

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 973**

21 Número de solicitud: 201631362

51 Int. Cl.:

**C08G 61/12** (2006.01)

**C08K 3/26** (2006.01)

**H01B 1/12** (2006.01)

**C08J 7/04** (2006.01)

**B32B 25/08** (2006.01)

12

## SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**24.10.2016**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**24.04.2018**

71 Solicitantes:

**ALONSO HERR, María Del Carmen (100.0%)**  
**C/ Castillo de Arévalo 1 P19 2ºB**  
**28232 Las Rozas de Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**ALONSO HERR, María Del Carmen**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

54 Título: **Un material que comprende látex, polipirrol y un precursor de la nucleación y polimerización del pirrol y procedimiento de síntesis del mismo**

57 Resumen:

Un material que comprende látex, polipirrol y un precursor de la nucleación y polimerización del pirrol y procedimiento de síntesis del mismo. Un material que comprende látex y polipirrol, que comprende además un precursor de la nucleación y polimerización del pirrol, donde dicho precursor de la nucleación y polimerización del pirrol es carbonato cálcico. Un procedimiento de síntesis del material, que comprende (a) añadir a látex aditivado con carbonato cálcico un precursor de la nucleación y polimerización del pirrol, donde dicho precursor de la nucleación y polimerización del pirrol es carbonato cálcico, (b) añadir el material resultante del paso anterior a una disolución de un oxidante, donde dicho oxidante es cloruro férrico, (c) añadir pirrol al material resultante del paso anterior, donde todas las etapas se realizan a una temperatura entre -2°C a 30°C.

ES 2 664 973 A1

**DESCRIPCIÓN**

5 Un material que comprende látex, polipirrol y un precursor de la nucleación y polimerización del pirrol y procedimiento de síntesis del mismo.

**CAMPO DE LA INVENCIÓN**

10 La presente invención está relacionada con el área de materiales, en particular semiconductores elásticos, aplicables a sectores industriales como el textil, energético, informático, electrónico o biomédico. En particular, la presente invención está relacionada con un material que comprende látex, polipirrol y un precursor de la nucleación y polimerización del pirrol y un procedimiento de síntesis de dicho material.

15

**ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

Actualmente la búsqueda de materiales en el campo de la electrónica flexible está en pleno auge. Estos materiales se integran en dispositivos electrónicos, que pueden requerir que  
20 ciertos componentes sean flexibles o elásticos y que haya conducción de corriente eléctrica cuando el dispositivo está enrollado o elongado.

Una de las propiedades importantes de estos materiales es la conductividad eléctrica. Existen materiales elásticos con conductividades eléctricas elevadas, como los materiales  
25 basados en metales o grafeno, pero su síntesis es realmente costosa.

El polipirrol es un polímero conductor, el cual es un compuesto orgánico de conductividad eléctrica de unos 50 S/cm, y que presenta además la característica de ser electrostático y electroactivo. En los últimos años ha surgido un gran interés por éste polímero, no obstante  
30 debido a sus deficientes propiedades mecánicas, surge la necesidad de combinarlo con otro material en forma de composite.

En el estado de la técnica se han descrito composites látex-polipirrol. También se ha descrito la utilización de carbonato cálcico en composites látex-polipirrol para otros fines  
35 distintos a los de la presente solicitud.

Los composites látex-polipirrol descritos en el estado de la técnica tienen propiedades que han sido mejoradas mediante la solución propuesta en la presente invención. Por ejemplo, la conductividad eléctrica, que en el caso de composites látex-polipirrol descritos en el estado de la técnica, realizados mediante oxidación química, presentan conductividades eléctricas del orden de  $10^{-3}$  S/cm.

### DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Según un primer aspecto, la presente invención proporciona un material que comprende látex y polipirrol, que comprende además un precursor de la nucleación y polimerización del pirrol, donde dicho precursor de la nucleación y polimerización del pirrol es carbonato cálcico.

Otra realización es el material según el primer aspecto de la invención, donde dicho látex y dicho polipirrol están configurados como capas en el material y el espesor de la capa de polipirrol es entre 18 y 28 micras.

Otra realización es el material del primer aspecto de la invención, donde la proporción volumétrica látex:polipirrol es entre 60:40 y 40:60.

