como cargas o sustancias de refuerzo.

En una realización de la invención, dicho aditivo se selecciona entre el grupo que consiste en partículas tales como SiO₂, TiO₂, BaTiO₃, CaCu₃Ti₄O₁₂, o resinas tales como Vinyl Q de Gelest Inc. En una realización preferente de la invención, el aditivo es SiO₂. Tales aditivos pueden estar presentes en un elastómero disponible en el mercado o se pueden añadir a la red polimérica interpenetrante iónica por separado. La cantidad de aditivo necesaria variará ampliamente dependiendo de la red polimérica interpenetrante iónica en cuestión, si bien está normalmente en el intervalo del 0-40 % en peso, tal como en un 5-30 % en peso, tal como en un 10-25 % en peso de la red polimérica interpenetrante iónica.

En una realización de la invención, la red polimérica interpenetrante iónica tiene una permitividad dieléctrica relativa ϵ_r a 0,1 Hz de al menos 1×10^1 , tal como de al menos 1×10^2 , preferentemente de al menos 1×10^3 , tal como de al menos 1×10^4 , más preferentemente de al menos 1×10^5 , tal como de al menos 1×10^6 . Así, se ha encontrado sorprendentemente que las redes poliméricas interpenetrantes iónicas de acuerdo con la invención proporcionan propiedades inesperadas tales como una alta permitividad dieléctrica a lo largo de un amplio intervalo de frecuencias, combinada con un bajo grado de disipación dieléctrica. Esto significa que las redes poliméricas interpenetrantes iónicas serán altamente eficaces sin ninguna pérdida sustancial de energía dieléctrica. Asimismo, las redes poliméricas interpenetrantes iónicas de acuerdo con la invención se contempla que mantengan sus módulos elásticos y, por tanto, las propiedades mecánicas deseadas de las mismas.

En una realización de la invención, la preparación de la estructura supramolecular iónica se efectúa mezclando cantidades estequiométricas de dichos al menos dos compuestos químicos.

En una realización de la invención, la preparación de la estructura supramolecular iónica se efectúa mezclando un exceso molar de uno u otro de dichos al menos dos compuestos químicos, tal como en la que uno de dichos al menos dos compuestos químicos está presente en una relación molar de al menos 1,25:1 con respecto a al menos el otro compuesto, tal como una relación de aproximadamente 1,5:1, tal como una relación de aproximadamente 2:1.

En una realización de la invención, la preparación de la estructura supramolecular iónica se efectúa en ausencia de disolvente. Así, la preparación de la estructura supramolecular iónica se puede efectuar mediante una mezcla simple de dichos al menos dos compuestos químicos puros con o sin calentamiento. El grado de calentamiento necesario, en caso de que lo fuese, depende de los compuestos químicos específicos que se usen.

En una realización de la invención, la preparación de la red polimérica interpenetrante iónica se efectúa en un procedimiento de dos etapas, en el que la etapa uno comprende la preparación de la estructura supramolecular iónica mezclando dichos al menos dos compuestos químicos, seguida de la mezcla de dicha estructura supramolecular iónica con al menos un elastómero. En otra realización de la invención, la preparación de la red polimérica interpenetrante iónica se efectúa en un procedimiento de una etapa que comprende la etapa de mezcla de dichos al menos dos compuestos químicos con al menos un elastómero.

En una realización de la invención, la preparación de la red polimérica interpenetrante iónica se efectúa mezclando cantidades de dicha estructura supramolecular iónica y de dicho al menos un elastómero en el intervalo de 1:9 a 2:1 en peso, tal como en el intervalo de 1:4 a 1:3, preferentemente de aproximadamente 1:1 en peso. La preparación de la red polimérica interpenetrante iónica se efectúa preferentemente mezclando cantidades aproximadamente iguales en peso de dicha estructura supramolecular iónica y de dicho al menos un elastómero.

En una realización de la invención, la preparación de la red polimérica interpenetrante iónica se efectúa en ausencia de disolvente. Así, la preparación de la red polimérica interpenetrante iónica se puede efectuar proporcionando el elastómero y añadiendo dichos al menos dos compuestos químicos puros mediante lo cual se forma *in situ* la estructura supramolecular iónica. Posteriormente se efectúa la mezcla para obtener una mezcla homogénea, con o sin calentamiento, tras lo cual la red polimérica interpenetrante iónica se cura de un modo conocido *per se*, tal como calentando hasta una temperatura en el intervalo de 60-130 °C, tal como de aproximadamente 70-120 °C, tal como de aproximadamente 70-110 °C, tal como de aproximadamente 60-100 °C, tal como de aproximadamente 70-90 °C, tal como de aproximadamente 80 °C durante un periodo de tiempo que depende del elastómero usado, tal como un periodo de tiempo de aproximadamente 12-24 horas, tal como de aproximadamente 20 horas.

En una realización de la invención, el curado tiene lugar mediante radiación UV de un modo conocido *per se*.

En una realización de la invención, la estructura supramolecular iónica está injertada covalentemente en al menos un elastómero. A fin de injertar la estructura supramolecular iónica en un elastómero, la estructura supramolecular iónica se puede derivatizar para que comprenda grupos terminales olefínicos, por ejemplo, convirtiendo los grupos amino primarios de las aminas sugeridas, en grupos terminales alilo, después de lo cual, debido a dichos grupos terminales alilo y vinilo, el elastómero, tal como una cadena de PDMS, y las estructuras supramoleculares iónicas podrán ser injertadas en grupos Si-H, en una reacción competitiva.

La invención se describe a continuación con más detalle mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

Descripción general de la preparación de polímeros supramoleculares iónicos

Se prepararon tal como sigue una serie de polímeros supramoleculares iónicos diferentes que tenían las composiciones enumeradas en la Tabla 1. Se usó sílice (SiO_2) como modelo para un elastómero de silicona.

5 Las estructuras supramoleculares iónicas (entradas 1-7, 9 y 19-22 a continuación) se prepararon mediante una mezcla simple de cantidades estequiométricas de HMDA o TAEA o dendrímeros de poli(propilenimina) (PPI G1 y PPI G2) y los diferentes ácidos dicarboxílicos (DiCOOH-PEG 250 y 600, respectivamente) sin el uso de disolventes, seguida de una agitación manual. La formación de una red fue directamente observable ya que la formación de estos sistemas iónicos era exotérmica. Además, se pudo observar un aumento de la viscosidad de las mezclas. En el caso de una estructura supramolecular iónica (entrada 11) fue necesario un calentamiento ya que el DiCOOH-PEG 4756 es un sólido. Las estructuras supramoleculares iónicas (entradas 12-18) se prepararon mediante una mezcla simple, seguida de una agitación magnética, de cantidades estequiométricas de las diferentes Jeffamines® usadas (D400 y D2000) y los diferentes ácidos carboxílicos (CA, TCAA, TMA, EDTA y DETPA) sin el uso de disolventes. En estos casos no se observó calentamiento. Las mezclas se sometieron a calentamiento durante 25 min a 100 °C, 25 min a 150 °C y finalmente 30 min a 200 °C ya que los ácidos carboxílicos (CA, TCAA, TMA, EDTA y DETPA) son sólidos y tienen puntos de fusión de moderados a altos. Una vez fundidos los ácidos carboxílicos y formadas, por tanto, las estructuras supramoleculares iónicas, se observó un aumento de la viscosidad. Las estructuras supramoleculares iónicas que incluyen un 10 % de partículas de SiO_2 pirógena hidrófobas (entradas 8 y 10) se prepararon mediante la formación de estructuras supramoleculares iónicas por medio de una simple mezcla seguida de una agitación manual sin el uso de disolventes como primera etapa y, posteriormente, se añadieron las partículas de sílice. Se usó un instrumento Speed Mixer a fin de obtener mezclas homogéneamente dispersas. El instrumento se ajustó a 3000 r.p.m. durante 3 min. Este procedimiento se repitió 5-6 veces. Los números que dan las diversas proporciones de los constituyentes de las mezclas empleadas se refieren siempre a la funcionalidad particular.

