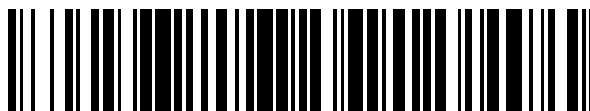


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 521**

51 Int. Cl.:

**C08F 230/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.05.2015 PCT/EP2015/061172**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2015 WO15177243**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2015 E 15726054 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 3145968**

54 Título: **Procedimiento de preparación de materiales poliméricos que contienen oro**

30 Prioridad:

**23.05.2014 FR 1454689**

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

**03.08.2018**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)  
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**CADRA, STÉPHANE;  
POUPONEAU, PIERRE y  
BALLAND LONGEAU, ALEXIA**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 677 521 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

Procedimiento de preparación de materiales poliméricos que contienen oro

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de materiales poliméricos, en particular espumas poliméricas, que comprenden oro y posiblemente otro elemento metálico, donde el contenido de oro y el posible otro elemento metálico puede ajustarse fácilmente según las necesidades de la aplicación.

10 Estos materiales, debido a la combinación de elementos orgánicos e inorgánicos, pueden tener propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas o magnéticas interesantes.

15 Estos materiales poliméricos se pueden utilizar, en particular, en muchas aplicaciones en las que es importante el dopado con oro, como es el caso de la catálisis soportada, materiales luminiscentes, materiales magnéticos, materiales organometálicos estructurados, materiales para la descontaminación de soluciones orgánicas y acuosas, materiales de impresión iónicos. En particular, pueden encontrar aplicación en el desarrollo de dianas de láser utilizadas en experimentos de fusión de confinamiento inercial.

20 El campo general de la invención es, por lo tanto, el de los materiales poliméricos dopados con uno o más elementos metálicos.

**Estado de la técnica anterior**

25 Dado el alcance extremadamente amplio de este tipo de materiales, muchos equipos han centrado sus investigaciones en técnicas para desarrollar dichos materiales, tales como:

- la (co)polimerización de monómeros que llevan el elemento metálico; y
- la incorporación de partículas metálicas, por ejemplo, nanopartículas o micropartículas en el medio de polimerización o en una matriz polimérica ya formada.

30 En cuanto a la (co)polimerización de los monómeros metálicos, esta técnica se basa en el principio de la presencia del elemento metálico en el medio de polimerización, generándose esta presencia mediante el uso de monómeros que llevan el elemento dopado metálico deseado, pudiendo formar parte el elemento metálico de la molécula monomérica (en cuyo caso hablamos de monómeros metálicos), tal como se describe en C. CROSS ET AL: "New Gold-Doped Foams by Copolymerization of Organogold(I) Monomers for Inertial Confinement Fusion (ICF) Targets", JOURNAL OF INORGANIC AND ORGANOMETALLIC POLYMERS AND MATERIALS, vol. 18, no. 3,(2008-02-28), páginas 334-343, o puede estar unido a ella por una reacción de formación de complejos, como se describe en los documentos WO2011/061229 y WO2009/047245.

40 Esta técnica requiere el desarrollo de una química específica para cada tipo específico y puede, más específicamente, requerir la preparación de los monómeros asociados con el elemento metálico, lo que puede ser tedioso y requerir mucho tiempo en términos de implementación, cuando se trata de preparar un material polimérico dopado, por ejemplo, con oro y otro elemento metálico distinto.

45 Por último, con respecto a la incorporación de partículas metálicas, ya se han explorado dos formas:

- la incorporación de micropartículas de oro en un medio de polimerización precursor de una matriz polimérica, como se describe en Nazarov et al., Fusion Science and Technology, 2004, 45:5; y
- la incorporación de nanopartículas de oro en una matriz orgánica opcionalmente modificada.

50 Así, en Fusion Science and Technology, 2004, 45:5 se describe un procedimiento de fabricación de materiales poliméricos dopados con oro, en el que las partículas de oro entran en contacto directamente con los monómeros, los comonómeros, el catalizador y el disolvente porógeno. La dificultad de este procedimiento radica en obtener una distribución homogénea de las partículas de oro, ya que estas últimas pueden tener tendencia a aglomerarse, lo que requiere el uso de una sonda de ultrasonido para optimizar la dispersión de las partículas. Sin embargo, dado que ciertos monómeros, tales como los monómeros de acrilato, pueden polimerizarse cuando se usa ultrasonidos, la dispersión de las partículas de oro se lleva a cabo preferiblemente sin la presencia de los monómeros y comonómeros. Sin embargo, esta precaución no elimina los inconvenientes asociados con la contaminación del metal inducida por la degradación de la superficie de la sonda y asociados a la sedimentación de las partículas de oro, una vez que entran en contacto con los monómeros y comonómeros, lo que es perjudicial para la obtención de una distribución homogénea de las partículas en el material. Llevando a cabo este procedimiento con espumas de trimetilolpropanotriacrilato y partículas de oro de diferentes diámetros (0,2, 0,8-1,5, 1,5-3 y 5-9  $\mu\text{m}$ ), no se ha podido obtener más del 15 % en peso de oro incorporado en la espuma, que además tiene una densidad de 50  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

65 Con respecto a la incorporación de nanopartículas de oro en la matriz del polímero, se han considerado varias opciones.

Así, en Anal. Chem. 2010, 82 (17):6 se describe un procedimiento para preparar una espuma polimérica dopada con oro, comprendiendo este procedimiento, respectivamente:

- 5 - una etapa de modificación de una espuma polimérica de poli(glicidil metacrilato-co-etilendimetacrilato) que consiste en hacer reaccionar los grupos epóxido con cisteamina, con lo que se forman grupos tiol;
- una etapa de colocar dicho material procedente en una columna cromatográfica, constituyendo así este material el material de relleno de la columna; y
- 10 - una etapa de pasar una solución comercial de nanopartículas de oro (que tiene un diámetro que varía de 10 a 15 nm) sobre la columna mencionada anteriormente, mediante la cual las nanopartículas son capturadas por los grupos tiol.