El material según el primer aspecto de la invención comprende látex recubierto por polipirrol. El polipirrol se obtiene por polimerización del pirrol. La aditivación del látex con carbonato cálcico consigue aumentar la adhesión y la polimerización del polipirrol sobre y entre sus poros, llegando a obtenerse conductividades de hasta 4 S/cm y manteniendo la capacidad de deformarse elásticamente hasta un 500% de su longitud inicial.

El material según el primer aspecto de la invención puede desempeñar un papel importante en su integración en dispositivos electrónicos en el que por requisitos técnicos es necesario que ciertos componentes sean flexibles o elásticos, pues es capaz de conducir la corriente enrollado y elongado. Además el polipirrol es electrostático y electroactivo lo que abre un abanico de posibilidades en el ámbito de materiales inteligentes.

En el estado de la técnica se han descrito combinaciones de materiales elastómero-polipirrol, pero no se ha descrito el uso de carbonato cálcico como precursor de la nucleación y polimerización del pirrol, lo que da lugar a composites poliisopreno (o látex)-carbonato cálcico-polipirrol. Esto permite un aumento en el espesor de la capa conductora

depositada llegando a proporciones volumétricas látex: polipirrol entre 60:40 y 40:60, que son más elevadas que las obtenidas en el estado de la técnica utilizando la inmersión del látex en una disolución de cloruro férrico y pirrol. Esta proporción volumétrica látex:polipirrol provoca conductividades eléctricas más elevadas que las descritas en el estado de la técnica, preservando las buenas propiedades del látex: elasticidad, flexibilidad, resistencia mecánica. El material no es elástico por un lado y conductor por otro, sino que es capaz de seguir conduciendo la corriente hasta un 100% de elongación sin desprendimiento de polipirrol. Este hecho demuestra la excelente adhesión entre los materiales integrados en el composite.

10

En comparación con los composites elastómero-polipirrol del estado de la técnica, el material según el primer aspecto de la invención presenta mayores conductividades y capacidad de deformación, ya que gracias a el carbonato cálcico, el polipirrol penetra en el interior del látex y se deposita sobre su superficie sin la necesidad de mezclar ambos materiales a elevadas temperaturas o introducir tratamientos o materiales intermedios.

15

El material según el primer aspecto de la invención puede integrarse en los dispositivos electrónicos sustituyendo las partes rígidas por móviles y flexibles.

El material según el primer aspecto de la invención puede ser sellado para ser aislado del entorno, principalmente del oxígeno y agua ambiental.

20

En resumen, el material según el primer aspecto de la invención presenta las siguientes propiedades:

25

- Semiconductor y electroactivo
- Elástico y flexible: Es capaz de alargarse y a su vez seguir conduciendo la corriente eléctrica, si bien es cierto que la resistencia eléctrica aumenta al alargamiento, aún al 100% de elongación conduce la corriente.

- Antiestático

30

- Económico

- De fácil síntesis

El material según el primer aspecto de la invención podría utilizarse en aquellos casos en los que los requerimientos eléctricos no sean demasiado elevados, pues presenta una resistencia eléctrica considerable, pero sí exista la necesidad de que fuese flexible o elástico. Aún así, es necesario destacar la posibilidad de solapamiento de varias capas de

35

material, actuando de éste modo como resistencias eléctricas en paralelo, y disminuyendo en consecuencia la resistencia superficial del conjunto.

5 Un ejemplo de aplicación del material según el primer aspecto de la invención es en la industria energética, en la cual se aprovecha la reversibilidad de la reacción de reducción-oxidación del polipirrol para generar energía eléctrica como supercondensadores orgánicos o en células solares. En este sentido, el material consigue llegar al espesor de polipirrol necesario para la aplicación pero aún preservando las buenas propiedades del látex.

10 El material según el primer aspecto de la invención también podría utilizarse como sensor o actuador, debido a sus propiedades electroactivas, es decir cambio de forma en presencia de determinada corriente. Podría aplicarse en el área de textiles inteligentes, protecciones anticorrosivas o antiestáticas, circuitos electrónicos, OLEDs, baterías poliméricas, condensadores orgánicos, etc.

15 Según un segundo aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento de síntesis del material según el primer aspecto de la invención, que comprende:

(a) añadir a látex aditivado con carbonato cálcico un precursor de la nucleación y polimerización del pirrol, donde dicho precursor de la nucleación y polimerización del pirrol es carbonato cálcico,

20 (b) añadir el material resultante del paso anterior a una disolución de un oxidante, donde dicho oxidante es cloruro férrico,

(c) añadir pirrol al material resultante del paso anterior, donde todas las etapas se realizan a una temperatura entre -2°C a 30°C.