25 Las permitividades relativas de las estructuras supramoleculares iónicas obtenidas anteriormente se determinaron mediante espectroscopía de relajación dieléctrica en un analizador de frecuencias de alto rendimiento Novocontrol Alpha-A. Los resultados del mismo se dan en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1. Permittividades relativas (ϵ') de estructuras supramoleculares iónicas

Entrada	Composición	Permittividades relativas (ϵ')									
		0,1 Hz	1,02 Hz	1,08·10 ¹ Hz	1,13·10 ² Hz	1,20·10 ³ Hz	1,26·10 ⁴ Hz	1,33·10 ⁵ Hz	10 ⁶ Hz		
1	HMDA + DiCOOH-PEG 250 (1:1)	2,9·10 ⁶	9,0·10 ⁵	1,5·10 ⁵	1,0·10 ⁴	2,7·10 ²	9,0·10 ¹	3,5·10 ¹	17,3		
2	TAEA + DiCOOH-PEG 250 (1:1,5)	3,8·10 ³	1,3·10 ²	2,0·10 ¹	8,4	3,9	2,3	1,7	1,4		
3	PPI G1 + DiCOOH-PEG 250 (1:2)	8,1·10 ⁵	2,9·10 ⁵	6,7·10 ⁴	6,0·10 ³	3,2·10 ²	9,3·10 ¹	8,6·10 ¹	16,0		
4	PPI G2 + DiCOOH-PEG 250 (1:4)	5,9·10 ⁴	2,7·10 ⁴	1,2·10 ⁴	2,4·10 ³	1,8·10 ²	2,2·10 ¹	6,7	4,4		
5	HMDA + DiCOOH-PEG 600 (1:1)	2,6·10 ⁶	9,7·10 ⁵	2,2·10 ⁵	2,2·10 ⁴	4,0·10 ²	4,7·10 ¹	2,7·10 ¹	15,5		
6	TAEA + DiCOOH-PEG 600 (1:1,5)	1,3·10 ⁴	3,9·10 ³	1,5·10 ³	5,2·10 ²	1,2·10 ²	1,2·10 ¹	3,4	2,9		
7	PPI G1 + DiCOOH-PEG 600 (1:2)	1,3·10 ⁶	3,8·10 ⁵	6,3·10 ⁴	4,7·10 ³	1,6·10 ²	4,7·10 ¹	6,9·10 ¹	14,3		
8	PPI G1 + DiCOOH-PEG 600 (1:2) + 10 % SiO ₂	1,2·10 ⁶	2,9·10 ⁵	3,3·10 ⁴	7,5·10 ²	7,2·10 ¹	3,3·10 ¹	6,5·10 ¹	11,5		
9	PPI G2 + DiCOOH-PEG 600 (1:4)	1,9·10 ⁶	9,0·10 ⁴	5,8·10 ⁴	4,0·10 ³	5,8·10 ²	1,0·10 ²	4,6·10 ¹	25,5		
10	PPI G2 + DiCOOH-PEG 600 (1:4) + 10 % SiO ₂	6,0·10 ⁵	1,2·10 ⁵	1,4·10 ⁴	2,9·10 ²	4,5·10 ¹	1,8·10 ¹	9,5	6,6		
11	PPI G1 + DiCOOH-PEG 4756 (1:2)	1,7·10 ¹	2,1	1,1	6,1·10 ⁻¹	3,4·10 ⁻¹	2,3·10 ⁻¹	2·10 ⁻¹	1,9·10 ⁻¹		
12	CA + D400 (1:1,5)	7,9·10 ³	8,5·10 ²	7,1·10 ¹	8,9	4,3	2,8	2,2	1,9		
13	CA + D2000 (1:1,5)	2,3·10 ⁴	1,5·10 ³	4,5·10 ¹	1,2·10 ¹	1,1·10 ¹	8,8	6,6	5,7		
14	TCAA + D400 (1:1,5)	2,0·10 ⁴	1,1·10 ³	2,3·10 ¹	6,6	5,2	3,4	2,4	1,9		
15	TCAA + D2000 (1:1,5)	1,9·10 ⁴	1,1·10 ³	3,5·10 ¹	10,0	9,3	8,1	6,2	5,3		
16	TMA + D2000 (1:1,5)	6,5·10 ¹	9,1	4,8	3,7	2,6	2,2	1,9	1,8		
17	EDTA + D2000 (1:2)	1,1·10 ³	3,8·10 ¹	9,0	8,1	7,7	6,6	5,7	5,2		
18	DETPA + D2000 (1:2,5)	1,0·10 ²	1,1·10 ¹	8,6	8,1	6,8	5,9	5,5	5,1		
19	D400 + DiCOOH-PEG 250 (1:1)	9,7·10 ⁵	1,8·10 ⁵	1,8·10 ⁴	3,4·10 ²	3,2·10 ¹	2,0·10 ¹	1·10 ¹	6,5		
20	D2000 + DiCOOH-PEG 250 (1:1)	5,9·10 ⁵	9,6·10 ⁴	7,6·10 ³	1,8·10 ²	1,5·10 ¹	1,1·10 ¹	1·10 ¹	7,6		
21	D400 + DiCOOH-PEG 600 (1:1)	6,6·10 ⁴	2,5·10 ⁴	6,8·10 ³	7,8·10 ²	2,9·10 ¹	9,5	7,5	5,5		
22	D2000 + DiCOOH-PEG 600 (1:1)	4,3·10 ⁵	7,4·10 ⁴	5,6·10 ³	1,3·10 ²	1,2·10 ¹	9,8	9,2	7,6		

Ejemplo 2

Preparación de redes poliméricas interpenetrantes iónicas (IPN)

Se prepararon redes poliméricas interpenetrantes iónicas (IPN) mezclando cantidades en peso iguales del elastómero Elastosil® RT625 A/B de Wacker Chemie AG y diferentes estructuras supramoleculares. El Elastosil® RT625 A/B es un kit en dos partes para usar en una proporción 9:1 de la parte A con respecto a la parte B de acuerdo con las recomendaciones del fabricante. Las estructuras supramoleculares iónicas se formaron mediante una mezcla simple de cantidades estequiométricas de dendrímero de poli(propilenimina) (PPI G1) y dos ácidos dicarboxílicos (DiCOOH-PEG 250 y 600, respectivamente) sin el uso de disolventes.

2.1 Preparación del elastómero

Se usó el Elastosil® RT625 A/B en la proporción 9:1 mezclando 9,0196 g de A y 1,0064 g de B. La mezcla se preparó usando un instrumento Speed Mixer ajustado a 3500 r.p.m. durante 60 s.

2.2. Preparación de las redes poliméricas interpenetrantes iónicas

Las redes poliméricas interpenetrantes iónicas (IPN) se prepararon mezclando cantidades en peso iguales de Elastosil® RT625 A/B y las redes iónicas formadas *in situ* (PPI G1 + DiCOOH-PEG 600 o PPI G1 + DiCOOH-PEG 250) tal como sigue:

2.2.a Elastosil RT625 A/B + (PPI G1-DiCOOH-PEG 250 (1:2))

Se colocaron 1,2911 g de Elastosil RT625 A/B, preparado según lo indicado anteriormente en 2.1, en una mezcladora y se añadieron el dendrímero PPI G1 (0,5087 g) y finalmente el ácido dicarboxílico (DiCOOH-PEG250 (0,7958 g)). La mezcla se colocó en el Speed Mixer durante 3 min a 3500 r.p.m. Tras esto, la mezcla se curó en un horno a 80 °C durante 21 h. El espesor de las muestras era de aproximadamente 2,5-3 mm.