Este procedimiento tiene la desventaja de no permitir una distribución homogénea del oro en la espuma, cuando se usa una solución que tiene una cantidad significativa de nanopartículas, ya que el aumento en la concentración de nanopartículas puede acelerar la saturación de los poros en la superficie del material.

15 En RSC Advances, 2011, 1:6, se describe un procedimiento de fabricación de una espuma dopada con oro que consiste inicialmente en dispersar las nanopartículas de oro que tienen un diámetro que varía de 13 a 101 nm en una solución de agar a 60 °C. Después de enfriar a temperatura ambiente, el hidrogel procedente se transforma en aerogel mediante liofilización. Mediante la utilización de este procedimiento, se puede evitar el fenómeno de aglomeración de las nanopartículas. Sin embargo, la tasa de nanopartículas en la espuma procedente no supera el 8 % en masa para una densidad de 28 mg/cm<sup>3</sup>.

A la vista de la situación actual, los inventores se propusieron el objetivo de proponer un nuevo procedimiento para la preparación de un material polimérico dopado con oro y posiblemente uno o más elementos metálicos diferentes que permitan, entre otros:

- la incorporación de una gran cantidad de oro, si es necesario, por ejemplo, una cantidad de oro que tiene un contenido en masa superior al 30 %;
- opcionalmente, la incorporación de otro elemento metálico en una cantidad controlada; y
- 30 - la modulación de las propiedades morfológicas del material.

### Descripción de la invención

35 Los autores de la presente invención han descubierto, sorprendentemente, que al combinar, durante la fabricación del material, un primer monómero con un segundo monómero específico que tiene una afinidad para la formación de complejos particular de acuerdo con la naturaleza del medio de impregnación, para el oro o para otro elemento metálico, es posible obtener las ventajas mencionadas anteriormente.

40 Por lo tanto, la invención se refiere a un procedimiento para preparar un material polimérico dopado con un primer elemento metálico, que es oro y al menos un segundo elemento metálico, siendo dicho primer elemento metálico y dicho al menos un segundo elemento iguales o diferentes entre sí, comprendiendo dicho procedimiento:

45 a) una etapa de copolimerización de al menos un primer monómero que comprende al menos un grupo quelante de dicho primer elemento metálico y de al menos un segundo monómero que comprende al menos un grupo quelante de al menos un segundo elemento metálico, mediante la cual se obtiene un material polimérico que comprende unidades repetitivas procedentes de la polimerización de dicho primer monómero, cuyas unidades repetitivas comprenden al menos un grupo quelante de dicho primer elemento metálico y que comprende unidades repetitivas procedentes de la polimerización de dicho segundo monómero, cuyas unidades repetitivas comprenden al menos un grupo quelante de dicho al menos un segundo elemento metálico, seleccionándose dicho segundo monómero entre:

- monómeros aromáticos que comprenden al menos un anillo aromático, anillo que comprende al menos un grupo etilénico, al menos un grupo hidróxido -OH, al menos un grupo oxima y cualquiera de sus sales; y
- 55 - monómeros que comprenden un grupo amina alicíclica; y

siendo dicho primer monómero, ventajosamente, un monómero cíclico que comprende al menos un grupo nitrogenado;

60 b) cuando el primer elemento metálico y dicho al menos un segundo elemento metálico son idénticos (es decir, que ambos corresponden al elemento de oro), una etapa de puesta en contacto del material obtenido en a) con una solución acuosa que comprende oro, mediante la cual el oro forma un complejo con los grupos quelantes mencionados anteriormente; y

65 b') cuando el primer elemento metálico y dicho al menos un segundo elemento metálico son diferentes, una primera etapa de puesta en contacto del material obtenido en a) con una solución alcohólica que comprende oro seguida de una segunda etapa de puesta en contacto del material con una solución acuosa que comprende dicho al menos un segundo elemento metálico.

Antes de entrar en más detalles en la descripción de esta invención, se especificarán las siguientes definiciones.

5 Por primer monómero que comprende al menos un grupo quelante de un primer elemento metálico, se entiende, convencionalmente, un monómero que lleva al menos un grupo polimerizable y que comprende al menos un grupo colgante capaz de formar un complejo con dicho primer elemento metálico, lo que significa en otras palabras, que dicho primer elemento metálico es capaz de unirse a dicho grupo colgante mediante un enlace de coordinación compartiendo un doblete libre o mediante un enlace iónico compartiendo una carga negativa que lleva dicho grupo colgante con dicho primer elemento de metal a fijar.

10 Por segundo monómero que comprende al menos un grupo quelante de al menos un segundo elemento metálico, se entiende, convencionalmente, un monómero que lleva al menos un grupo polimerizable y que comprende al menos un grupo colgante capaz de formar un complejo con dicho al menos un segundo elemento metálico. lo que significa, en otras palabras, que dicho al menos un segundo elemento metálico es capaz de unirse a dicho grupo colgante mediante un enlace de coordinación compartiendo un doblete libre o mediante un enlace iónico compartiendo una carga negativa que lleva dicho grupo colgante con dicho al menos un segundo elemento metálico a fijar.

Se entiende, de una manera convencional, que dicho primer monómero y dicho segundo monómero son diferentes entre sí.

20 Por segundo elemento metálico, cuando es diferente del oro, se entiende, convencionalmente, un elemento que pertenece a la categoría de los elementos de transición, elementos lantánidos, elementos actínidos o elementos seleccionados de Al, Ga, Ge, En, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi y Po. Más específicamente, puede ser un elemento de transición, como el cobre.

