

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 313**

21 Número de solicitud: 201631147

51 Int. Cl.:

C08G 73/02 (2006.01)

C08F 265/04 (2006.01)

C08F 271/02 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

02.09.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

02.03.2018

Fecha de concesión:

30.08.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

06.09.2018

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE BURGOS (100.0%)
C/ Hospital del Rey
09001 Burgos (Burgos) ES

72 Inventor/es:

VALLEJOS CALZADA, Saúl;
GARCÍA GARCÍA, Félix Clemente;
SERNA ARENAS, Felipe;
CÁMARA NEBREDÁ, José María;
REPRESA PÉREZ, César;
BERTOLÍN BURILLO, Juan Carlos;
GARCÍA PÉREZ, José Miguel;
PASCUAL PORTAL, Blanca Sol y
TRIGO LÓPEZ, Miriam

54 Título: **Polímeros conductores basados en secuencias de polianilina y procedimiento para su obtención**

57 Resumen:

La invención se refiere a materiales poliméricos conductores eléctricos sólidos preparados mediante crecimiento de cadenas laterales de polianilina a partir de polímeros no conductores con grupos laterales aminofenilo en su estructura, preferentemente en forma de películas o recubrimientos, así como al procedimiento para su obtención y a su uso en la elaboración de sensores con resistivos o conductivos para sustancias de interés, tanto en fase gas como en disolución, o para su uso en sistemas eléctricos y electrónicos.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

ES 2 657 313 B1

**POLÍMEROS CONDUCTORES BASADOS EN SECUENCIAS DE POLIANILINA Y
PROCEDIMIENTO PARA SU OBTENCIÓN**

DESCRIPCIÓN

5

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a polímeros conductores basados en secuencias de polianilina y, por tanto, se engloba en el campo de los materiales conductores y semiconductores, así como al procedimiento de obtención de dichos polímeros conductores.

Más concretamente, la invención proporciona materiales poliméricos conductores y semiconductores eléctricos preparados mediante crecimiento de cadenas laterales de polianilina a partir de polímeros no conductores con grupos laterales aminofenilo en su estructura, en forma de películas o recubrimientos.

Estas películas o recubrimientos con secuencias laterales de polianilina (PAni) son conductores y pueden ser utilizados en distintas tecnologías, por ejemplo en la elaboración de sensores resistivos o conductivos para sustancias de interés, tanto en fase gas como en disolución, o para su uso en sistemas eléctricos y electrónicos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los polímeros orgánicos, debido a la naturaleza covalente de sus enlaces, se han considerado tradicionalmente como materiales aislantes, tanto térmicos como eléctricos. Así, son conocidos polímeros comerciales dieléctricos, con valores de resistividad de entre 10^{12} y 10^{20} ohm·cm.

Sin embargo, en la década de 1970 (H. Shirakawa, E. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1977, 578) se produjo un avance significativo en la ciencia de los materiales mediante el descubrimiento de lo que hoy se denominan polímeros conductores, conductores orgánicos poliméricos o metales sintéticos, que presentan valores de conductividad que están en el rango de los semiconductores inorgánicos (10^2 - 10^{-5} S/m).

35

Entre los polímeros considerados conductores se encuentra la polianilina (PAni). La PAni es realmente un polímero semiconductor que tiene diferente estructura química en función del pH del medio y del estado de oxidación de sus unidades repetitivas, siendo la emeraldina protonada la única de las formas que presenta conductividad (S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. L. Lee, Prog. Polym. Sci., 2009, 34, 783).

La polimerización de la anilina se puede llevar a cabo química o electroquímicamente, al igual que ocurre en la mayoría de los metales sintéticos, siendo el primer método el descrito en esta especificación para el crecimiento de secuencias de PAni en la estructura lateral de un polímero no conductor.

Estudios previos muestran el potencial de materiales con secuencias de PAni transformados en forma de películas y recubrimientos, basándose estos materiales en dispersiones de PAni. Así, Dou y col. se refieren a hidrogeles de PAni jerárquicamente estructurada. Estos hidrogeles presentan buenas propiedades conductoras que los hacen adecuados para aplicaciones tales como almacenamiento de energía e impresión multicapa 3D, pero tienen la desventaja de que, al ser hidrogeles preparados con gelantes de baja masa molecular, carecen de unas buenas propiedades mecánicas (P. Dou, Z. Liu, Z. Cao, J. Zheng, C. Wang, X. Xu, J. Mater. Sci., 2016, 51, 4274).

Por otra parte, la patente US6932921, "Electrically conductive polymer films" se refiere a la síntesis de películas conductoras a base de dispersiones de fluoropolímeros y sistemas lineales con electrones π conjugados, tales como la PAni. En este documento se emplea una dispersión de PAni, es decir, una mezcla donde no existe unión química entre la matriz fluorada y la PAni.

En la misma línea M. Fabrizio y col. (M. Fabrizio, F. Furlanetto, G. Mengoli, M. M. Musiani, F. Paolucci, J. Electroanal. Chem. 1992, 323, 197) describen la preparación de películas basadas en PAni. Se describen tres procedimientos: PAni dispersa en Nafion® (los monómeros de anilina se difunden en el Nafion® y después son oxidados para formar la PAni dispersa), disolución-suspensión sobre celulosa y posterior evaporación (casting), y casting para dar lugar a membranas de PAni.

Una de las desventajas principales de estos materiales poliméricos conductores conocidos es que, debido a la naturaleza de las dispersiones de PAni empleadas, que se basan en hidrogeles que tienen el material conductor disperso en su matriz, se pueden producir

migraciones y agregaciones de las secuencias de PANi dispersas en la película polimérica, provocando una falta de homogeneidad en cuanto a la distribución de las cadenas conductoras. Esto provoca igualmente que las películas y recubrimientos obtenidos no tengan las propiedades mecánicas deseadas para este tipo de materiales, por ejemplo su

5 módulo elástico o la máxima tensión hasta rotura.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención queda establecida y caracterizada en las reivindicaciones

10 independientes, mientras que las reivindicaciones dependientes describen otras características de la misma.

Un objetivo de la presente invención era solucionar los problemas de los materiales poliméricos conductores conocidos del estado de la técnica, proporcionando materiales

15 poliméricos conductores que presentaran las ventajas citadas anteriormente y que, a la vez, se conformaran en forma de película sólida y manejable, con buenas propiedades mecánicas. Igualmente, los materiales poliméricos conductores de la invención evitan la migración y agregación de las cadenas de PANi, ya que éstas cadenas de PANi están ancladas químicamente a la cadena principal polimérica de los materiales, lo que evita su

20 migración y la agregación, y a su vez lleva a una dispersión homogénea de las secuencias conductoras en todo el material.

Por tanto, en un aspecto, la presente invención proporciona polímeros conductores cuya estructura consiste en cadenas no conductoras sobre las que se encuentran anclados

25 químicamente grupos laterales conductores, específicamente secuencias de polianilina (PANi). La estructura de la cadena principal contiene grupos laterales aminofenilo de forma que, tras la transformación del material, se lleva a cabo el crecimiento de las secuencias de polímero conductor. Preferentemente la cadena principal se elige de manera que el material transformado sea una película o recubrimiento y que posea una naturaleza flexible.

30 Así, los polímeros no conductores se transforman en conductores por crecimiento de cadenas laterales de polianilina, siendo las secuencias de polianilina conductoras, como se conoce en el estado de la técnica. El crecimiento de las cadenas laterales se produce en un polímero cuya cadena principal contiene grupos laterales aminofenilo libres, donde el grupo

35 amino es una amina primaria a partir de la que hace crecer una secuencia conductora de PANi al ponerse en contacto con anilina en medio ácido en presencia de un oxidante.