2.2.B Elastosil RT625 A/B + (PPI G1-DiCOOH-PEG 600 (1:2))

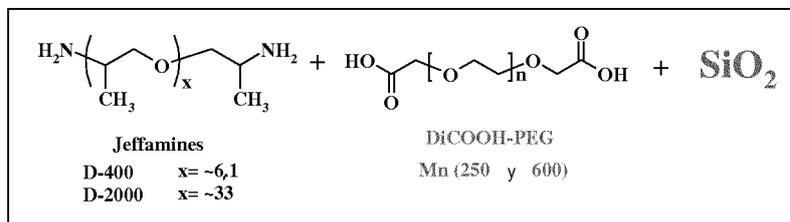
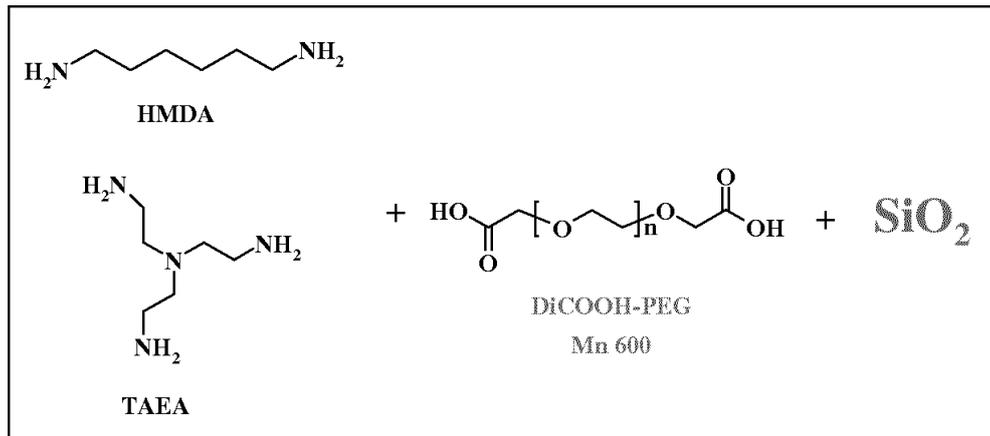
Se colocaron 1,2135 g de Elastosil RT625 A/B, preparado según lo indicado anteriormente en 2.1, en una mezcladora y se añadieron el dendrímero PPI G1 (0,2564 g) y finalmente el ácido dicarboxílico (DiCOOH-PEG600 (0,9790 g)). La mezcla se colocó en el Speed Mixer durante 3 min a 3500 r.p.m. Tras esto, la mezcla se curó en un horno a 80 °C durante 21 h.

Las permitividades relativas de las redes poliméricas interpenetrantes iónicas obtenidas anteriormente se determinaron mediante espectroscopía de relajación dieléctrica en un analizador de frecuencias de alto rendimiento Novocontrol Alpha-A. Los resultados del mismo se dan en la Tabla 2 a continuación y en la figura 1.

Entrada	Composición	Permitividades relativas (ϵ_r)								
		0,1 Hz	1 Hz	10 Hz	20 Hz	10 ² Hz	10 ³ Hz	10 ⁴ Hz	10 ⁵ Hz	10 ⁶ Hz
1	RT625 + (PPI G1 + DiCOOH-PEG 250 (1:2)) (1:1)	17,8	16,8	15,0	14,5	13,5	12,2	10,7	9,3	8,5
2	RT625 + (PPI G1 + DiCOOH-PEG 600 (1:2)) (1:1)	17,8	17,7	17,6	17,6	17,5	17,5	17,1	14,2	11,4

Ejemplo 3

Se prepararon las siguientes estructuras supramoleculares iónicas de forma análoga a la del procedimiento descrito en el ejemplo 1. No se aplicó calentamiento en este ejemplo.



Las permitividades relativas de las estructuras supramoleculares anteriores se determinaron tal como se ha descrito en el ejemplo 2.

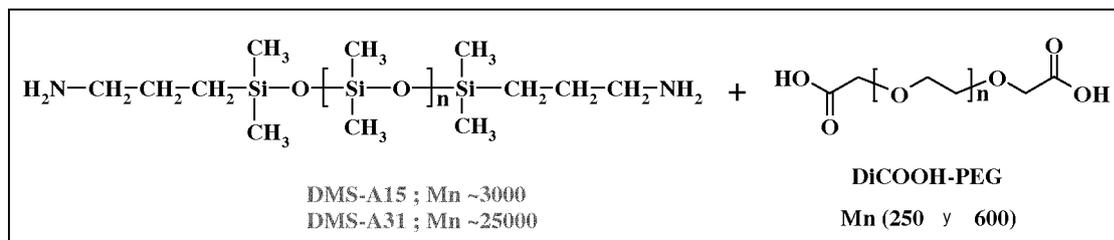
Tabla 3. Permittividades relativas (ϵ') de estructuras supramoleculares iónicas.

Entrada	Composición	Permittividades relativas (ϵ')									
		0,1 Hz	1,02 Hz	1,08·10 ¹ Hz	1,13·10 ² Hz	1,20·10 ³ Hz	1,26·10 ⁴ Hz	1,33·10 ⁵ Hz	10 ⁶ Hz		
1	HMDA + DICOOH-PEG 600 (1:1) + 10 % SiO ₂	2,08·10 ⁶	7,49·10 ⁵	2,43·10 ⁵	3,38·10 ⁴	1,52·10 ³	54,7	23,6	12,20		
2	TAEA + DICOOH-PEG 600 (1:1,5) + 10 % SiO ₂	7,21·10 ⁵	7,16·10 ⁴	4,63·10 ³	81,38	17,16	10,82	7,06	5,09		
3	D400 + DICOOH-PEG 250 (1:1) + 10 % SiO ₂	4,82·10 ⁵	1,13·10 ⁵	7,61·10 ³	1,20·10 ²	17,24	12,12	6,06	3,94		
4	D2000 + DICOOH-PEG 250 (1:1) + 10 % SiO ₂	2,06·10 ⁵	5,05·10 ⁴	2,47·10 ³	59,38	12,25	10,57	8,84	6,86		
5	D400 + DICOOH-PEG 600 (1:1) + 10 % SiO ₂	1,77·10 ⁵	7,29·10 ⁵	1,17·10 ⁵	7,90·10 ³	1,34·10 ²	25,10	55,67	12,63		
6	D2000 + DICOOH-PEG 600 (1:1) + 10 % SiO ₂	4,37·10 ⁵	1,15·10 ⁵	1,10·10 ⁴	2,48·10 ²	15,61	10,86	9,82	8,11		

Ejemplo 4

Preparación de estructuras supramoleculares iónicas que contienen poldimetilsiloxanos terminados en aminopropilo y DiCOOH-PEG.

5 Se prepararon las siguientes estructuras supramoleculares iónicas de forma análoga a la del procedimiento del ejemplo 1. No se aplicó calentamiento en este ejemplo.



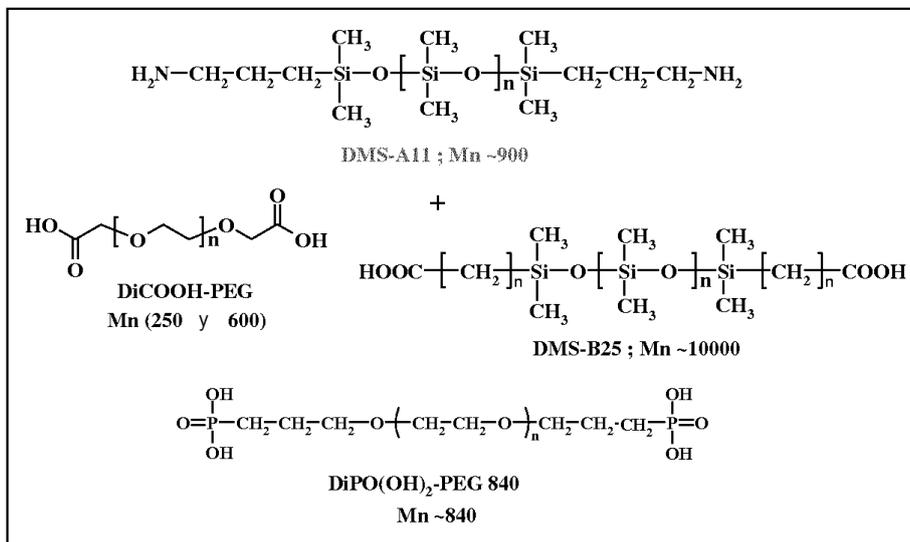
Las permitividades relativas de las estructuras supramoleculares anteriores se determinaron tal como se ha descrito en el ejemplo 2.