25 Este procedimiento innovador de producción de materiales poliméricos dopados con oro tiene las siguientes ventajas:

- cuando el primer elemento químico y dicho segundo elemento químico son oro, permite, mediante la elección del segundo monómero específico y la elección del medio acuoso como medio de contacto, la incorporación de una cantidad significativa de oro (por ejemplo, un contenido en masa mayor que 30 %) en el material polimérico a la vez que permite modular las propiedades morfológicas del material (por ejemplo, en términos de superficie específica, densidad); y
- cuando el primer elemento químico y el segundo elemento químico son diferentes, permite, mediante la elección del segundo monómero específico capaz de formar un complejo con al menos un segundo elemento metálico, preferiblemente en un medio acuoso y la elección de un medio alcohólico para la primera etapa de contacto y un medio acuoso para la segunda etapa de contacto, la obtención simple de un material bimetálico a base de oro; y
- es fácilmente reproducible, particularmente con respecto al nivel del primer elemento metálico y el segundo elemento metálico presente en el material polimérico, ya que este nivel está relacionado con la cantidad del primer monómero y el segundo monómero.

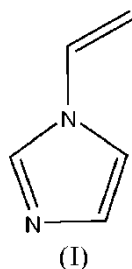
40 Como se ha mencionado anteriormente, el proceso de la invención comprende, en primer lugar, una etapa de copolimerización de al menos un primer monómero que comprende al menos un grupo quelante de dicho primer elemento metálico y al menos un segundo monómero que comprende al menos un grupo quelante de al menos un segundo elemento metálico, mediante la cual se obtiene un material polimérico que comprende unidades repetitivas procedentes de la polimerización de dicho primer monómero, unidades repetitivas que comprenden al menos un grupo quelante de dicho primer elemento metálico y unidades que comprenden agentes repetitivos procedentes de la polimerización de dicho segundo monómero, unidades repetitivas que comprenden al menos un grupo quelante de dicho al menos un segundo elemento metálico, seleccionándose dicho segundo monómero entre:

- monómeros aromáticos que comprenden al menos un anillo aromático, anillo que comprende al menos un grupo etilénico, al menos un grupo hidróxido -OH, al menos un grupo oxima y cualquiera de sus sales; y
- monómeros que comprenden un grupo amina alicíclica.

Dicho primer monómero es, ventajosamente, un monómero cíclico que comprende al menos un grupo nitrogenado, entendiéndose que este monómero cíclico es diferente del segundo monómero definido anteriormente.

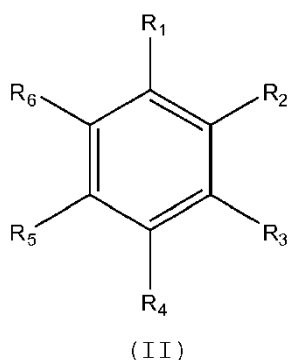
Más específicamente, el primer monómero puede ser un monómero heteroaromático que comprende uno o más átomos de nitrógeno.

60 Los monómeros heteroaromáticos que comprenden uno o más átomos de nitrógeno pueden ser monómeros de vinilimidazol, tales como un monómero de vinilimidazol que está representado por la siguiente fórmula (I):



Con respecto al segundo monómero, cuando es un monómero aromático que comprende al menos un grupo oxima, este puede estar específicamente representado por la siguiente fórmula (II):

5



en la que:

- 10 - R<sub>1</sub> es un grupo etilénico;  
 - R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> representan, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno, un grupo -OH, un grupo amina, un grupo -CHO, un grupo oxima, un grupo hidrazona, un grupo carboxilo -COOH, un átomo de halógeno, un grupo trialquilsilano y cualquiera de sus sales, siempre que al menos uno de los grupos R<sub>2</sub> a R<sub>6</sub> represente un grupo -OH y

15

al menos uno de los grupos R<sub>2</sub> a R<sub>6</sub> represente un grupo oxima.

Por grupo amina, se entiende convencionalmente un grupo amino primario -NH<sub>2</sub>, un grupo amino secundario (es decir, un grupo amina en el cual uno de los átomos de hidrógeno soportados inicialmente por el átomo de nitrógeno está sustituido por otro grupo, tal como un grupo alquilo) o un grupo amina terciaria (es decir, un grupo amina cuyos dos átomos de hidrógeno soportados inicialmente en el átomo de nitrógeno están sustituidos por otro grupo, tal como un grupo alquilo).

20

Por grupo oxima, se entiende convencionalmente un grupo que comprende la función -C=N-OH, por ejemplo un grupo que corresponde a la fórmula -CR'=NOH, donde R' representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo perfluoroalquilo, un grupo perfluoroarilo, un grupo perfluoroalquilarilo, un grupo acilo, un grupo carbonilo, un grupo trialquilsilano.

25

Por grupo hidrazona se entiende convencionalmente un grupo que comprende la función -C=NN-, por ejemplo un grupo correspondiente a la fórmula -CR'=N-NR''R''', en la que R', R'' y R''' son, independientemente el uno del otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo perfluoroalquilo, un grupo perfluoroarilo, un grupo perfluoroalquilarilo, un grupo acilo, un grupo carbonilo, o un grupo trialquilsilano.

30

Por átomo de halógeno se entiende, convencionalmente, de acuerdo con la invención un átomo seleccionado entre flúor, cloro, bromo y yodo.

35

Por "grupo alquilo" se entiende convencionalmente, de acuerdo con la invención, en lo que antecede y a continuación, un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cíclico que comprende de 3 a 20 átomos de carbono. Estos grupos incluyen metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, n-dodecanilo, i-butilo, t-butilo, ciclopropilo, ciclohexilo. Estos grupos pueden comprender en su cadena uno o más átomos seleccionados de O, S, Se y/o N.