En este contexto, los conceptos polímero y polimerización se entienden en el sentido más amplio abarcando, por tanto, homopolímeros y copolímeros, homopolimerización y copolimerización, respectivamente.

5

En la presente invención, como polímero cuya cadena principal contiene grupos laterales aminofenilo libres se pueden emplear, en general, comonómeros sencillos de tipo vinílico con una cantidad pequeña de un monómero vinílico con grupos aminofenilo. La polimerización de estos monómeros permite obtener polímeros en forma de películas y recubrimientos, proporcionando materiales poliméricos con buenas propiedades mecánicas.

En una realización, el polímero no conductor está conformado por comonómeros sencillos de tipo vinílico entre los que se encuentra al menos un monómero con aminos aromáticas. La polimerización de estos monómeros permite obtener polímeros en forma películas o recubrimientos con buenas propiedades mecánicas, donde los grupos aminofenilo actúan como puntos de iniciación o anclaje sobre los que se polimeriza lateralmente anilina para dar lugar a las secuencias laterales de PAni.

Preferentemente, los monómeros vinílicos utilizados para la obtención del material no conductor sobre el que se lleva a cabo la polimerización de anilina para dar lugar a las secuencias laterales de PAni se seleccionan de entre N-vinilpirrolidona (VP), acrilato de 2-hidroxietilo (A2HE), metacrilato de metilo (MMA), acrilato de butilo (AB), metacrilato de 2-hidroxietilo (M2HE) y estireno (S).

Preferentemente, se incorpora a la formulación un monómero multifuncional que dé lugar a la reticulación del material, por ejemplo dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA).

Respecto al monómero o monómeros que han de aportar al polímero no conductor los puntos de iniciación de las secuencias laterales de PAni preferentemente son N-(4-aminofenil)acrilamida, N-(3-aminofenil)acrilamida, N-(2-aminofenil)acrilamida, N-(4-aminofenil)metacrilamida, N-(3-aminofenil)metacrilamida y N-(2-aminofenil)metacrilamida, en particular N-(4-aminofenil)acrilamida, N-(4-aminofenil)metacrilamida.

La polimerización de este tipo de monómeros para dar lugar al material no conductor y su tratamiento posterior con anilina en condiciones de polimerización por acoplamiento

oxidativo proporciona materiales poliméricos en forma de películas y recubrimientos con propiedades en relación con la conductividad eléctrica.

Una característica importante de la invención está en la selección del material no conductor, de forma que las películas y recubrimientos obtenidos sean flexibles y con buenas propiedades mecánicas y que no se vean sustancialmente alteradas con la subsiguiente polimerización lateral de anilina para dar lugar a secuencias laterales de polianilina. Así, los materiales conductores que se obtienen se pueden diseñar mediante la selección de los monómeros que conforman la estructura inicial no conductora de forma que posean características especiales, tales como flexibilidad, rigidez, resistencia química, resistencia térmica, hidrofilia, hidrofobia, por nombrar alguna propiedad relevante en el campo de las aplicaciones de los materiales poliméricos, donde la conductividad puede jugar un papel especial en aplicaciones innovadoras.

A este respecto, y en un segundo aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de obtención de los polímeros conductores anteriormente citados, basados en secuencias de polianilina, donde los polímeros no conductores se transforman según el procedimiento de la invención en conductores por crecimiento de cadenas laterales de polianilina. El crecimiento de las cadenas laterales se produce en un polímero cuya cadena principal contiene grupos laterales aminofenilo libres, donde el grupo amino es una amina primaria a partir de la que se hace crecer una secuencia conductora de PANi al ponerse en contacto con anilina en medio ácido en presencia de un oxidante. La polimerización de la anilina se inicia en los grupos aminofenilo presentes en la estructura polimérica no conductora, lo que da lugar a secuencias conductoras de polianilina (PANi) ancladas químicamente a la estructura química macromolecular. El tamaño o longitud de las cadenas laterales de PANi condiciona sus propiedades eléctricas, por lo que los materiales se pueden someter a subsiguientes procesos de polimerización con anilina para incrementar este tamaño.

Tal como se ha mencionado anteriormente, como monómeros polimerizables que dan lugar a los materiales poliméricos se pueden utilizar todos los monómeros comercializados y de síntesis siempre que se incluya además un comonómero que añada la subestructura aminofenilo, grupo amina primaria, a la secuencia macromolecular, ya que esta subestructura es la que actúa como iniciadora de los procesos de crecimiento de cadenas de PANi laterales. Preferentemente, dada su versatilidad, los monómeros empleados en mayor proporción son vinílicos y comerciales, entre los que se citan sin limitarse a los mismos, VP, A2HE, MMA, AB, M2HEA, y más preferentemente VP, MMA, así como

monómeros de síntesis que contengan aminas aromáticas primarias como N-(4-aminofenil)acrilamida, N-(3-aminofenil)acrilamida, N-(2-aminofenil)acrilamida, N-(4-aminofenil)metacrilamida (NAM), N-(3-aminofenil)metacrilamida y N-(2-aminofenil)metacrilamida, preferentemente N-(4-aminofenil)acrilamida, NAM, y más preferentemente NAM. Además, dada la importancia de las propiedades mecánicas, incluida la flexibilidad, en la aplicabilidad de este tipo de materiales, las formulaciones para la obtención del polímero no conductor incluirán un reticulante. Como ejemplo no limitante de reticulante se cita en particular dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA).

10 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

La presente invención se complementa con un juego de figuras ilustrativas y no limitativas de la misma. En las figuras:

15 Figura 1: Esquema del proceso general de acuerdo con la invención, de crecimiento de polímero conductor a partir de una estructura polimérica no conductora que posee subestructuras laterales aminofenilo, donde el grupo amino es una amina primaria.

Figura 2: Caracterización del material designado como "BLANCO": a) Calorimetría Diferencial de Barrido modulada (MDSC); b) Microscopía óptica, $\lambda = 532$ nm y 100 aumentos; c) Microscopía electrónica de barrido, 500 aumentos; d) Espectro Raman superficial $\lambda = 785$ nm, $P = 60$ mW; e) Análisis termogravimétrico en nitrógeno.

Figura 3: Caracterización del material conductor designado como "UNI": a) Calorimetría Diferencial de Barrido modulada (MDSC); b) Microscopía óptica, $\lambda = 532$ nm y 100 aumentos; c) Microscopía electrónica de barrido, 500 aumentos; d) Espectro Raman superficial $\lambda = 785$ nm, $P = 0,2$ mW; e) Análisis termogravimétrico en nitrógeno.

Figura 4: Caracterización del material conductor designado como "BIS": a) Calorimetría Diferencial de Barrido modulada (MDSC); b) Microscopía óptica, $\lambda = 532$ nm y 100 aumentos; c) Microscopía electrónica de barrido, 500 aumentos; d) Espectro Raman superficial $\lambda = 785$ nm, $P = 0,2$ mW; e) Análisis termogravimétrico en nitrógeno.

Figura 5: Caracterización del material conductor designado como "TRIS": a) Calorimetría Diferencial de Barrido modulada (MDSC); b) Microscopía óptica, $\lambda = 532$ nm y 100 aumentos; c) Microscopía electrónica de barrido, 500 aumentos; d) Espectro

Raman superficial $\lambda = 785$ nm, $P = 0,2$ mW; e) Análisis termogravimétrico en nitrógeno.