Tabla 4. Permittividades relativas (ϵ') de estructuras supramoleculares iónicas

Entrada	Composición	Permittividades relativas (ϵ')									
		0,1 Hz	1,02 Hz	1,08·10 ³	1,13·10 ⁷ Hz	1,20·10 ⁷ Hz	1,26·10 ⁸ Hz	1,33·10 ⁸ Hz	10 ⁶ Hz		
1	DMS-A15 + DiCOOH-PEG 250 (1:1)	5,27·10 ⁷	5,29·10 ⁴	3,03·10 ³	81,4	27,4	22,3	14,4	9,58		
2	DMS-A31 + DiCOOH-PEG 250 (1:1)	3,17	3,12	3,11	3,10	3,10	3,10	3,10	3,09		
3	DMS-A15 + DiCOOH-PEG 600 (1:1)	1,22·10 ⁵	2,47·10 ⁴	1,41·10 ³	34,6	11,0	9,65	6,15	4,77		
4	DMS-A31 + DiCOOH-PEG 600 (1:1)	6,28	3,61	2,87	2,59	2,19	2,17	2,15	2,13		

Ejemplo 5

Se prepararon las siguientes estructuras supramoleculares iónicas de forma análoga a la del procedimiento del ejemplo 1. No se aplicó calentamiento en este ejemplo.



- 5 Las permitividades relativas de las estructuras supramoleculares anteriores se determinaron tal como se ha descrito en el ejemplo 2.

Tabla 5. Permittividades relativas (ϵ') de estructuras supramoleculares iónicas

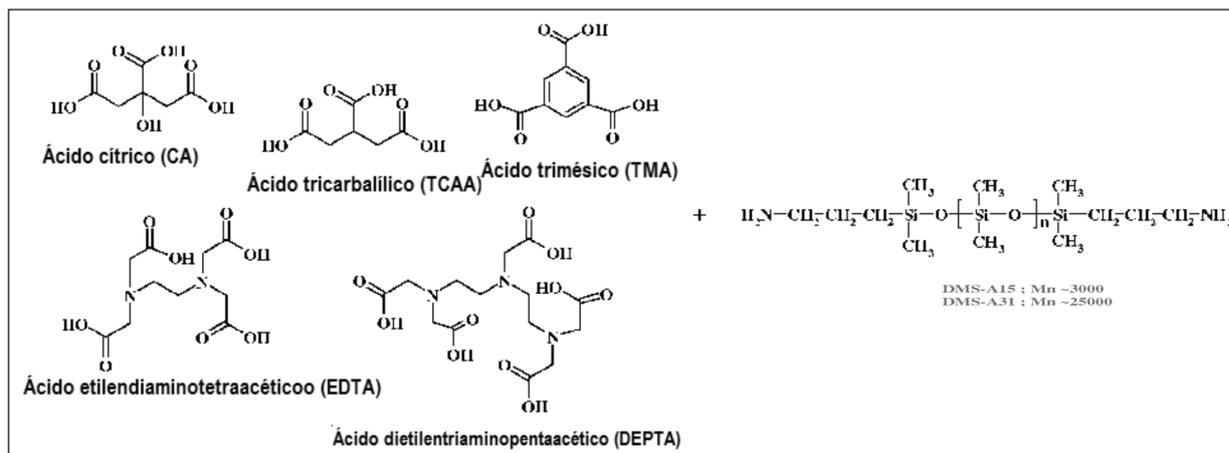
Entrada	Composición	Permittividades relativas (ϵ')									
		0,1 Hz	1,02 Hz	1,08·10 ¹ Hz	1,13·10 ² Hz	1,20·10 ³ Hz	1,26·10 ⁴ Hz	1,33·10 ⁵ Hz	10 ⁶ Hz		
1	DMS-A11 + DiCOOH-PEG 250 (1:1)	2,02·10 ⁶	8,04·10 ⁵	2·10 ⁵	2,32·10 ⁴	7,54·10 ²	29,0	14,5	9,41		
2	DMS-A11 + DiCOOH-PEG 600 (1:1)	1,44·10 ⁶	5·10 ⁵	1,18·10 ⁵	1,16·10 ⁴	2,26·10 ²	21,0	35,0	11,7		
3	DMS-A11 + DiPO(OH) ₂ -PEG 840 (2:1)*	2,05·10 ⁴	3,13·10 ³	3,91·10 ²	28,0	5,62	4,12	3,22	2,78		
4	DMS-A11 + DMS-B25 (1:1)	8,16	4,81	3,78	3,24	3,18	3,16	3,15	3,13		

*Similar a sólido

Ejemplo 6

Estructuras supramoleculares iónicas que contienen ácidos carboxílicos multifuncionales y poldimetilsiloxanos terminados en aminopropilo.

- 5 Se prepararon las siguientes estructuras supramoleculares iónicas de forma análoga a la del procedimiento del ejemplo 1. Las mezclas se sometieron a calentamiento durante 25 min a 100 °C, 25 min a 150 °C y finalmente 30 min a 200 °C ya que los ácidos carboxílicos (CA, TCAA, TMA, EDTA y DETPA) son sólidos a temperatura ambiente y tienen puntos de fusión de moderados a altos.



Las permitividades relativas de las mismas se determinaron tal como se ha descrito en el ejemplo 2.

10

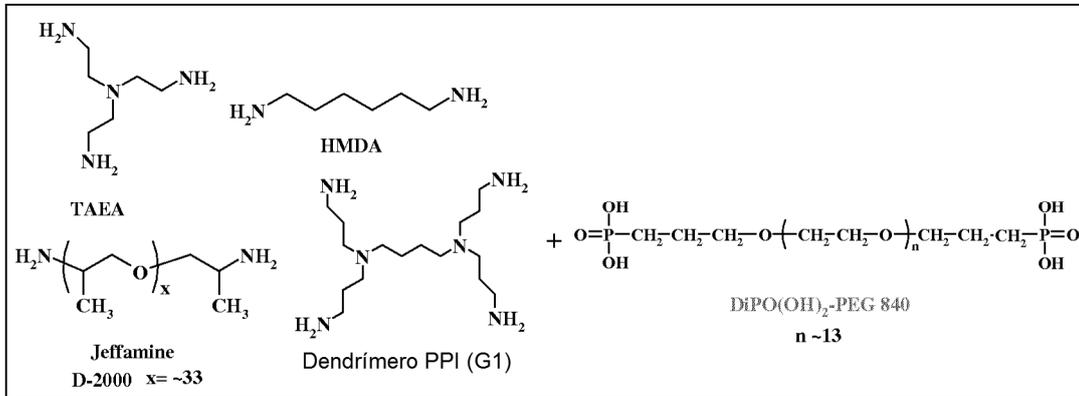
Tabla 6. Permitividades relativas (ϵ') de estructuras supramoleculares iónicas.