40

Por grupo arilo se entiende, convencionalmente, de acuerdo con la invención en lo que antecede y a continuación, un grupo de 6 a 20 átomos de carbono. Entre estos grupos, se pueden mencionar los grupos bencilo, naftilo, toliilo y bifenilo.

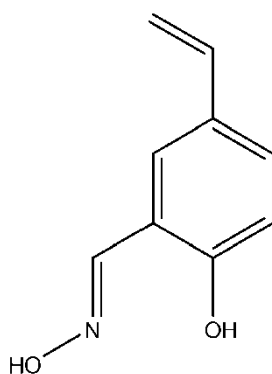
45

Por grupo alquilarilo se entiende, convencionalmente, de acuerdo con la invención lo que antecede y a continuación, un grupo arilo con la misma definición que la dada anteriormente, estando dicho grupo sustituido por al menos una cadena alquilo, que puede comprender uno o más átomos de O, N, Se y/o S.

- 5 Por grupo perfluoroalquilo, perfluoroarilo, perfluoroalquilarilo se entienden grupos en los que los átomos de hidrógeno están totalmente sustituidos por átomos de flúor (los alquilos y arilos corresponden a la misma definición que la dada anteriormente). Por ejemplo, se puede mencionar trifluorometilo -CF<sub>3</sub>, perfluoroetilo, perfluorobutilo, perfluoropropilo, perfluoropentilo, perfluorofenilo C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-, perfluorobifenilo, perfluorobencilo.
- 10 Preferiblemente, el grupo -OH y el grupo oxima están situados en posición orto uno del otro en el mismo anillo aromático, por ejemplo, en un anillo de fenilo.

Así, un monómero particular que corresponde a esta definición es un monómero que corresponde a la siguiente fórmula (III):

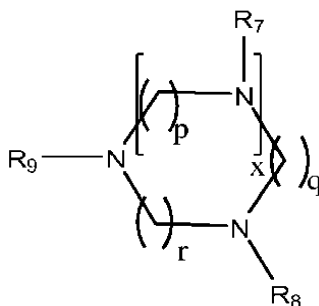
15



(III)

Los monómeros que comprenden un grupo amina alicíclica, que puede actuar como un segundo monómero, pueden ser monómeros que comprenden un grupo ciclama, tales como los monómeros que corresponden a la siguiente fórmula (IV):

20



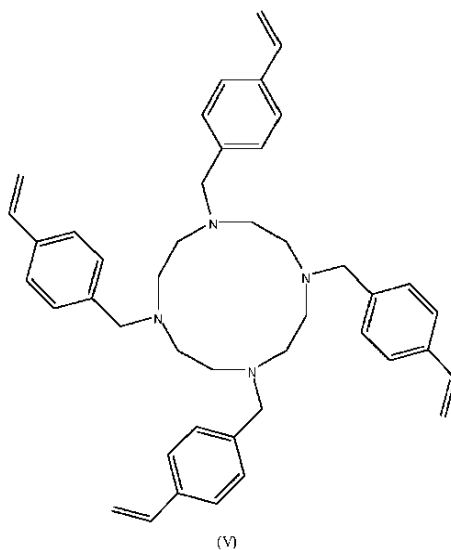
(IV)

en la que :

25

- R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> representan un grupo estirénico; y
- p, q, r, x son números enteros de 0 a 20, siempre que cuando x sea 0, (r + q) sea al menos 2, y cuando x sea igual 1, al menos uno de p, q, r sea diferente de 0.

- 30 Un monómero particular que corresponde a esta definición puede ser un monómero de la siguiente fórmula (V):

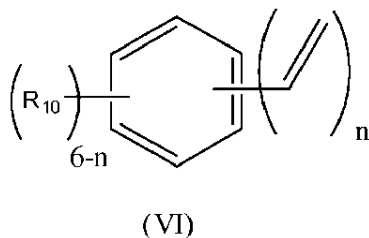


5 Además de los monómeros anteriormente mencionados, la etapa de copolimerización puede llevarse a cabo en presencia de uno o más comonómeros, siendo dichos comonómeros, generalmente diferentes de los monómeros anteriormente mencionados.

Estos comonómeros se pueden elegir entre monómeros de estireno y monómeros de acrilato.

10 Ventajosamente, los comonómeros que comprenden al menos dos grupos etilénicos, lo que garantiza su papel como agente de reticulación. Los materiales así obtenidos tienen buena resistencia mecánica.

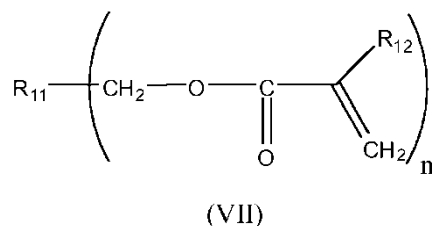
Los comonómeros que pueden usarse pueden ser monómeros estirénicos de la siguiente fórmula (VI):



15 en la cual los (6-n) R<sub>10</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo o un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo opcionalmente perfluorados y n es un número entero de 1 a 3, preferiblemente n es igual a 2.

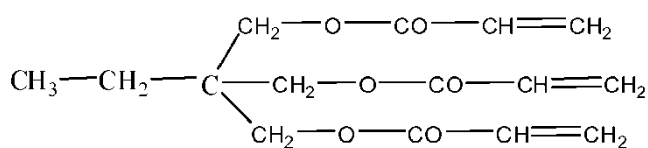
En particular, un comonómero adecuado puede ser divinilbenceno, en particular 1,4-divinilbenceno.