Figura 6: Caracterización del material conductor designado como "TETRAKIS": a) Calorimetría Diferencial de Barrido modulada (MDSC); b) Microscopía óptica, $\lambda = 532$ nm y 100 aumentos; c) Microscopía electrónica de barrido, 500 aumentos; d) Espectro Raman superficial $\lambda = 785$ nm, $P = 0,2$ mW; e) Análisis termogravimétrico en nitrógeno.

EXPOSICIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

De acuerdo con el primer aspecto de la invención, se proporcionan polímeros conductores cuya estructura consiste en cadenas no conductoras que contienen grupos laterales aminofenilo libres, siendo el grupo amino una amina primaria, sobre las que se encuentran anclados químicamente grupos laterales conductores, específicamente secuencias de polianilina (PAni).

Como polímeros donde la cadena principal contiene grupos laterales aminofenilo libres se pueden emplear, en general, comonómeros sencillos de tipo vinílico con una cantidad pequeña de un monómero vinílico con grupos aminofenilo.

Preferentemente, el polímero no conductor está conformado por comonómeros sencillos de tipo vinílico entre los que se encuentra al menos un monómero con aminas aromáticas. La polimerización de estos monómeros permite obtener polímeros en forma películas o recubrimientos con buenas propiedades mecánicas, donde los grupos aminofenilo actúan como puntos de iniciación o anclaje sobre los que se polimeriza lateralmente anilina para dar lugar a las secuencias laterales de PAni.

En una realización especialmente preferente, los monómeros vinílicos y comerciales utilizados para la obtención del material no conductor sobre el que se lleva a cabo la polimerización de anilina para dar lugar a las secuencias laterales de PAni se seleccionan de entre N-vinilpirrolidona (VP), acrilato de 2-hidroxietilo (A2HE), metacrilato de metilo (MMA), acrilato de butilo (AB), metacrilato de 2-hidroxietilo (M2HE) y estireno (S), con especial preferencia de entre VP y MMA.

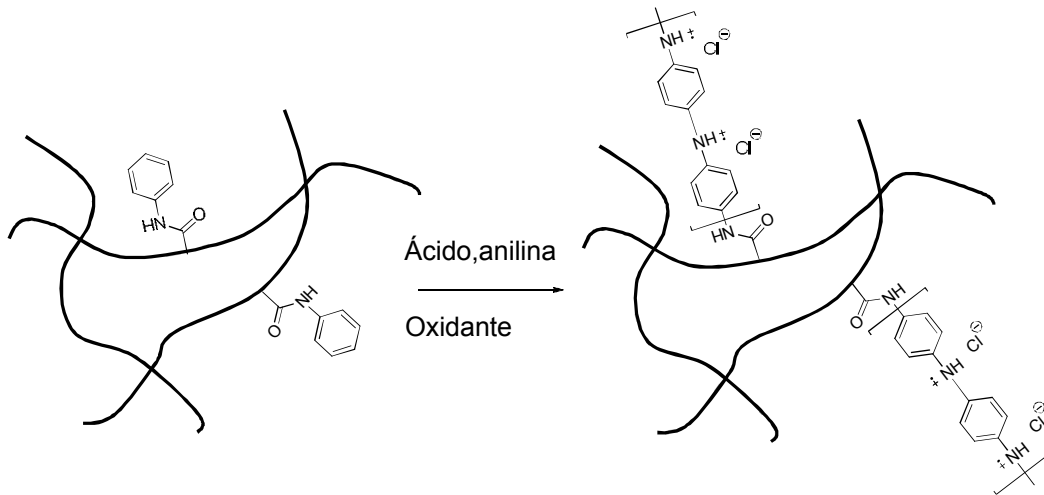
Preferentemente, se incorpora a la formulación un monómero multifuncional reticulante, en particular dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA).

Respecto al monómero o monómeros que han de aportar al polímero no conductor los puntos de iniciación de las secuencias laterales de PAni preferentemente se seleccionan de entre N-(4-aminofenil)acrilamida, N-(3-aminofenil)acrilamida, N-(2-aminofenil)acrilamida, N-(4-aminofenil)metacrilamida, N-(3-aminofenil)metacrilamida y N-(2-aminofenil)metacrilamida, con especial preferencia de entre N-(4-aminofenil)acrilamida, N-(4-aminofenil)metacrilamida y en particular es N-(4-aminofenil)metacrilamida.

De acuerdo con el segundo aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para la obtención de polímeros conductores cuya estructura consiste en cadenas no conductoras que contienen grupos laterales aminofenilo libres, siendo el grupo amino una amina primaria, sobre las que se anclan químicamente grupos laterales conductores, específicamente secuencias de polianilina (PAni).

Así, esencialmente el procedimiento de la invención incluye un primer paso de proporcionar un material polimérico no conductor sólido, preferentemente en forma de película o recubrimiento, basado en monómeros comercializados y de síntesis, especialmente vinílicos, que incluyan además un comonómero que añada la subestructura aminofenilo, grupo amina primaria, a la secuencia macromolecular, ya que esta subestructura es la que actúa como iniciadora los procesos de crecimiento de cadenas de PAni laterales.

Este material sólido, preferentemente en forma de película o recubrimiento, se somete a una o varias reacciones de crecimiento lateral de secuencias de PAni por polimerización de anilina, en las que se forman cadenas de polímero conductor ancladas químicamente al material sólido citado, sumergiéndose en un agua ácida que contiene anilina y añadiendo un oxidante que inicia la polimerización en los grupos aminofenilo laterales.



La primera reacción de crecimiento lateral de secuencias de PAni se inicia en los grupos aminofenilo de la estructura del polímero no conductor, mientras que las siguientes reacciones de crecimiento lateral se continúan en el grupo amino lateral de las secuencias de PAni generadas en el crecimiento anterior. Esto se debe a que el potencial de oxidación de la anilina es muy superior al de los grupos aminofenilo sustituidos, especialmente en *para*, por lo que en las condiciones de reacción empleadas las moléculas de anilina libres no inician la polimerización.

Las fases sucesivas a las que se puede someter al polímero conductor obtenido en una primera polimerización de anilina sobre el no conductor incrementan el tamaño de las secuencias laterales conductoras de PANi, aumentando la conductividad eléctrica, pudiéndose alcanzar valores de conductividad similares, tras la obtención del material a los de un semiconductor, con una resistencia mínima por debajo de $20\text{k}\Omega$ por cuadrado (medida en relación con la resistencia superficial en una superficie cuadrada de espesor despreciable).

El crecimiento de las cadenas laterales se produce a partir del grupo amino primario, donde se hace crecer una secuencia conductora de PANi al ponerse en contacto con anilina en medio ácido y en presencia de un oxidante. El tamaño o la longitud de las cadenas laterales de PANi condiciona sus propiedades eléctricas, por lo que los materiales se pueden someter a subsiguientes procesos de polimerización con anilina en medio ácido y en presencia de un oxidante para incrementar este tamaño.

Tal como se ha indicado anteriormente en relación al primer aspecto de la invención, como monómeros polimerizables que dan lugar a los materiales poliméricos se pueden utilizar aquellos monómeros que incluyan además un comonómero que añada la subestructura aminofenilo, grupo amina primaria, a la secuencia macromolecular, ya que esta subestructura es la que actúa como iniciadora de los procesos de crecimiento de las cadenas de PAni laterales.