Entrada	Composición	Permitividades relativas (ϵ')							
		0,1 Hz	1,02 Hz	1,08·10 ¹ Hz	1,13·10 ² Hz	1,20·10 ³ Hz	1,26·10 ⁴ Hz	1,33·10 ⁵ Hz	10 ⁶ Hz
1	TCAA + DMS- A15 (1:1,5)	5,06·10 ²	24,1	4,36	4,02	3,98	3,88	3,77	3,63
2	TCAA + DMS- A31 (1:1,5)	2,99	2,95	2,91	2,90	2,90	2,89	2,87	2,87
3	CA + DMS- A15 (1:1,5)	13,2	8,64	7,85	5,45	4,16	3,39	2,47	2,27
4	CA + DMS- A31 (1:1,5)	3,51	3,25	2,66	2,41	2,14	2,04	1,72	1,66
5	EDTA + DMS- A15 (1:2)	18,6	6,21	3,75	3,46	3,08	2,72	2,49	2,36
6	EDTA + DMS- A31 (1:2)	2,52	1,82	1,70	1,65	1,59	1,49	1,31	1,29
7	DETPA + DMS-A15 (1:2)	58,6	9,21	4,33	3,46	2,77	2,22	2,07	2,01
8	DETPA + DMS-A31 (1:2)	7,0	2,81	2,31	2,25	2,24	2,23	2,23	2,23

Ejemplo 7

Preparación de estructuras supramoleculares iónicas que contienen ácidos PEG difosfónicos.

Se prepararon las siguientes estructuras supramoleculares iónicas de forma análoga a la del procedimiento del ejemplo 1. No se aplicó calentamiento en este ejemplo.



5

Las permitividades relativas de estas se determinaron tal como se ha descrito en el ejemplo 2.

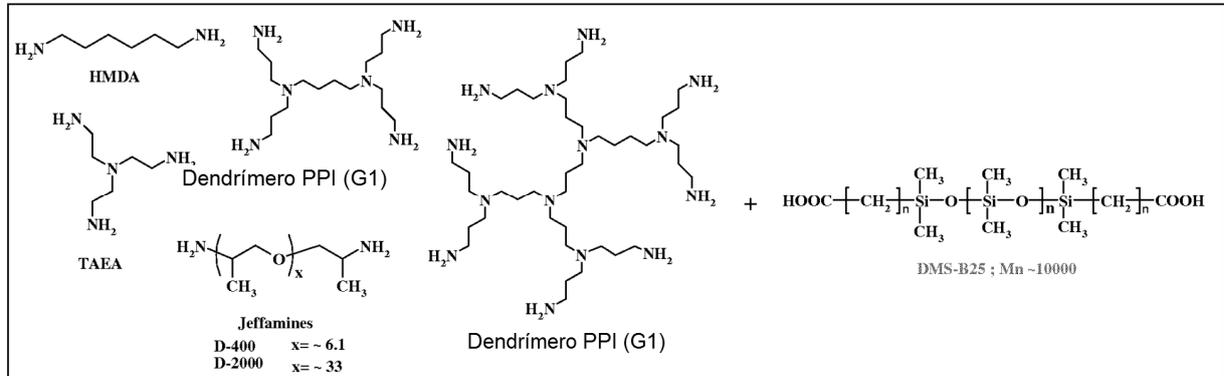
Tabla 7. Permittividades relativas (ϵ') de estructuras supramoleculares iónicas

Entrada	Composición	Permittividades relativas (ϵ')									
		0,20 Hz	2,00 Hz	7,68 Hz	$1,13 \cdot 10^2$ Hz	$1,20 \cdot 10^2$ Hz	$2,34 \cdot 10^3$ Hz	$1,33 \cdot 10^5$ Hz	10^6 Hz		
1	DICOOH-PEG 250	$2,58 \cdot 10^6$	$5,34 \cdot 10^5$	$1,91 \cdot 10^5$	$8,48 \cdot 10^3$	$2,12 \cdot 10^2$	88,4	91,3	29,6		
2	DICOOH-PEG 600	$2,72 \cdot 10^5$	$4,81 \cdot 10^4$	$1,16 \cdot 10^4$	$2,08 \cdot 10^2$	16,3	13,8	11,5	11,1		
3	DIPO(OH) ₄ -PEG 840	$8,45 \cdot 10^5$	$4,19 \cdot 10^7$	$3,39 \cdot 10^7$	$3,24 \cdot 10^6$	$2,36 \cdot 10^6$	$4,71 \cdot 10^5$	$1,29 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^4$		
4	HMDA + DIPO(OH) ₄ -PEG 840 (2:1) "polvo-sólido"	$7,05 \cdot 10^5$	$9 \cdot 10^7$	$3,33 \cdot 10^7$	$2,17 \cdot 10^6$	$1,73 \cdot 10^6$	$3,86 \cdot 10^5$	$2,86 \cdot 10^5$	$1,03 \cdot 10^4$		
5	TAEA + DIPO(OH) ₄ -PEG 840 (1:0,75)	$2,90 \cdot 10^5$	$2,52 \cdot 10^7$	$5,97 \cdot 10^6$	$6,16 \cdot 10^5$	$4,85 \cdot 10^5$	$2,03 \cdot 10^5$	$9,99 \cdot 10^4$	$9,97 \cdot 10^3$		
6	PPI G + DIPO(OH) ₄ -PEG 840 (1:1) "polvo-sólido"	$2,25 \cdot 10^9$	$1,60 \cdot 10^7$	$1,81 \cdot 10^7$	$1,36 \cdot 10^6$	$9,39 \cdot 10^5$	$3,73 \cdot 10^5$	$1,92 \cdot 10^5$	$1,04 \cdot 10^4$		
7	D2000 + DIPO(OH) ₄ -PEG 840 (1:1)	$3,18 \cdot 10^3$	$7,65 \cdot 10^2$	$1,29 \cdot 10^2$	20,1	5,13	3,55	3,31	3,06		

EJEMPLO 8

Preparación de estructuras supramoleculares iónicas con siliconas funcionalizadas con carboxilato

Se prepararon las siguientes estructuras supramoleculares iónicas de forma análoga a la del procedimiento del ejemplo 1. No se aplicó calentamiento en este ejemplo.



5

Las permitividades relativas se determinaron tal como se ha descrito en el ejemplo 2 y fueron las que se muestran a continuación.

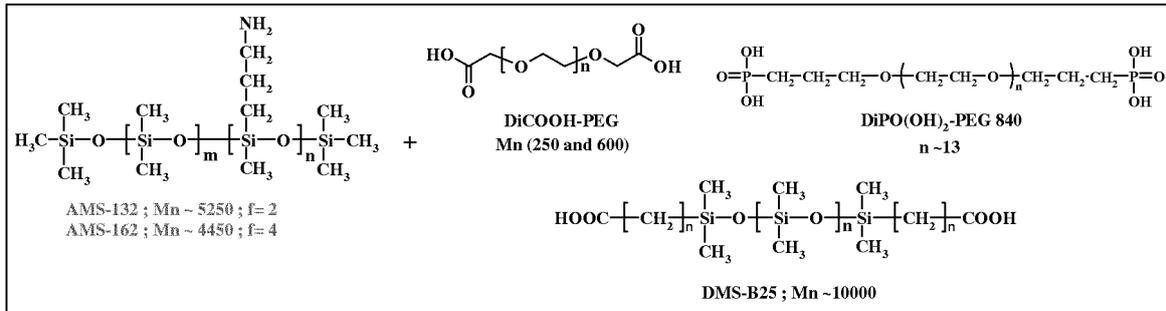
Tabla 8. Permittividades relativas (ϵ') de estructuras supramoleculares iónicas