25 Los comonómeros que se pueden usar también pueden ser igualmente compuestos de acrilato de la siguiente fórmula (VII):



en la cual R<sub>11</sub> representa un grupo alquilo, R<sub>12</sub> representa H o un grupo alquilo y n es un número entero de 1 a 3.

30 En particular, un comonómero apropiado de este tipo puede ser trimetilolpropanotriacrilato (conocido por la abreviatura TMPTA) de la siguiente fórmula (VIII):



(VIII)

La etapa de copolimerización se lleva a cabo preferiblemente en presencia de al menos un iniciador de la polimerización, tal como un iniciador por radicales seleccionado convencionalmente entre los compuestos peroxídicos, azonitrilos (tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo (conocido con la abreviatura AiBN), el 2,2'-azodi (2,4-dimetil-4-metoxivalronitrilo) (también llamado V70), azoésteres, azoamidas.

El iniciador de la polimerización se puede introducir en el medio de polimerización en cantidades variables, por ejemplo, en cantidades que varían de 0 a 50 % en peso, con respecto a la masa total de los monómeros implicados.

La etapa de polimerización puede llevarse a cabo, además, en presencia de al menos un disolvente porógeno, que puede ser un disolvente orgánico polar o apolar y se puede seleccionar de disolventes éter (tales como tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 3-metiltetrahidrofurano), dimetilsulfóxido, disolventes ftalato (tales como dimetilftalato, dibutilftalato), disolventes alcohólicos (tales como metanol, etanol), disolventes aromáticos (tales como tolueno, fluorobenceno), disolventes de cetona y mezclas de los mismos.

El modo de polimerización puede ser de todos los tipos, tal como polimerización térmica (por ejemplo, mediante calentamiento de 40 a 100 °C) o polimerización fotoquímica en presencia de radiación ultravioleta.

En particular, la etapa a) puede llevarse a cabo:

- en presencia de un monómero de fórmula (I) con un monómero de fórmula (III) y divinilbenceno; o
- en presencia de un monómero de fórmula (I) con un monómero de fórmula (V) y divinilbenceno.

Al final de la etapa a), el material puede estar convencionalmente en forma de un gel o incluso de un material sólido poroso.

El material puede someterse, antes de la implementación de la etapa b) o b'), a uno o más lavados, para eliminar el disolvente o los disolventes orgánicos utilizados en la etapa a), pudiendo seguir a este lavado posiblemente si es necesario, una operación para reemplazar el disolvente de lavado presente en el material con el solvente usado para la etapa b) o la etapa b').

Cuando el primer elemento metálico y el segundo elemento metálico son ambos oro, el procedimiento de la invención comprende una etapa b) de puesta en contacto el material obtenido en a) con una solución acuosa que comprende oro, mediante la cual el oro forma un complejo con los grupos quelantes mencionados anteriormente, a saber, los grupos quelantes del primer monómero y los grupos quelantes del segundo monómero.

Más específicamente, la solución acuosa que comprende oro puede consistir en una solución acuosa en la que se solubiliza una sal o un complejo de oro.

A modo de ejemplo de complejo de sal o metal de oro, se pueden citar cloruros, bromuros, fluoruros, yoduros, yodatos, nitratos, sulfatos, sulfonatos, sulfitos, nitritos, fosfatos, fosfitos, cianuros, azidas, hidroxilos, cloratos, percloratos, acetatos, trifluorometanosulfonatos, trifluoroacetatos, tricloroacetatos.

Ejemplos específicos de sal de oro pueden ser HAuCl<sub>4</sub>.

Desde un punto de vista concreto, la etapa de puesta en contacto b) puede consistir en sumergir el material obtenido en la etapa a) en una solución acuosa que comprende una sal o complejo de oro durante un período de tiempo adecuado para impregnar el material, obtenido en la etapa a) y permitir que el oro forme a su vez un complejo con los grupos formadores de complejos incluidos en las unidades repetitivas procedentes de la polimerización del primer monómero y con los grupos formadores de complejos incluidos en las unidades repetitivas procedentes de la polimerización del segundo monómero.

Cuando el primer elemento metálico y dicho al menos un segundo elemento metálico son diferentes, el procedimiento de la invención comprende una primera etapa de puesta en contacto del material obtenido en a) con una solución alcohólica que comprende oro seguida de una segunda etapa de puesta en contacto del material con una solución acuosa que comprende dicho al menos un segundo elemento metálico.

Se entiende que, en este caso, los grupos formadores de complejos contenidos en las unidades repetitivas procedentes del primer monómero y los grupos formadores de complejos contenidos en las unidades repetitivas



procedentes del segundo monómero no deben tener capacidades de formación de complejos en la misma solución, lo que significa: en otras palabras, en nuestro caso:

- los grupos formadores de complejos contenidos en las unidades repetitivas procedentes del primer monómero que forma complejo con el oro en un medio alcohólico, que no es el caso de los grupos formadores de complejos contenidos en las unidades repetitivas procedentes del segundo monómero; y
- los grupos formadores de complejos contenidos en las unidades repetitivas procedentes del segundo monómero que forma complejo con el segundo elemento metálico en un medio acuoso, que no es el caso de los grupos formadores de complejos contenidos en las unidades repetitivas procedentes del primer monómero,

lo que también implica que el complejo formado entre el oro y los grupos formadores de complejos contenidos en las unidades repetitivas del primer monómero es estable en un medio acuoso.

Más específicamente, para la primera etapa de puesta en contacto, la solución alcohólica que comprende oro puede consistir en una solución alcohólica (por ejemplo, etanólica o metanólica) en la que se solubiliza una sal o un complejo de oro.