Preferentemente, dada su versatilidad, los monómeros referidos y empleados en mayor proporción son vinílicos y comerciales, preferentemente seleccionados de entre VP, A2HE, MMA, AB, M2HEA, y más preferentemente VP, MMA, así como monómeros de síntesis que contengan aminas aromáticas primarias como N-(4-aminofenil)acrilamida, N-(3-aminofenil)acrilamida, N-(2-aminofenil)acrilamida, N-(4-aminofenil)metacrilamida (NAM), N-(3-aminofenil)metacrilamida y N-(2-aminofenil)metacrilamida, en especial N-(4-aminofenil)acrilamida, NAM, y en particular NAM.

Además, dada la importancia de las propiedades mecánicas, incluida la flexibilidad, en la aplicabilidad de este tipo de materiales, las formulaciones para la obtención del polímero no conductor incluirán un reticulante. Como ejemplo no limitante de reticulante se cita en particular dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA).

Preferentemente, para el crecimiento de las cadenas laterales conductoras de polianilina a partir del grupo amino primario, al ponerse en contacto con anilina, el medio ácido se selecciona de entre cualquier ácido inorgánico. Preferentemente el pH del medio ácido es inferior a 3. Con especial preferencia se emplea ácido paratoluensulfónico, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, en particular ácido sulfúrico.

Como oxidantes para el proceso de la invención se emplean peróxidos, como peróxido de hidrógeno, o sales de metales en alto estado de oxidación, tales como dicromato potásico, permanganato potásico, persulfato sódico o persulfato de amonio. En una realización preferente, como oxidante se emplea persulfato de amonio 0,25M.

En una forma de realización preferente del procedimiento de la invención, el material sólido no conductor, preferentemente en forma de película o recubrimiento, se prepara a partir de comonómeros de metacrilato de metilo (MMA) y N-vinil-2-pirrolidona (VP), un reticulante tal como dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) y el monómero portador del grupo aminofenilo es N-(4-aminofenil)metacrilamida (NAM).

EJEMPLOS

En los ejemplos siguientes se muestra la obtención del polímero no conductor sólido, en este caso en forma de película, del conductor tras una polimerización de anilina inicial sobre el no conductor y de tres materiales conductores más obtenidos por sucesivas etapas de polimerización de anilina. Los datos de conductividad se aportan en los ejemplos. Las diferentes etapas de polimerización de anilina sobre el polímero no conductor y sobre el conductor permiten la obtención de polímeros con la conductividad o semiconductividad adecuadas para las aplicaciones que se deseen.

En los ejemplos, como monómeros preferidos que aportan al polímero no conductor los grupos aminofenilo laterales, se emplea el monómero vinílico N-(4-aminofenil)metacrilamida (NAM), para: a) la preparación de una película reticulada que da lugar a un primer material, que se designa como “BLANCO”; b) la polimerización sobre esta película de anilina, lo que da lugar a secuencias laterales de PANi que aportan características conductoras a la película, para dar lugar a un segundo material, que se designa como “UNI”; c) una nueva polimerización sobre el segundo material (polímero conductor UNI), para dar lugar a un tercer material conductor, que se designa como “BIS”; d) la polimerización de anilina sobre el tercer material para dar lugar a un cuarto material, designado como “TRIS”; y e) la polimerización de anilina sobre el cuarto material, para dar lugar al quinto material, designado como “TETRAKIS”.

Ejemplo 1: Preparación de una película con secuencias aminofenilo laterales (BLANCO)

Mediante polimerización radical se preparó un film con la siguiente composición:

Monómeros	VP, MMA, NAM, en una relación molar 50:50:1
Reticulante	EGDMMA, en un 1% en moles con respecto a los moles totales
Iniciador térmico	Azobisisobutironitrilo (AIBN) en una concentración de un 1% en peso respecto al peso total

15

20

La reacción de formación de las secuencias laterales de PANi se muestra a continuación:



35



El material exhibe una conductividad de 0,02 S/m, un módulo elástico de 1.100 MPa, una resistencia a la tracción de 53 MPa y una elongación a rotura del 7%. La caracterización adicional se muestra en la figura 3.

5 Ejemplo 3: Polimerización adicional de anilina sobre el material “UNI” para dar lugar al material “BIS”

Se procedió de igual modo que en el Ejemplo 2, hinchando el material “UNI” en una disolución acuosa ácida de anilina y añadiendo el oxidante a 0°C. En esta reacción de
10 polimerización se produce un aumento del tamaño de las cadenas de PANi que están químicamente ancladas a la membrana densa.

El material exhibe una conductividad de 0,04 S/m, un módulo elástico de 855 MPa, una resistencia a tracción de 38 MPa y una elongación a rotura del 9%. La caracterización
15 adicional se muestra en la figura 4.

Ejemplo 4: Polimerización adicional de anilina sobre el material “BIS” para dar lugar al material “TRIS”

20 Se procedió de igual modo que en el ejemplo 2, hinchando el material “BIS” en una disolución acuosa ácida de anilina y añadiendo el oxidante a 0°C. En esta reacción de polimerización se produce un aumento del tamaño de las cadenas de PANi que están químicamente ancladas a la membrana densa.

25 El material exhibe una conductividad de 0,12 S/m, un módulo elástico de 840 MPa, una resistencia a tracción de 46 MPa y una elongación a rotura del 8%. La caracterización adicional se muestra en la figura 5.

30 Ejemplo 5: Polimerización adicional de anilina sobre el material “TRIS” para dar lugar al material “TETRAKIS”

Se procedió de igual modo que en el ejemplo 2, hinchando el material TRIS en una disolución acuosa ácida de anilina y añadiendo el oxidante a 0°C. En esta reacción de
35 polimerización se produce un incremento de las cadenas de PANi que están químicamente ancladas a la membrana densa.

El material exhibe una conductividad de 0,19 S/m, un módulo elástico de 890 MPa, una resistencia a tracción de 44 MPa y una elongación a rotura del 7%. La caracterización adicional se muestra en la figura 6.

REIVINDICACIONES

1. Polímeros conductores en forma sólida cuya estructura consiste en cadenas poliméricas basadas en comonomeros de tipo vinílico no conductoras que incluyen al menos un grupo lateral aminofenilo libre, siendo el grupo amino primario, sobre las que se encuentran anclados químicamente grupos laterales conductores de secuencias de polianilina, actuando los grupos aminofenilo como puntos de iniciación o anclaje sobre los que se polimeriza lateralmente anilina para dar lugar a las secuencias laterales de polianilina.
- 2.- Polímeros conductores en forma sólida según la reivindicación 1, caracterizados porque los comonomeros de tipo vinílico se seleccionan de entre N-vinilpirrolidona (VP), acrilato de 2-hidroxietilo (A2HE), metacrilato de metilo (MMA), acrilato de butilo (AB), metacrilato de 2-hidroxietilo (M2HE) y estireno (S).
- 3.- Polímeros conductores en forma sólida según la reivindicación 2, caracterizados porque los comonomeros de tipo vinílico se seleccionan de entre N-vinilpirrolidona y metacrilato de metilo.
- 4.- Polímeros conductores en forma sólida según la reivindicación 1, caracterizados porque los grupos aminofenilo como puntos de iniciación o anclaje sobre los que se polimeriza lateralmente anilina para dar lugar a las secuencias laterales de polianilina proceden de monómeros seleccionados de entre N-(4-aminofenil)acrilamida, N-(3-aminofenil)acrilamida, N-(2-aminofenil)acrilamida, N-(4-aminofenil)metacrilamida, N-(3-aminofenil)metacrilamida y N-(2-aminofenil)metacrilamida.
- 5.- Polímeros conductores en forma sólida según la reivindicación 4, caracterizados porque los grupos aminofenilo como puntos de iniciación o anclaje sobre los que se polimeriza lateralmente anilina para dar lugar a las secuencias laterales de polianilina proceden de monómeros seleccionados de entre N-(4-aminofenil)acrilamida y N-(4-aminofenil)metacrilamida.
- 6.- Polímeros conductores en forma sólida según la reivindicación 5, caracterizados porque los grupos aminofenilo como puntos de iniciación o anclaje sobre los que se polimeriza lateralmente anilina para dar lugar a las secuencias laterales de polianilina proceden de N-(4-aminofenil)metacrilamida.