Entrada	Composición	Permittividades relativas (ϵ')										
		0,10 Hz	0,20 Hz	1,02 Hz	2,00 Hz	7,68 Hz	10,80 Hz	$1,13 \cdot 10^2$ Hz	$1,20 \cdot 10^3$ Hz	$2,34 \cdot 10^3$ Hz	$1,33 \cdot 10^5$ Hz	10^6 Hz
1	HMDA + DMS-B25 (1:1)	$1,24 \cdot 10^9$	$2,44 \cdot 10^7$	$2,14 \cdot 10^7$	$2,98 \cdot 10^7$	$1,18 \cdot 10^7$	$6,67 \cdot 10^6$	$1,15 \cdot 10^6$	$8,95 \cdot 10^5$	$4,17 \cdot 10^5$	$1,06 \cdot 10^5$	$1,02 \cdot 10^4$
2	TAEA + DMS-B25 (1:1,5)	$3,05 \cdot 10^8$	$5,30 \cdot 10^6$	$3,12 \cdot 10^7$	$2,24 \cdot 10^7$	$2,54 \cdot 10^7$	$1,02 \cdot 10^7$	$1,45 \cdot 10^6$	$1,31 \cdot 10^6$	$5,53 \cdot 10^5$	$1,32 \cdot 10^5$	$1,03 \cdot 10^4$
3	PPI G1 + DMS-B25 (1:2)	$6,17 \cdot 10^8$	$4,40 \cdot 10^6$	$2,73 \cdot 10^7$	$1,91 \cdot 10^7$	$1,25 \cdot 10^7$	$5,30 \cdot 10^6$	$1,43 \cdot 10^6$	$1,25 \cdot 10^6$	$7,57 \cdot 10^5$	$1,50 \cdot 10^5$	$1,03 \cdot 10^4$
4	PPI G2 + DMS-B25 (1:4)	$8,41 \cdot 10^8$	$4,89 \cdot 10^6$	-	$2,15 \cdot 10^7$	$1,16 \cdot 10^7$	$3,81 \cdot 10^6$	$1,51 \cdot 10^6$	$1,05 \cdot 10^6$	$5,02 \cdot 10^5$	$1,30 \cdot 10^5$	$1,03 \cdot 10^4$
5	D400 + DMS-B25 (1:1)	$1,73 \cdot 10^8$	$1,12 \cdot 10^6$	$1,55 \cdot 10^7$	$9,47 \cdot 10^6$	$5,18 \cdot 10^6$	$8,33 \cdot 10^5$	$4,89 \cdot 10^5$	$3,84 \cdot 10^5$	$2,02 \cdot 10^5$	$5,77 \cdot 10^4$	$9,84 \cdot 10^3$
6	D2000 + DMS-B25 (1:1)	4,43	4,24	4,06	4,04	4,00	3,99	3,78	2,53	2,32	2,12	2,09

Ejemplo 9

Preparación de estructuras supramoleculares iónicas de copolímeros aminopropilmetilsiloxano-dimetilsiloxano y diferentes compuestos dicarboxilato o difosfónicos.

5 Se prepararon las siguientes estructuras supramoleculares iónicas de forma análoga a la del procedimiento del ejemplo 1. No se aplicó calentamiento en este ejemplo.



Las permitividades relativas de las mismas se determinaron tal como se ha descrito en el ejemplo 2 y se dan en la tabla 9 que sigue a continuación.

Tabla 9. Permittividades relativas (ϵ') de estructuras supramoleculares iónicas

Entrada	Composición	Permittividades relativas (ϵ')										
		0,10 Hz	0,20 Hz	1,02 Hz	2,00 Hz	7,68 Hz	10,80 Hz	1,13·10 ² Hz	1,20·10 ³ Hz	2,34·10 ³ Hz	1,33·10 ⁵ Hz	10 ⁶ Hz
1	AMS-132 + DiCOOH-PEG 250 (1:1)	1,31·10 ⁹	4,24·10 ⁸	8,97·10 ⁷	1,34·10 ⁸	5,42·10 ⁷	4,06·10 ⁷	1,28·10 ⁷	1,09·10 ⁷	8,65·10 ⁵	1,37·10 ⁵	1,01·10 ⁴
2	AMS-132 + DiCOOH-PEG 600 (1:1)	4,88·10 ⁹	1,32·10 ⁸	1,24·10 ⁸	8,67·10 ⁷	5,01·10 ⁷	2,76·10 ⁷	8,22·10 ⁶	6,62·10 ⁶	4,64·10 ⁶	1,13·10 ⁵	1,00·10 ⁴
3	AMS-132 + DiPO(OH) ₄ -PEG 840 (2:1)	9,51·10 ⁹	3,09·10 ⁹	4,18·10 ⁶	1,16·10 ⁸	8,99·10 ⁷	1,23·10 ⁶	7,16·10 ⁶	6,55·10 ⁶	3,39·10 ⁶	1,31·10 ⁵	1,01·10 ⁴
4	AMS-132 + DMS-B25 (1:1)	7,31·10 ⁹	3,42·10 ⁹	3,65·10 ⁸	2,11·10 ⁷	5,86·10 ⁷	3,26·10 ⁶	8,22·10 ⁶	6,83·10 ⁶	3,93·10 ⁶	1,76·10 ⁵	1,03·10 ⁴
5	AMS-162 + DiCOOH-PEG 250 (1:2)	5,83·10 ⁹	1,66·10 ⁸	4,05·10 ⁷	1,17·10 ⁸	9,72·10 ⁷	4,82·10 ⁷	7,41·10 ⁶	6,98·10 ⁶	3,90·10 ⁶	2,14·10 ⁵	1,03·10 ⁴
6	AMS-162 + DiCOOH-PEG 600 (1:2)	5,13·10 ⁹	1,41·10 ⁹	5,86·10 ⁷	1,00·10 ⁷	2,47·10 ⁷	7,25·10 ⁶	2,59·10 ⁶	2,46·10 ⁶	1,21·10 ⁶	1,68·10 ⁵	1,03·10 ⁴
7	AMS-162 + DiPO(OH) ₄ -PEG 840 (1:1)	4,97·10 ⁹	3,70·10 ⁸	3,94·10 ⁷	1,12·10 ⁷	2,03·10 ⁷	4,56·10 ⁶	2,81·10 ⁶	2,05·10 ⁶	8,68·10 ⁵	1,75·10 ⁵	1,04·10 ⁴
8	AMS-162 + DMS-B25 (1:2)	4,36·10 ⁹	1,07·10 ⁹	1,34·10 ⁸	3,93·10 ⁷	9,42·10 ⁷	3,38·10 ⁷	6,00·10 ⁶	6,00·10 ⁶	2,52·10 ⁶	2,46·10 ⁵	1,04·10 ⁴

Ejemplo 10

Preparación de estructuras supramoleculares no iónicas

5 Se prepararon las siguientes estructuras supramoleculares no iónicas de forma análoga a la del procedimiento del ejemplo 1, aunque con uno de los componentes en exceso (relación no estequiométrica). Las permitividades relativas de las mismas se dan en la tabla que sigue, entradas 2 y 3, en comparación con la estructura supramolecular iónica correspondiente, entrada 1, tomada de la entrada 7 de la tabla 1. No se aplicó calentamiento en este ejemplo.