A modo de ejemplo de sal o complejo metálico de oro, se pueden citar cloruros, bromuros, fluoruros, yoduros, yodatos, nitratos, sulfatos, sulfonatos, sulfitos, nitritos, fosfatos, fosfitos, cianuros, azidas, hidroxilos, cloratos, percloratos, acetatos, trifluorometanosulfonatos, trifluoroacetatos, tricloroacetatos.

Ejemplos específicos de sal de oro pueden ser  $\text{HAuCl}_4$ .

La solución alcohólica puede ser, en particular, una solución etanólica que comprende una sal de oro  $\text{HAuCl}_4$ .

Desde un punto de vista concreto, la primera etapa de puesta en contacto puede consistir en sumergir el material obtenido en la etapa a) en una solución alcohólica que comprende una sal o complejo de oro durante un período de tiempo adecuado para impregnar el material obtenido en la etapa a) y permitir que el oro forme complejos con los grupos formadores de complejos incluidos en las unidades repetitivas procedentes de la polimerización del primer monómero, quedando los grupos formadores de complejos incluidos en las unidades repetitivas procedentes de la polimerización del segundo monómero libres porque tienen una naturaleza compleja en un medio acuoso.

Entre la primera etapa de puesta en contacto y la segunda etapa de puesta en contacto, puede proporcionarse una etapa de intercambio de disolvente que consiste en intercambiar el disolvente utilizado para la primera etapa de puesta en contacto (en este caso un disolvente alcohólico) por un disolvente utilizado para la segunda puesta en contacto (en este caso, agua).

Para la segunda etapa de puesta en contacto, la solución acuosa que comprende dicho al menos un segundo elemento metálico puede consistir en una solución acuosa, en la que se solubiliza una sal o un complejo de dicho al menos un segundo elemento metálico (por ejemplo, una sal de cobre).

A modo de ejemplos de sal o complejo metálico de dicho al menos un segundo elemento metálico, se pueden citar cloruros, bromuros, fluoruros, yoduros, yodatos, nitratos, sulfatos, sulfonatos, sulfitos, nitritos, fosfatos, fosfitos, cianuros, azidas, hidroxilos, cloratos, percloratos, acetatos, trifluorometanosulfonatos, trifluoroacetatos, tricloroacetatos, alcóxidos, acetilacetatos, ciclopentadienilos, alquínidas metálicas.

Ejemplos específicos de sal pueden ser  $\text{CuCl}_2$  o  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

La solución acuosa puede ser, en particular, una solución acuosa que comprende cloruro de cobre  $\text{CuCl}_2$ .

Desde un punto de vista concreto, la segunda etapa de puesta en contacto puede consistir en sumergir el material ya en forma de complejo con oro en una solución acuosa que comprende una sal o complejo de al menos un segundo elemento metálico durante un período de tiempo adecuado para impregnar el material y permitir que dicho al menos un segundo elemento metálico forme complejo con los grupos formadores de complejos incluidos en las unidades repetitivas procedentes de la polimerización del segundo monómero.

Independientemente de la realización prevista (etapa b) o etapa b'), la solución acuosa y/o alcohólica puede comprender un compuesto tensioactivo, cuando el material procedente de la etapa a) es un material sólido poroso.

Después de esta etapa b) o b'), el procedimiento de la invención puede comprender una o más etapas de lavado del material así obtenido, para eliminar la solución que comprende una sal o complejo de elemento metálico atrapado en la porosidad del material.

Finalmente, el procedimiento puede comprender, después de la etapa b) o b') y la etapa de lavado opcional, una etapa de secado del material obtenido. Esta etapa de secado puede consistir en someter dicho material a calentamiento, liofilización o secado con dióxido de carbono  $\text{CO}_2$  supercrítico.

Preferiblemente, la etapa de secado es una etapa de secado con CO<sub>2</sub> supercrítico. Para ello, esta etapa de secado con CO<sub>2</sub> supercrítico puede ir precedida de una etapa de intercambio de disolvente que consiste en reemplazar el disolvente presente en la porosidad del material con un disolvente miscible en CO<sub>2</sub> supercrítico. Esta etapa de secado con CO<sub>2</sub> supercrítico permite, en particular, respetar la integridad física del material.

5 Gracias al procedimiento de la invención, se obtienen materiales poliméricos dopados con oro y posiblemente otro elemento metálico pudiendo estos materiales estar en forma de espumas.

10 En particular, pueden ser materiales poliméricos dopados únicamente con oro, oro que tiene, por ejemplo, un contenido en masa superior al 30 % y dichos materiales pueden tener una densidad de menos de 100 mg/cm<sup>3</sup>.

15 En particular, incluso pueden ser materiales poliméricos dopados con dos elementos metálicos distintos, en cuyo caso el segundo elemento metálico es diferente del oro, pudiendo denominarse estos materiales poliméricos "bimetálicos".

Por ejemplo, el primer elemento metálico puede ser oro y el segundo elemento metálico puede ser cobre.

20 Así, la invención se refiere a materiales poliméricos dopados con un primer elemento metálico, que es oro, y al menos un segundo elemento metálico, siendo dicho primer elemento metálico y dicho al menos un segundo elemento metálico idénticos o diferentes entre sí, que pueden obtenerse mediante un procedimiento como el definido anteriormente, estando los materiales convencionalmente en forma de espumas.

25 Estos materiales se pueden utilizar en muchos campos que requieren el uso de materiales dopados con elementos metálicos y, en particular, en la producción de elementos diana de láser utilizada en particular en experimentos de fusión de confinamiento inercial.

También se pueden usar como catalizadores, como materiales luminiscentes o como materiales magnéticos.