25 Dentro del rango -2°C a 30°C se obtienen mejores resultados en el rango de menores temperaturas.

Otra realización es el procedimiento según el segundo aspecto, donde el tiempo de la etapa 30 (c) es entre 30 y 120 minutos.

En el procedimiento según el segundo aspecto de la invención se parte de un látex aditivado con carbonato cálcico, el cual se sumerge en una disolución acuosa de cloruro férrico y pirrol. La reacción puede realizarse a bajas temperaturas (en un simple baño de hielo) en un tiempo entre 30 y 120 minutos, consiguiendo obtener un composite elástico y semiconductor. El material se obtiene mediante un proceso muy sencillo, pero a la vez

eficaz, puesto que permite una adhesión completa del polímero conductor sobre la superficie del látex, el cual no se desprende aún sometiénolo a esfuerzos de tracción mayores al 500% de elongación.

5 El procedimiento según el segundo aspecto de la invención es un proceso de síntesis barato y sencillo, consiguiendo llegar a un compromiso entre las propiedades mecánicas del látex y eléctricas del polipirrol, sin la necesidad de utilizar elevadas temperaturas u otros reactivos que aumenten el precio del producto, lo que supone también una ventaja en el impacto medioambiental del mismo.

10

En el procedimiento según el segundo aspecto de la invención se consume una cantidad ínfima de pirrol en relación al látex, lo que consigue abaratar el proceso.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

15

La Figura 1 muestra imágenes de microscopía SEM del material de la invención. Las imágenes corresponden a cortes transversales de una muestra del material, en las que se observa penetración del polipirrol en la capa elastomérica.

20

La Figura 2 muestra una imagen de microscopía SEM de un material comparativo (no de acuerdo a la invención). El espesor de la capa conductora es 8 micras y no existe penetración alguna de polipirrol en la matriz elastomérica.

#### DESCRIPCIÓN DE MODOS DE REALIZACIÓN

25

##### Ejemplo 1. Procedimiento de síntesis del material de la invención

Se tomó una muestra de un látex aditivado con carbonato cálcico y se introdujo en una disolución de 10 ml de cloruro férrico 1 M en disolución acuosa, posteriormente se adicionó  
30 0,1 g de pirrol a partir de una disolución acuosa de pirrol 0,45 M. Transcurridos 15 minutos se observó como la superficie del látex se tornó negra (color característico del polipirrol), lo que indica que se ha producido polimerización del polipirrol sobre su superficie. Dicho polipirrol se encontraba perfectamente adherido al látex.

35

Se observó además que el polipirrol no sólo se distribuyó alrededor del látex en forma de recubrimiento sino que además penetró en sus poros, siendo capaz de conducir la corriente

eléctrica no sólo superficialmente sino también a su través. El material así obtenido presentó una elevada elasticidad y una conductividad eléctrica de 3 S/cm aproximadamente. El material conducía la electricidad sometido a un alargamiento mayor al 100%, aunque, la resistencia eléctrica aumenta conforme se va estirando.

5

Esto es debido a que no se ha utilizado látex solo como elastómero, sino que se trata de una mezcla látex-carbonato cálcico.

#### Ejemplo 2. Caracterización del material de la invención

10

El carbonato de calcio integrado en el látex favoreció la polimerización del polipirrol, debido a que es un agente adsorbente y a que favorece la nucleación de los polímeros, lo que se traduce en un aumento del espesor del polipirrol depositado sobre el látex. El espesor obtenido de la capa conductora de polipirrol es de 23 micras.

15

La Figura 1 muestra imágenes de microscopía SEM del material obtenido. En las imágenes se observa la penetración del polipirrol (parte granular de las figuras) en la capa elastomérica, dentro de la matriz del látex, sin que exista la necesidad de combinarlos en una mezcla a altas temperaturas.

20

En la Figura 2 se muestra una imagen de un material comparativo (no de acuerdo a la invención). La síntesis de este material comparativo (no de acuerdo a la invención) se realizó sin utilizar carbonato cálcico como precursor. En este material comparativo (no de acuerdo a la invención) se observó un espesor de la capa conductora de polipirrol de 8 micras, muy inferior a las 23 micras obtenidas en el material de la invención. Además en este caso no existe penetración alguna de polipirrol en la matriz elastomérica.