Tabla 10. Permittividades relativas (ϵ') de estructuras supramoleculares iónicas

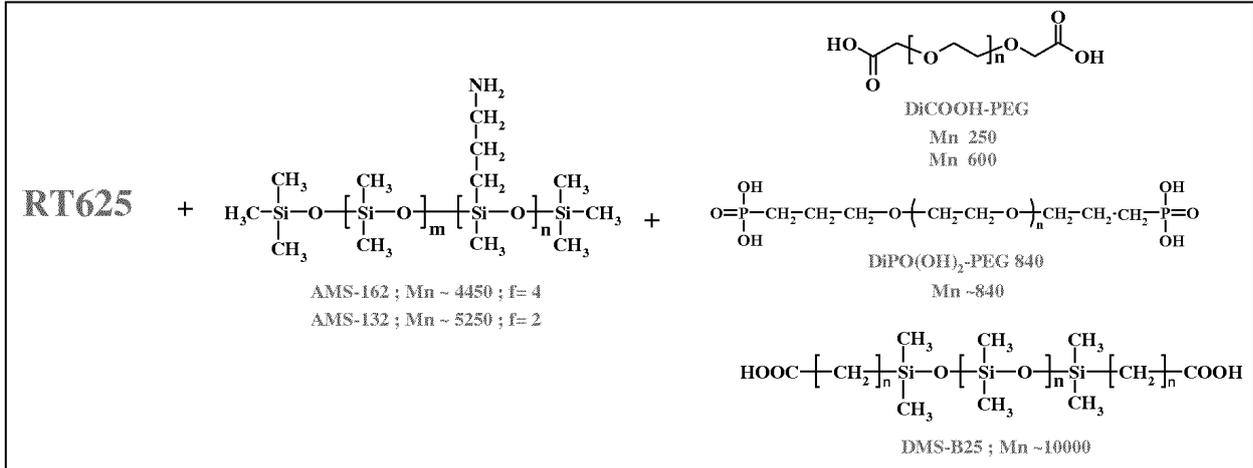
Entrada	Composición	Permittividades relativas (ϵ')									
		0,1 Hz	1,02 Hz	1,08·10 ¹ Hz	1,13·10 ² Hz	1,20·10 ³ Hz	1,26·10 ⁴ Hz	1,33·10 ⁵ Hz	10 ⁶ Hz		
1	PPI G1 + DiCOOH-PEG 600 (1:2)	1,3·10 ⁰	3,8·10 ⁵	6,3·10 ⁴	4,7·10 ³	1,6·10 ²	47	69	14,3		
2	PPI G1 + DiCOOH-PEG 600 (1:3)	79,2	21,2	7,29	5,33	5,06	4,97	4,42	3,74		
3	PPI G1 + DiCOOH-PEG 600 (1:4)	6,21·10 ²	1,39·10 ²	30,5	8,63	5,48	5,17	4,70	3,98		

Ejemplo 11

Preparación de redes interpenetrantes iónicas

Se prepararon las siguientes redes interpenetrantes iónicas de forma análoga a la del procedimiento descrito en el ejemplo 2 en el que, sin embargo, el tiempo de curado fue de 1 día a 80 °C y aproximadamente 6 horas a 110 °C. El espesor de las muestras era de aproximadamente 0,8-1,6 mm.

5



Las permitividades relativas de las mismas se determinaron tal como se ha descrito en el ejemplo 2 y se dan en la tabla que sigue a continuación.

Tabla 11. Permitividades relativas (ϵ') de estructuras supramoleculares iónicas.

Entrada	Composición	Permitividades relativas (ϵ')							
		0,1 Hz	1,02 Hz	$1,08 \cdot 10^1$ Hz	$1,13 \cdot 10^2$ Hz	$1,20 \cdot 10^3$ Hz	$1,26 \cdot 10^4$ Hz	$1,33 \cdot 10^5$ Hz	10^6 Hz
1	RT625 + (AMS- 162 + DiCOOH- PEG 250 (1:2)) (1:1)	12,1	11,0	7,4	5,5	4,6	4,0	3,6	3,4
2	RT625 + (AMS- 162 + DiCOOH- PEG 600 (1:2)) (1:1)	15,0	13,0	9,2	7,4	6,0	4,7	4,0	3,9
3	RT625 + (AMS- 162 + DiCOOH- PEG 600 (1:2)) (1:1) + 10 % SiO ₂	176,0	94,1	69,2	31,0	13,8	7,6	5,1	4,4
4	RT625 + (AMS- 162 + DiPO(OH) ₂ -PEG 840 (1:1)) (1:1)	67,0	57,3	33,4	14,0	6,7	5,6	5,0	4,4
5	RT625 + (AMS- 162 + DMS-B25 (1:2)) (1:1)	3,5	3,1	3,0	3,0	3,0	3,0	2,9	2,9
6	RT625 + (AMS- 132 + DiCOOH- PEG 600 (1:1)) (1:1)	7,6	5,2	4,5	4,3	4,2	3,9	3,7	3,6

(continuación)

Entrada	Composición	Permitividades relativas (ϵ')							
		0,1 Hz	1,02 Hz	$1,08 \cdot 10^1$ Hz	$1,13 \cdot 10^2$ Hz	$1,20 \cdot 10^3$ Hz	$1,26 \cdot 10^4$ Hz	$1,33 \cdot 10^5$ Hz	10^6 Hz
7	RT625 + (AMS- 132 + DMS-B25 (1:1)) (1:1)	2,9	2,8	2,7	2,7	2,6	2,6	2,6	2,6

Ejemplo 12

- 5 Se prepararon las siguientes redes interpenetrantes iónicas de forma análoga a la del procedimiento descrito en el ejemplo 2 en el que, sin embargo, el tiempo de curado fue de 1 día a 80 °C y 3 horas a 110 °C. El espesor de las muestras era de aproximadamente 0,9-1,8 mm. Las permitividades relativas de las mismas se determinaron tal como se ha descrito en el ejemplo 2 y se dan en la tabla que sigue a continuación.

Tabla 12. Permittividades relativas (ϵ') de estructuras supramoleculares iónicas

Entrada	Composición	Permittividades relativas (ϵ')									
		0,1 Hz	1,02 Hz	1,08·10 ¹ Hz	1,13·10 ² Hz	1,20·10 ³ Hz	1,26·10 ⁴ Hz	1,33·10 ⁵ Hz	10 ⁶ Hz		
1	RT625 + (TAEA + DiCOOH-PEG 250 (1:1,5)) (1:1)	12,4	8,6	6,2	5,6	5,3	5,1	4,8	4,6		
2	RT625 + (TAEA + DiCOOH-PEG 600 (1:1,5)) (1:1)	69,4	23,7	18,6	16,6	14,2	13,0	10,2	7,8		
3	RT625 + (PPI G2 + DiCOOH-PEG 250 (1:4)) (1:1)	84,6	47,9	30,9	22,5	17,8	12,9	8,6	6,6		
4	RT625 + (PPI G2 + DiCOOH-PEG 600 (1:4)) (1:1)	4,3·10 ³	720	143	38,7	18,7	11,2	7,0	5,5		
5	RT625 + (PPI G1 + DiPO(OH) ₂ -PEG 840 (1:1)) (1:1)	1,4·10 ⁴	1,4·10 ³	196	82,3	39,5	20,1	10,7	7,2		
6	RT625 + (PPI G2 + DiPO(OH) ₂ -PEG 840 (1:2)) (1:1)	7,2·10 ⁴	5,7·10 ³	468	157	72,0	30,7	14,6	9,5		

REIVINDICACIONES

1. Una red polimérica interpenetrante iónica que comprende:

- i) Al menos un elastómero seleccionado entre el grupo que consiste en caucho de silicona, caucho de fluorosilicona, caucho de poli(met)acrilato, caucho de cloropreno, caucho de polibutadieno, caucho de poli(óxido de etileno), caucho de poli(óxido de propileno), caucho de poliuretano y mezclas de los mismos; y
- ii) Una estructura supramolecular iónica que comprende el producto de reacción de al menos dos compuestos químicos, en la que cada uno de dichos compuestos tiene al menos dos grupos funcionales y en la que dichos compuestos son capaces de experimentar reacciones ácido-base de Lewis.

2. La red polimérica interpenetrante iónica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el elastómero es un caucho de silicona seleccionado entre el grupo que consiste en polisiloxanos, preferentemente un polialquilsiloxano, preferentemente poldimetilsiloxano (PDMS).

3. La red polimérica interpenetrante iónica de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la estructura supramolecular iónica comprende el producto de reacción de al menos dos compuestos químicos, de los cuales al menos uno de dichos compuestos comprende una cadena principal seleccionada entre el grupo que consiste en poli(etilenglicol), poli(propilenglicol), polisiloxano, polialquilsiloxano, poliuretano y mezclas de los mismos.

4. La red polimérica interpenetrante iónica de acuerdo con la reivindicación 3, en la que la cadena principal se selecciona entre el grupo que consiste en poli(etilenglicol), poli(propilenglicol), poldimetilsiloxano y mezclas de los mismos.