30 En particular, se pueden usar como un elemento diana de láser.

35 Finalmente, pueden usarse como materiales de impresión iónicos. Para ello, los materiales dopados obtenidos por el procedimiento de la invención pueden someterse a un tratamiento ácido, destinado a eliminar una parte de los elementos metálicos que forman complejo en dicho material. Por lo tanto, los sitios vacíos constituyen huellas específicas del elemento específico del metal introducido inicialmente. A partir de este tratamiento, el resultado es un material llamado "impreso iónicamente", capaz de atrapar selectivamente el elemento metálico "impreso" cuando se pone en contacto con un fluido que comprende dicho elemento metálico. Por lo tanto, este tipo de material puede utilizarse para la extracción selectiva de metales, especialmente durante el reprocesamiento de efluentes de combustible nuclear, como la separación de lantánidos o incluso la descontaminación de fluidos biológicos.

40 La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos dados con fines ilustrativos y no limitativos.

#### Breve descripción de la figura única

45 La figura única es un gráfico que ilustra la evolución de la concentración de cobre C<sub>Cu</sub> (en %) en función del tiempo de inmersión t (en horas), siendo las curvas a), b) y c) respectivamente las obtenidas con los geles 1, 2 y 3.

#### Descripción detallada de las realizaciones particulares

##### Ejemplo 1

50 El presente ejemplo ilustra la síntesis de diferentes espumas poliméricas dopadas con oro.

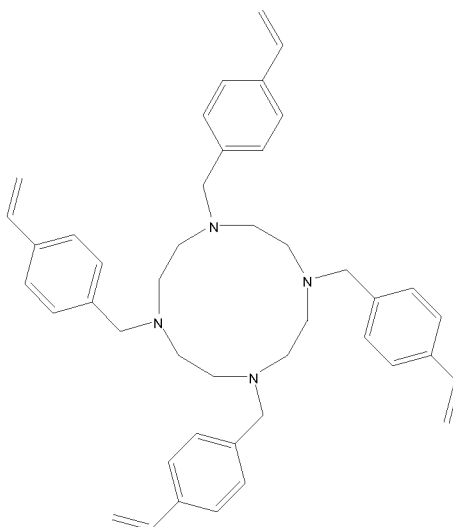
Para ello, se llevan a cabo tres etapas:

- 55
- una etapa de síntesis de un monómero que forma complejos de tipo cicleno que comprende 4 grupos estireno (en lo sucesivo simbolizados por la abreviatura TSC) (etapa a);
  - una etapa de formación de un gel polimérico por polimerización de dicho monómero en presencia de otro monómero que forma complejos (vinilimidazol) (etapa b);
  - 60 - una etapa de inmersión del gel obtenido en una solución que contiene una sal de oro seguida de secado del gel así sumergido (etapa c).

Un párrafo d) está dedicado a los resultados obtenidos.

##### a) Síntesis del monómero TSC

65 Esta etapa se refiere a la preparación del monómero TSC representado por la siguiente fórmula:



Este monómero se prepara a partir de cicleno y clorometilestireno.

5 Para ello, en un matraz de dos bocas cubierto con refrigerante y bajo una atmósfera de argón, se agita y se mantiene a reflujo durante 24 horas una solución que contiene cicleno (1 g), diclorometano anhidro (25 ml) (que permite la solubilización del cicleno), acetonitrilo anhidro (25 ml), trietilamina (8 ml) y clorometilestireno (5,7 ml). La solución se filtra a continuación a temperatura ambiente. El residuo se lava con acetonitrilo (20 ml) y luego tres veces con metanol (50 ml). El sólido se recupera y seca al vacío.

#### b) Etapa de formación del gel de polímero

15 Este ejemplo ilustra la síntesis de un gel polimérico obtenido por polimerización del monómero TSC, otro monómero que forma complejos (vinilimidazol, simbolizado en lo sucesivo como VI) y un agente reticulante, divinilbenceno (denominado en lo sucesivo DVB).

20 Para ello, en un matraz, se solubilizan el monómero TSC (0,1366 g), vinilimidazol (0,2772 g), DVB (0,0462 g) y azoisobutironitrilo (AiBN, 0,0462 g) con tetrahidrofurano (3 ml). A continuación, se añade un disolvente porógeno (ftalato de dietilo, en lo sucesivo denominado DEP) (9 ml). La solución se desgasifica con un gas inerte (argón) durante 5 minutos. A continuación, la solución (a razón de 1 ml en cada molde) se inyecta en moldes cilíndricos colocados en una atmósfera inerte. La polimerización se lleva a cabo a 60 °C durante 24 horas. Los geles se desmoldan en una solución de etanol, que se cambia tres veces.

#### 25 c) Etapa de inmersión de los geles obtenidos seguido de secado

Esta etapa de inmersión se lleva a cabo de diferentes maneras:

- 30 - una realización de acuerdo con la invención, en la que la inmersión se lleva a cabo en un medio acuoso;
- una realización no de acuerdo con la invención, en la que la inmersión se lleva a cabo en un medio alcohólico.

#### \*Realización de acuerdo con la invención

35 Para ello, un gel obtenido según la etapa b) se somete a un intercambio de disolvente, es decir a un intercambio de etanol con agua. Más específicamente, el etanol se cambia gradualmente por agua mediante el contacto sucesivo del gel con las siguientes soluciones: una solución de etanol al 100 % de agua, una solución de etanol/agua 75/25 (v/v) una solución de etanol/agua 50/50 (v/v), una solución de etanol/agua 25/75 (v/v) y agua destilada.

40 El gel se sumerge a continuación durante 48 horas en una solución acuosa de una sal de oro,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (18 ml, Au = 8,9 mg/ml). A continuación, el gel se lava tres veces con esta solución acuosa. La solución acuosa se intercambia luego gradualmente con etanol por contacto sucesivo del gel con las siguientes soluciones: agua, solución de etanol/agua 25/75 (v/v), solución de etanol/agua 50/50 (v/v), una solución de etanol/agua 75/25 (v/v) y una solución de etanol al 100 %.