- 7.- Polímeros conductores en forma sólida según la reivindicación 5, caracterizados porque los grupos aminofenilo son grupos N-(4-aminofenil)metacrilamida.
- 5 8.- Polímeros conductores en forma sólida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados porque el material polimérico no conductor sólido está en forma de película o recubrimiento.
- 9.- Polímeros conductores en forma sólida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, 10 caracterizados porque presentan un valor de resistencia mínima por debajo de $20\text{k}\Omega$ por cuadrado, medida en relación con la resistencia superficial en una superficie cuadrada de espesor despreciable.
- 10.- Procedimiento para la producción de un polímero conductor según cualquiera de las 15 reivindicaciones 1 a 9, incluyendo el procedimiento un primer paso de proporcionar un material polimérico no conductor sólido basado en comonómeros de tipo vinílico que incluyen al menos un grupo lateral aminofenilo libre, siendo el grupo amino primario; un paso subsiguiente de polimerización de anilina, en medio ácido y en presencia de un oxidante, iniciado en los grupos aminofenilo de la estructura del polímero no conductor; 20 y sucesivos pasos de polimerización de anilina de crecimiento lateral sobre el grupo amino lateral de las secuencias de polianilina unidas en el paso anterior, bajo las mismas condiciones, incrementando el tamaño de las secuencias laterales conductoras de polianilina.
- 25 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el medio ácido se selecciona de entre cualquier ácido inorgánico que proporciona un pH inferior a 3.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el ácido empleado se selecciona de entre ácido paratoluensulfónico, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. 30
- 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el ácido empleado es ácido sulfúrico.
- 14.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque como oxidantes se 35 emplean peróxidos o sales de metales en alto estado de oxidación.

- 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque como peróxido se emplea peróxido de hidrógeno.
- 5 16.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque como oxidantes se emplean dicromato potásico, permanganato potásico, persulfato sódico o persulfato de amonio.
- 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque como oxidante se emplea persulfato de amonio 0,25M.
- 10 18.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el material sólido no conductor se prepara a partir de comonómeros de metacrilato de metilo (MMA) y N-vinil-2-pirrolidona (VP) y el monómero portador del grupo aminofenilo es N-(4-aminofenil)metacrilamida (NAM).
- 15 19.- Utilización de un polímero conductor sólido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para la fabricación de sensores de gases, sensores en medio acuoso o en sistemas eléctricos y electrónicos.
- 20 20.- Utilización de un polímero conductor sólido obtenido según el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 18, para la fabricación de sensores de gases, sensores en medio acuoso o en sistemas eléctricos y electrónicos.

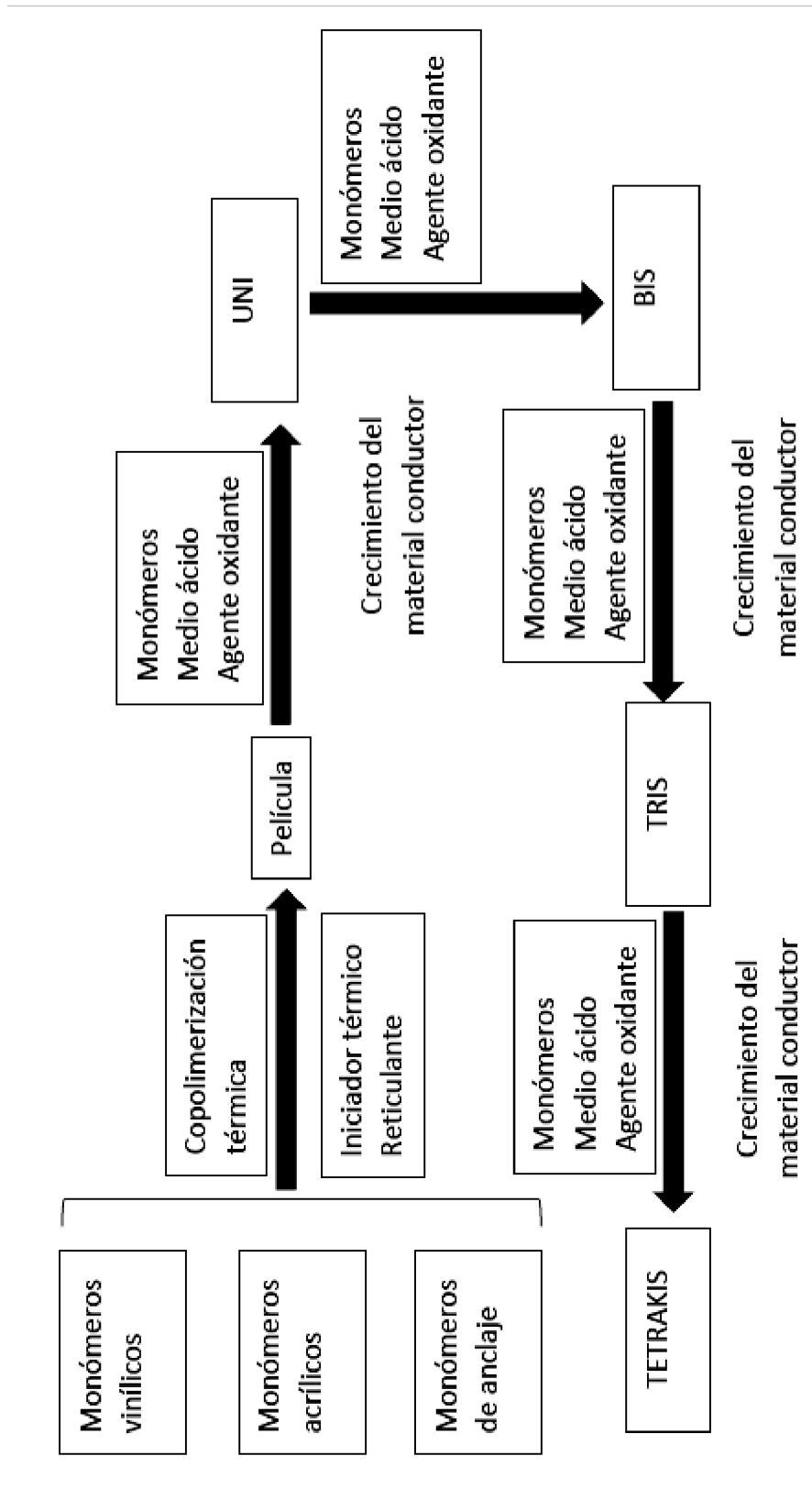
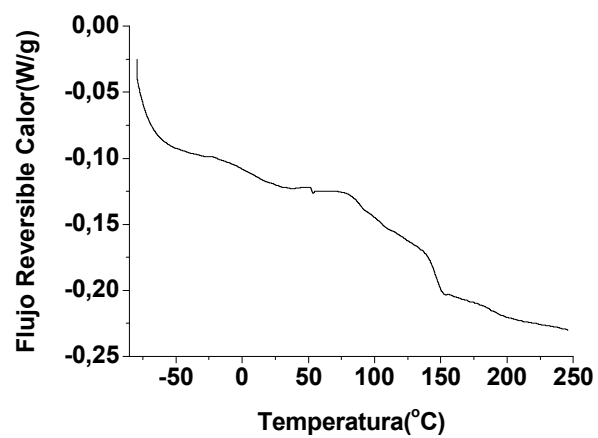