5. La red polimérica interpenetrante iónica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que uno de dichos compuestos químicos comprende al menos dos grupos funcionales amino y se selecciona entre el grupo que consiste en $\text{NH}_2\text{-R}^1\text{-NH}_2$, en el que R^1 se selecciona entre el grupo que consiste en alquilo C_{1-24} y alquenilo C_{2-24} lineal o ramificado y alquilo C_{3-24} y alquenilo C_{3-24} cíclico, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, amino, nitro, hidroxilo y CF_3 ; di- o triamino-alquil(C_{1-24})amina, en la que el resto alquilo de la misma es alquilo C_{1-24} lineal o ramificado o alquilo C_{3-24} cíclico, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, amino, nitro, hidroxilo y CF_3 ; di- o triamino-alquenil(C_{2-24})amina, en la que el resto alquenilo de la misma es alquenilo C_{2-24} lineal o ramificado o alquenilo C_{3-24} cíclico, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, amino, nitro, hidroxilo y CF_3 ; compuestos aromáticos o heteroaromáticos di-, tri- o tetra-amino-sustituidos, compuestos que están opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, amino, nitro, hidroxilo y CF_3 ; dendrímeros de poli(etilenimina); dendrímeros de poli(propilenimina); poli(etilenglicol) diamina; poli(propilenglicol) diamina; poli(etilenglicol)/poli(propilenglicol) diamina; poli(etilenglicol) triamina; poli(propilenglicol) triamina; poli(etilenglicol)/poli(propilenglicol) triamina; y polialquilsiloxano terminado en amino-alquilo(C_{1-6}).

6. La red polimérica interpenetrante iónica de acuerdo con la reivindicación 5, en la que dicho compuesto químico que comprende al menos dos grupos funcionales amino se selecciona entre el grupo que consiste en 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, hexametildiamina (HMDA), 1,10-decanodiamina, 2,4,6-triaminopirimidina (TAP), (tris-2-aminoetil) amina (TAEA), 3,3'-diaminobencidina (DAB), dendrímero de poli(propilenimina) (G1), dendrímero de poli(propilenimina) (G2), dendrímero de poli(propilenimina) (G3), poli(propilenglicol) diamina, poli(etilenglicol) diamina, poli(etilenglicol)/poli(propilenglicol) diamina, poli(propilenglicol) triamina, poli(etilenglicol) triamina, poli(etilenglicol)/poli(propilenglicol) triamina, poldimetilsiloxano terminado en aminopropilo (ATDMS), y copolímeros de aminoalquilmetilsiloxano y dimetilsiloxano, tales como copolímeros de aminopropilmetilsiloxano y dimetilsiloxano.

7. La red polimérica interpenetrante iónica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que uno de dichos compuestos químicos comprende al menos dos grupos funcionales ácido carboxílico, sulfónico o fosfónico, y se selecciona entre el grupo que consiste en compuestos alifáticos, aromáticos o heteroaromáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, sustituidos con ácido di-, tri- o tetracarboxílico, o ácido di-, tri- o tetrasulfónico o ácido di-, tri- o tetrafosfónico, opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, amino, nitro, hidroxilo y CF_3 ; ácido alquildiaminotetracarboxílico; ácido dialquiltriaminopentacarboxílico, poli(etilenglicol) biscarboximetil éter, poli(propilenglicol) biscarboximetil éter, poli(etilenglicol) funcionalizado con α,ω -disulfonato y poli(propilenglicol) funcionalizado con α,ω -disulfonato.

8. La red polimérica interpenetrante iónica de acuerdo con la reivindicación 7, en la que dicho compuesto químico que comprende al menos dos grupos funcionales carboxílico, sulfónico o fosfónico se selecciona entre el grupo que consiste en ácido cítrico (CA), ácido tricarbálico (TCAA), ácido trimésico (TMA), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido dietilentríaminopentaacético (DETPA), poli(etilenglicol) biscarboximetil éter, poli(propilenglicol) biscarboximetil éter, poli(etilenglicol) funcionalizado con α,ω -disulfonato, poli(propilenglicol) funcionalizado con α,ω -disulfonato y dimetilsiloxano funcionalizado con α,ω -dicarboxilato.

9. La red polimérica interpenetrante iónica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente uno o más aditivos, preferentemente en la que dicho aditivo se selecciona entre el grupo

que consiste en partículas de SiO_2 , TiO_2 , BaTiO_3 , $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, preferentemente de SiO_2 .

- 5 10. La red polimérica interpenetrante iónica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una permitividad dieléctrica relativa ϵ_r a 0,1 Hz de al menos 1×10^1 , preferentemente de al menos 1×10^2 , preferentemente de al menos 1×10^3 , preferentemente de al menos 1×10^4 , preferentemente de al menos 1×10^5 , preferentemente de al menos 1×10^6 .
11. Un procedimiento de preparación de una red polimérica interpenetrante iónica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende las etapas de:
- 10 i) mezclar dichos al menos dos compuestos químicos, opcionalmente mediante la aportación de calor, para obtener dicha estructura supramolecular iónica; y
ii) mezclar la estructura supramolecular iónica obtenida en la etapa i), opcionalmente mediante la aportación de calor, con al menos un elastómero.
12. Un procedimiento de preparación de la red polimérica interpenetrante iónica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 que comprende la etapa de mezcla de dichos al menos dos compuestos químicos con al menos un elastómero, opcionalmente mediante la aportación de calor.
- 15 13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, en el que dichos al menos dos compuestos químicos se usan en cantidades estequiométricas de dichos al menos dos compuestos químicos.
- 20 14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que la preparación de la red polimérica interpenetrante iónica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 se efectúa mezclando cantidades de dicha estructura supramolecular iónica y de dicho al menos un elastómero en el intervalo de 1:9 a 2:1 en peso, tal como en el intervalo de 1:4 a 1:3, preferentemente de aproximadamente 1:1 en peso.
15. Un uso de la red polimérica interpenetrante iónica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 como polímero electroactivo dieléctrico (DEAP).

Fig. 1

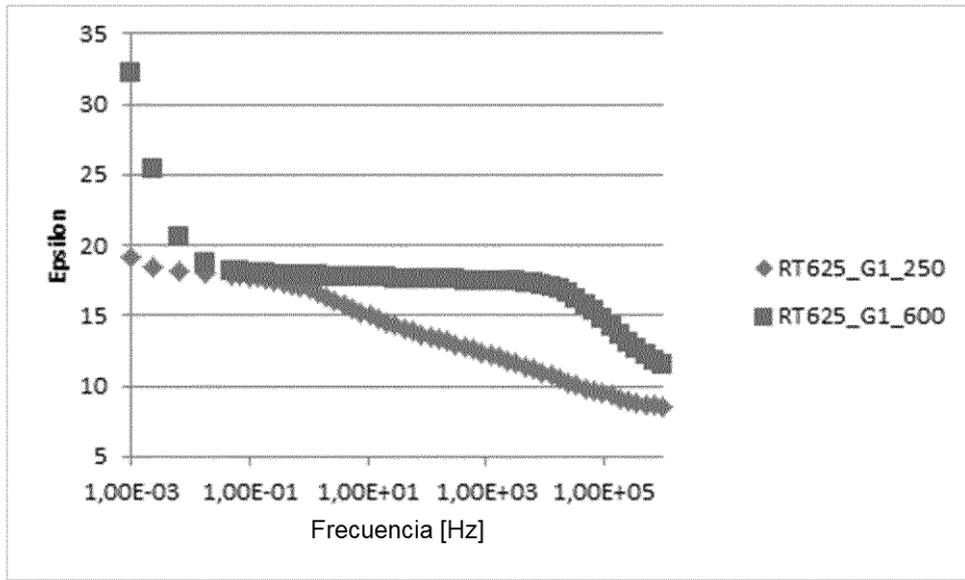


Fig. 2