30

**REIVINDICACIONES**

1. Un material que comprende látex y polipirrol, caracterizado por que comprende además un precursor de la nucleación y polimerización del pirrol, donde dicho precursor de la nucleación y polimerización del pirrol es carbonato cálcico.
- 5 2. Un material según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho látex y dicho polipirrol están configurados como capas en el material y el espesor de la capa de polipirrol es entre 18 y 28 micras.
3. Un material según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que la proporción volumétrica látex:polipirrol es entre 60:40 y 40:60.
- 10 4. Un procedimiento de síntesis del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que comprende:
  - (a) añadir a látex aditivado con carbonato cálcico un precursor de la nucleación y polimerización del pirrol, donde dicho precursor de la nucleación y polimerización del pirrol es carbonato cálcico,
  - 15 (b) añadir el material resultante del paso anterior a una disolución de un oxidante, donde dicho oxidante es cloruro férrico,
  - (c) añadir pirrol al material resultante del paso anterior, donde todas las etapas se realizan a una temperatura entre -2°C a 30°C.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el tiempo de la etapa (c) es entre 30 y 120 minutos.



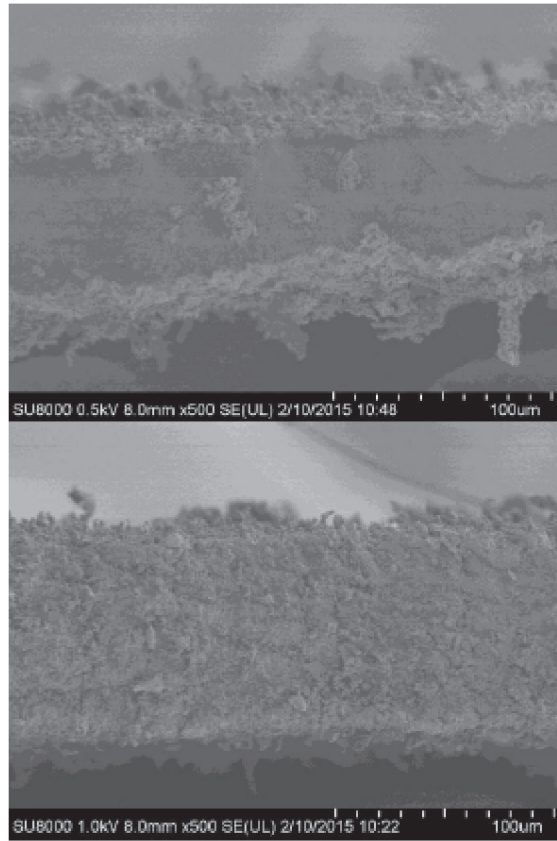


Fig. 1

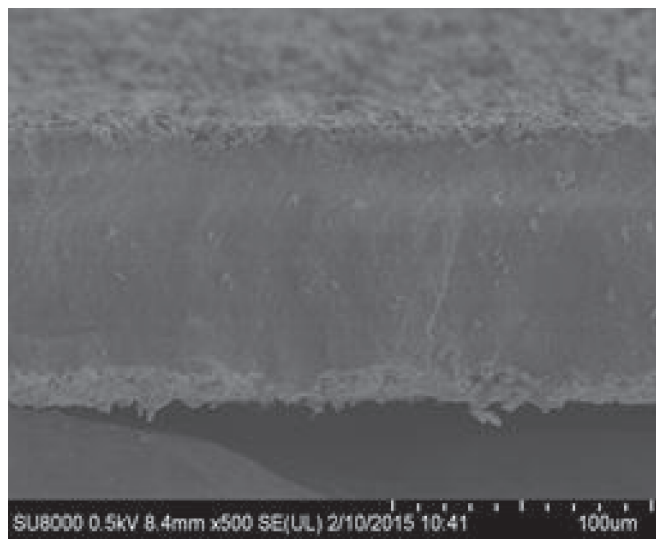


Fig. 2



- ②<sup>1</sup> N.º solicitud: 201631362  
②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 24.10.2016  
③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ <sup>6</sup> Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	KANCHANA BUNSOMSIT. et al. Polypyrrole-coated natural rubber latex by admicellar polymerization. Colloid and Polymer Science, 2002, Vol. 280, páginas 509-516. Ver páginas 509-511.	1-5
X	HONG-QUAN XIE et al. Preparation of conductive polypyrrole composites by in-situ polymerization. Polymer International, 1999, Vol. 48, páginas 1099-1107. Ver resumen	1-5
A	JP S61250057 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 07/11/1986, (resumen) World Patent Index [en línea]. Thompson Publications, Ltd. [recuperado el 26/02/2018]. Recuperado de EPOQUE, Base de datos WPI. DW198651, Número de acceso: 1986-335162.	1-5
A	FENGPING JIANG et al. Porous polypyrrole prepared by using nanoscale calcium carbonate as a core for supercapacitance materials. International Journal of Electrochemical Science, 2009, Vol. 4, páginas 1541-1547. Ver apartado 2.2.: Síntesis de polipirrol.	1-5

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 n.º:

Fecha de realización del informe  
28.02.2018

Examinador  
M. C. Bautista Sanz

Página  
1/4

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C08G61/12** (2006.01)

**C08K3/26** (2006.01)

**H01B1/12** (2006.01)

**C08J7/04** (2006.01)

**B32B25/08** (2006.01)

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

C08L, C08G, C08K, H01B, C08J, B32B

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 patentes de texto completo, NPL, XPS, INSPEC, COMPDX, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.02.2018

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-5	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-5	<b>NO</b>