Fig. 1

Fig. 2

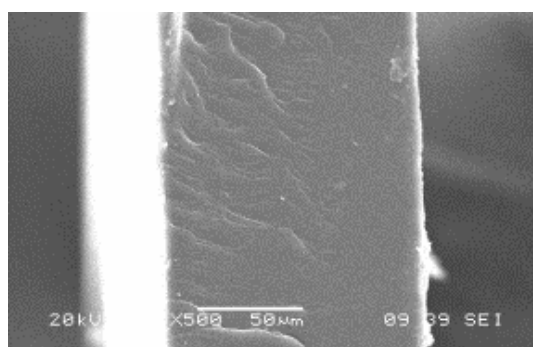
a



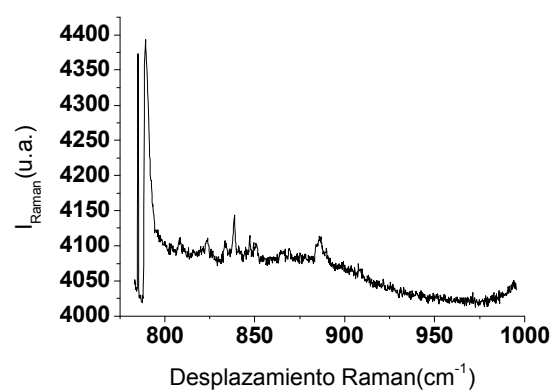
b



c



d



e

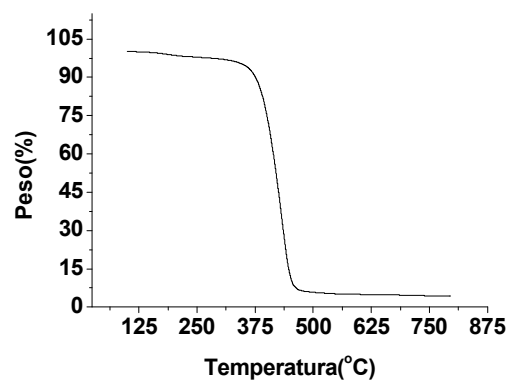
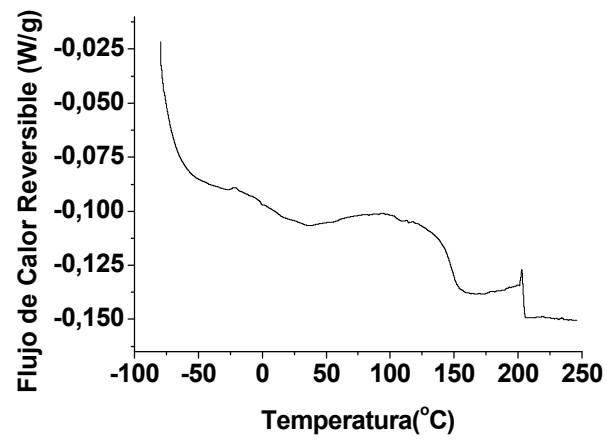
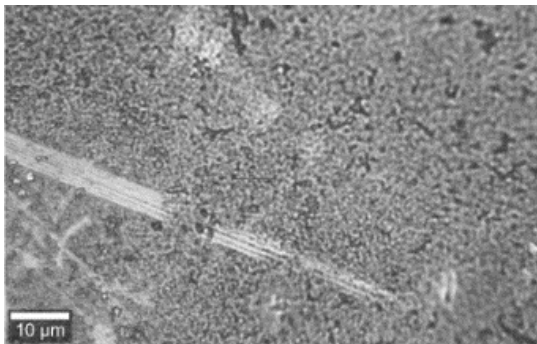


Fig. 3

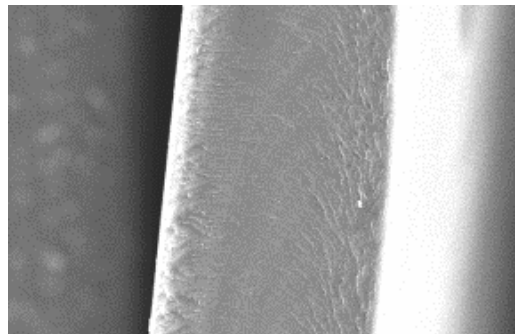
a



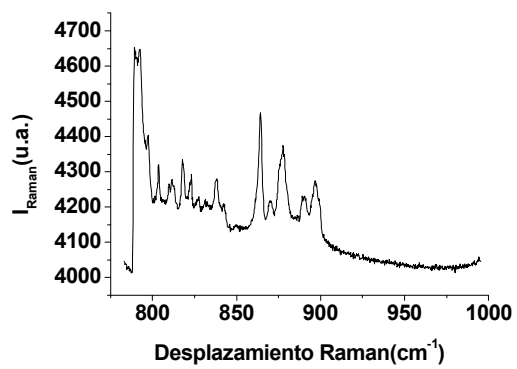
b



c



d



e

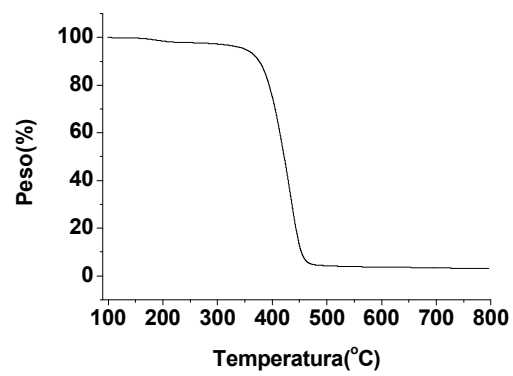
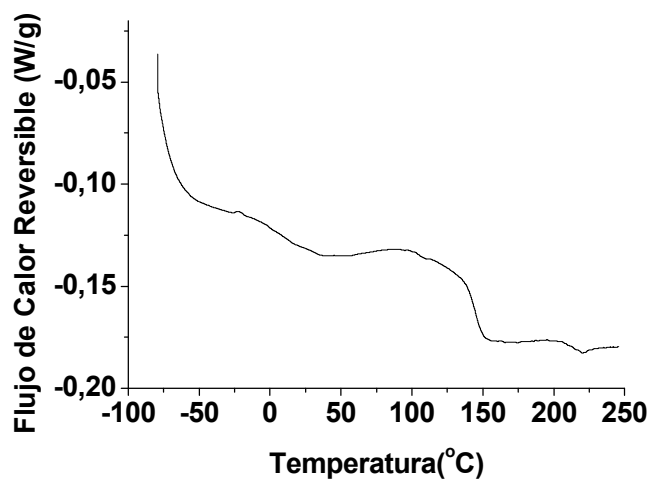
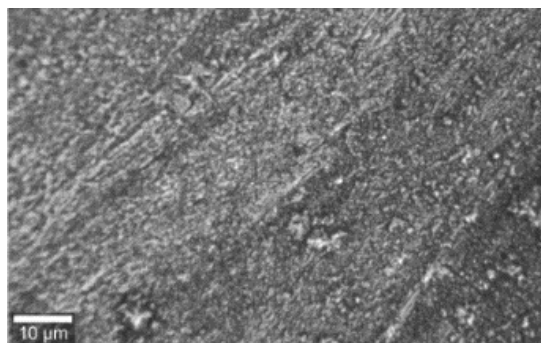


Fig. 4

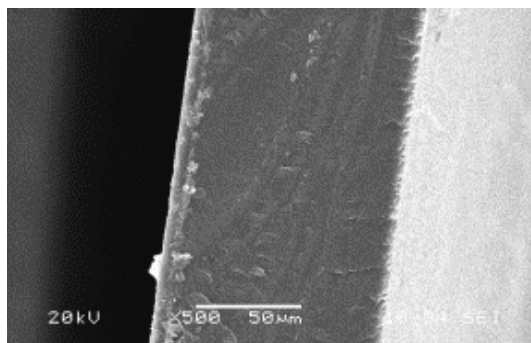
a



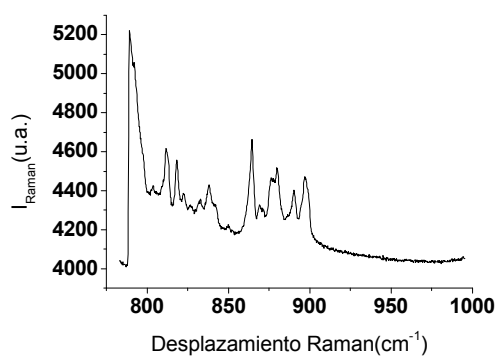
b



c



d



e

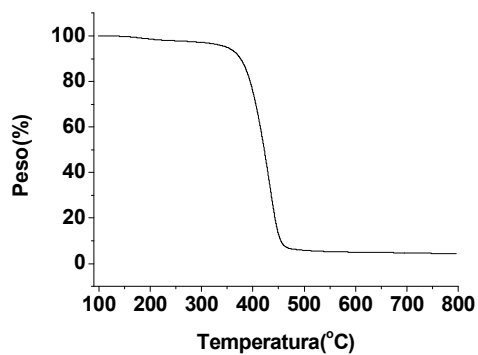
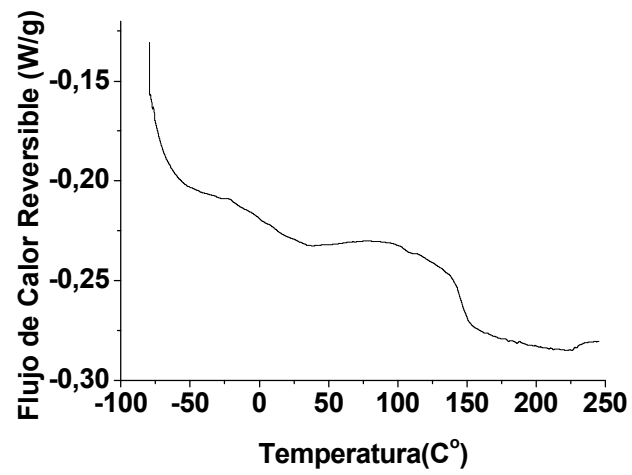
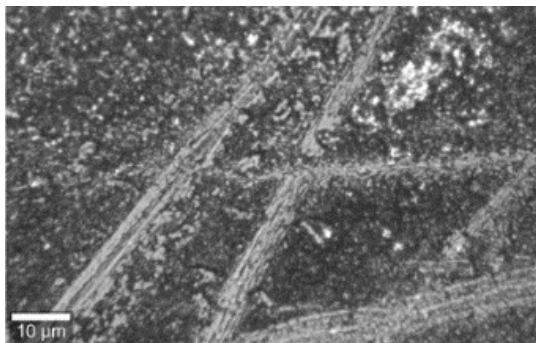


Fig. 5

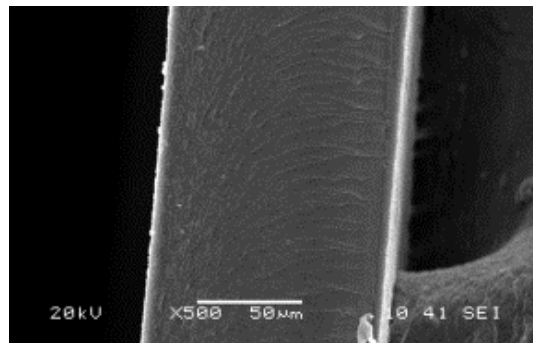
a



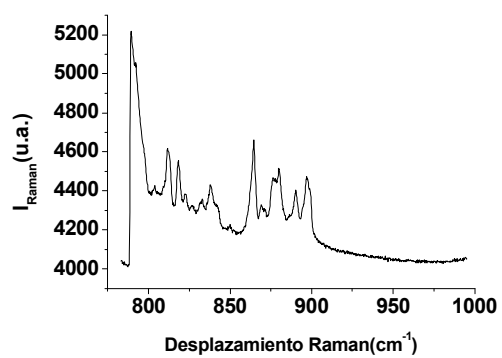
b



c



d



e

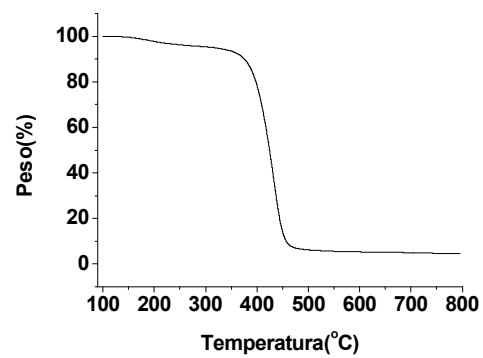
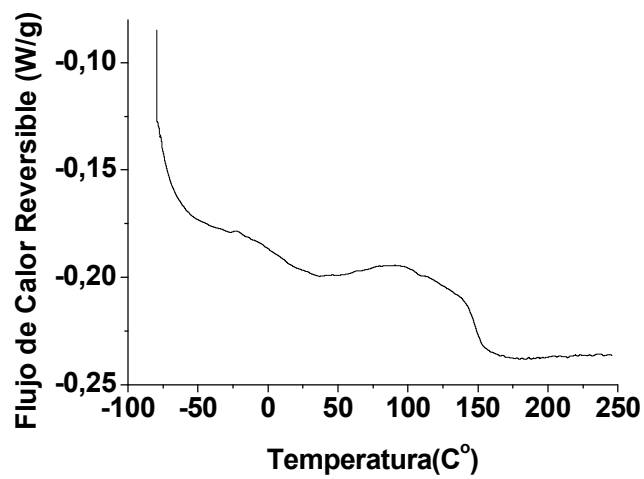
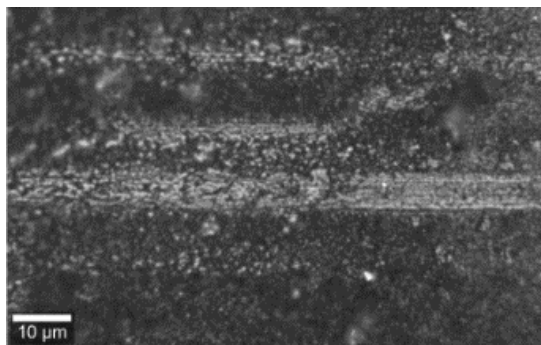