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	KANCHANA BUNSOMSIT. et al. Polypyrrole-coated natural rubber latex by admicellar polymerization. Colloid and Polymer Science, 2002, Vol. 280, páginas 509-516.	2002
D02	HONG-QUAN XIE et al. Preparation of conductive polypyrrole composites by in-situ polymerization. Polymer International, 1999, Vol. 48, páginas 1099-1107.	1999
D03	JP S61250057 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS)	07.11.1986
D04	FENGPING JIANG et al. Porous polypyrrole prepared by using nanoscale calcium carbonate as a core for supercapacitance materials. International Journal of Electrochemical Science, 2009, Vol. 4, páginas 1541-1547. Ver apartado 2.2.: Síntesis de polipirrol.	2009

**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**

Ninguno de los documentos citados D01 a D04 divulga un material que comprenda látex, polipirrol y carbonato cálcico por lo que se reconoce novedad al objeto de la reivindicación 1. Sin embargo, no es posible reconocer actividad inventiva por los siguientes motivos:

El documento D01 divulga un material que comprende un látex natural con un recubrimiento de polipirrol y su procedimiento de obtención mediante polimerización oxidativa del monómero pirrol en presencia del látex. Ver páginas 509-511.

El documento D02 divulga un material de látex y polipirrol que se obtiene mediante polimerización in situ de pirrol con cloruro férrico (resumen).

La diferencia entre lo divulgado en el documento D01 o el documento D02 y el objeto de la reivindicación 1 de la solicitud está en la utilización de carbonato cálcico.

No obstante, ya es conocido en el estado de la técnica (ver D03, D04) el uso de carbonato de calcio en los procesos de polimerización oxidativa del pirrol: el documento D03 (resumen WPI) y el documento D04 (apartado 2.2: Síntesis de polipirrol) divulgan procesos de polimerización de pirrol en presencia de agentes oxidantes como cloruro férrico y carbonato cálcico para mejora de las propiedades finales del polímero obtenido.

Por lo tanto, a la vista de los documentos D03 o D04, un experto en la materia, utilizaría carbonato cálcico en el procedimiento de polimerización oxidativa del pirrol divulgado en el documento D01 o D02 para obtener un material con mejores propiedades finales como el definido en la reivindicación 1.

En consecuencia, no es posible reconocer actividad inventiva al objeto de la reivindicación 1 de la solicitud (art. 8.1. Ley 11/1986 de Patentes).

Por el mismo motivo, las reivindicaciones 4 y 5 de procedimiento de obtención del material (látex-polipirrol) no cumplen con el requisito de actividad inventiva (art. 8.1. Ley 11/1986 de Patentes).

En relación a las reivindicaciones dependientes 2 y 3, no tienen características técnicas que en combinación con la reivindicación 1 de la que dependen cumplan con el requisito de actividad inventiva (art. 8.1. Ley 11/1986 de Patentes) dado que se trata de espesores del recubrimiento y de porcentajes de la composición cuya formulación formaría parte de una actividad rutinaria del experto en la materia.

En conclusión, la invención definida en las reivindicaciones 1 a 5 no cumple con los requisitos de patentabilidad del artículo 4.1. de la Ley 11/1986 de Patentes.