Fig. 6

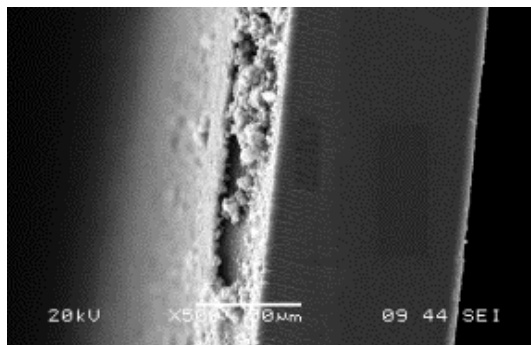
a



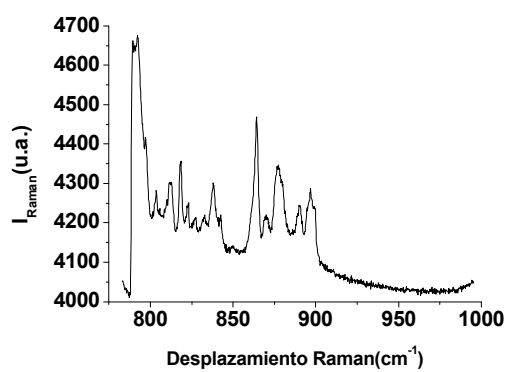
b



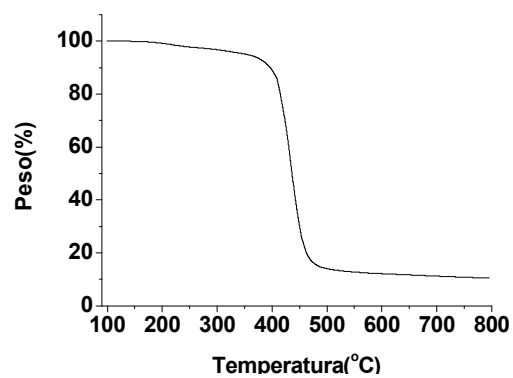
c



d



e





- ②① N.º solicitud: 201631147
②② Fecha de presentación de la solicitud: 02.09.2016
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	HOSSEIN HOSSEINI, S. et al. CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF CONDUCTING GRAFT COPOLYMER OF ACRYLONITRILE WITH ANILINE. Polymer International 2006, Vol. 55, páginas 1081-1089. Ver esquema 1, experimental: página 1083, tabla 2, conclusiones.	1, 8-17, 19, 20
X	CN 105506981 A (UNIV QINGDAO SCIENCE & TECH) 20/04/2016, (resumen) World Patent Index [en línea]. Derwent Publications, Ltd. [recuperado el 10/04/2017]. Recuperado de EPOQUE, Base de datos WPI. DW20151220, Número de acceso 2016-259955.	1, 8-17, 19, 20
X	HYUN SEOK CHO et al. PREPARATION AND CHARECTIZATION OF CONDUCTING POLY (VINYL CHLORIDE)-G-POLY (ANILINE) COPOLYMER. Synthetic metals 2004, Vol. 145, páginas 141-146. Ver resumen.	1, 8-17, 19,20
X	MASSOUNMI, B et al. CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL GRAFTING OF POLYANILINE ONTO POLY (VINYL CHLORIDE): SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND MATERIALS PROPERTIES. Polymer for Advanced Technologies 09/02/2016, Vol. 27, páginas 1056-1063. Ver esquema 1, tabla 2.	1, 8-17, 19, 20
A	CN 102040695 A (NAT UNIV DEFENSE TECHNOLOGY) 04/05/2011, (resumen) World Patent Index [en línea]. Derwent Publications, Ltd. [recuperado el 10/04/2017]. Recuperado de EPOQUE, Base de datos WPI. DW20101126, Número de acceso 2011-G27560.	1-20

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
24.04.2017

Examinador
M. C. Bautista Sanz

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08G73/02 (2006.01)

C08F265/04 (2006.01)

C08F271/02 (2006.01)

H01B1/12 (2006.01)

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

C08G, H01B, C08F

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

INVENES, EPODOC, WPI, Bases de datos de literatura no patente (XPESP, NPL, INSPEC, COMPENDEX), HCAPLUS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 24.04.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2-7, 18	SI
	Reivindicaciones 1, 8-17, 19, 20	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 2-7, 18	SI
	Reivindicaciones 1, 8-17, 19, 20	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	HOSSEIN HOSSEINI, S. et al. Polymer International, Vol. 55, páginas 1081-1089	2006
D02	CN 105506981 A (UNIV QINGDAO SCIENCE & TECH)	20.04.2016
D03	HYUN SEOK CHO et al. Synthetic metals, Vol. 145, páginas 141-146.	2004
D04	MASSOUNMI, B et al. Polymer for Advanced Technologies, Vol. 27, páginas 1056-1063.	09.02.2016

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

La invención se refiere a polímeros conductores y su procedimiento de obtención.

Los documentos D01 a D04 divulgan polímeros conductores en forma sólida cuya estructura consiste en cadenas poliméricas basadas en comonómeros de tipo vinílico no conductores, y con grupos laterales del tipo aminofenilo libre que son puntos de iniciación o anclaje sobre los que se polimeriza lateralmente anilina para dar secuencias laterales de polianilina:

El documento D01 divulga un polímero conductor en forma sólida (films) de acrilonitrilo y anilina así como su procedimiento de preparación y su uso en sensores. Para ello, primero se hace polimerizar el monómero acrilonitrilo y posteriormente se introduce un grupo difenilamino por reacción del poli(acrilonitrilo) con 1,4 difenilamina. Posteriormente se polimeriza anilina en medio oxidante (peroxodisulfato de amonio) quedándose anclado la polianilina en la cadena lateral del poli(acrilonitrilo) a través del grupo difenilamino. La conductividad de las películas de copolímero conductor obtenido varía de $2,4 \cdot 10^{-5}$ a $4,5 \cdot 10^{-3}$ dependiendo del porcentaje de polianilina incorporada. Ver esquema 1, experimental: página 1083, tabla 2, conclusiones.

El documento D02 divulga la preparación del polímero conductor poliamida/polianilina mediante la polimerización de anilina en presencia de un ácido (clorhídrico, sulfúrico, etc.) y un oxidante (persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, etc.) que se realiza en una cadena lateral de la poliamida que previamente ha sido injertada con ácido acrílico y difenildiamina. El polímero obtenido se usa en sensores inteligentes. Ver resumen WPI.

El documento D03 divulga un polímero conductor en forma sólida formado por la polimerización de anilina en medio ácido sulfúrico sobre el polímero precursor poli (vinil-1,4-difenildiamina). La conductividad del polímero obtenido es de 0,17 S/cm. Ver resumen.

El documento D04 divulga un polímero conductor sólido formado por la polimerización de anilina en medio oxidante sobre policloruro de vinilo con grupos laterales aminofenilo libres sobre los que se ancla y polimeriza anilina. El polímero presenta 1,42 Ω cm de resistividad y 0,70 S/cm de conductividad. Ver esquema 1, tabla 2.

A la vista de lo divulgado en los documentos D01 a D04 considerados independientemente las reivindicaciones 1, 8-17 y 19-20 no satisfacen el requisito de novedad (Art. 6.1. LP 11/1986).

En relación a las reivindicaciones 2 a 7, relativas a los posibles monómeros formadores del polímero final y la reivindicación 18 relativa al procedimiento de obtención del copolímero con unos monómeros concretos, ninguno de los documentos citados ni cualquier combinación relevante de los mismos divulga ni dirige al experto en la materia hacia un polímero que provenga de los monómeros recogidos en estas reivindicaciones.

Por lo tanto, las reivindicaciones 2 a 7 y 18 satisfacen los requisitos de novedad y actividad inventiva (arts. 6.1. y 8.1. LP 11/1986).