45 El gel se seca a continuación mediante secado con  $\text{CO}_2$  supercrítico obteniéndose una espuma.

\*Realización no de acuerdo con la invención

El gel obtenido en la etapa b) se sumerge durante 48 horas en una solución etanólica de una sal de oro, HAuCl<sub>4</sub>\*3H<sub>2</sub>O (18 ml, Au = 8,9 mg/ml). A continuación, el gel se lava tres veces con esta solución etanólica.

5

El gel se seca a continuación mediante secado con CO<sub>2</sub> supercrítico obteniéndose una espuma.

d) Resultados

10 La espuma obtenida según la realización de acuerdo con la invención tiene una superficie específica de 156 ± 10 m<sup>2</sup>/g y un contenido en masa de oro de 39,8 ± 2,0.

La espuma obtenida según la realización no de acuerdo con la invención tiene una superficie específica de 112 ± 2 m<sup>2</sup>/g y un contenido en masa de oro de 32,1 ± 1,3.

15

Por lo tanto, los inventores han podido, sorprendentemente, demostrar que la implementación de la etapa de inmersión en un medio acuoso contribuye a aumentar el contenido de oro en el material final.

20 Sin estar sujetos a la teoría, los autores han podido atribuir este efecto técnico a la capacidad del monómero de TSC de formar complejos de oro de manera más efectiva en un medio acuoso que en un medio alcohólico.

De hecho, cuando se reproduce el ejemplo anterior, con solo TSC y DVB (en una proporción de masa de 50/50) y la etapa de inmersión se realiza en una solución etanólica, el material obtenido tiene un contenido de oro de tan solo 10,3 ± 0,4.

25

Por el contrario, cuando se reproduce el ejemplo anterior, con solo VI y DVB (en una proporción de masa de 50/50) y la etapa de inmersión se realiza en una solución etanólica, el material obtenido tiene un contenido de oro de tan solo 25,8 ± 1,2, una superficie específica de 160 ± 15 m<sup>2</sup>/g y una densidad de 88,5 ± 3,8 mg/cm<sup>3</sup>.

30 **Ejemplo 2**

El presente ejemplo ilustra la síntesis de diferentes espumas poliméricas dopadas con oro.

Para ello, se llevan a cabo tres etapas:

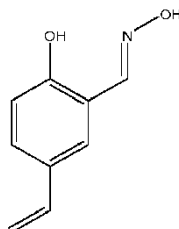
35

- una etapa de síntesis de un monómero que forma complejos: 5-yodosalicilaldoxima (en lo sucesivo, simbolizado por la abreviatura VSO) (etapa a);
- una etapa de formar un gel polimérico por polimerización de dicho monómero en presencia de otro monómero que forma complejos (vinilimidazol) (etapa b);
- 40 - una etapa de inmersión del gel obtenido en una solución que contiene una sal de oro seguido de secado del gel así sumergido (etapa c).

Un párrafo d) está dedicado a los resultados obtenidos.

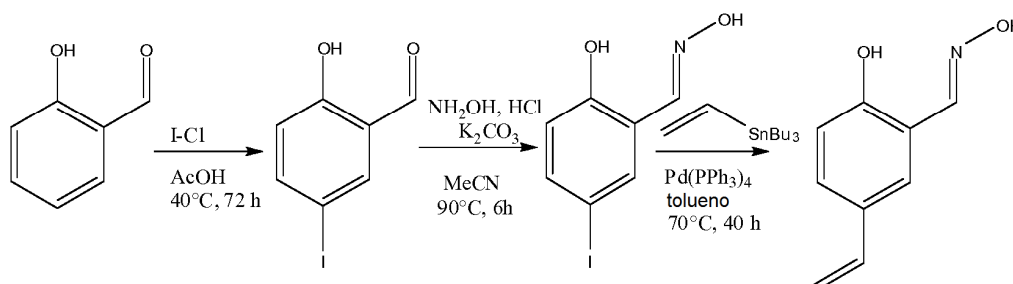
45 a) Síntesis de 5-yodosalicilaldoxima

Esta etapa ilustra la preparación de 5-yodosalicilaldoxima de la siguiente fórmula:



50

Este monómero se produce de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis:



AcOH es ácido acético, MeCN es acetonitrilo, Ph es fenilo, y Bu es n-butilo.

- 5 Así, la primera etapa consiste en obtener a partir de salicilaldehído 5-yodosalicilaldehído.

En un matraz de dos bocas de 500 ml con refrigerante se añaden con agitación 160 ml de ácido acético glacial y 1,4 ml (100 mmol) de salicilaldehído. A continuación se añade una solución de 10 g (1,1 eq., 110 mmol) de monocloruro de yodo disuelto en un mínimo de ácido acético. La reacción se agita a  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 8 días. El disolvente se evapora a continuación y el residuo se solubiliza con dietil éter (200 ml). La solución resultante se lava tres veces con las siguientes soluciones:

- 15 (i) una solución acuosa saturada de tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 100 ml);  
 (ii) una solución saturada de NaCl (100 ml); y  
 (iii) agua destilada (150 ml).

El disolvente se evapora a continuación y el producto se recristaliza en una mezcla de heptano/éter dietílico (50:50). Los cristales se recuperan por filtración sinterizada. Se lavan con heptano y se recristalizan en diclorometano.

- 20 La segunda etapa consiste en obtener 5-yodosalicilaldoxima a partir del 5-yodosalicilaldehído previamente preparado.

Para ello, se añaden 35 mmol (3,5 eq., 2,40 g) de clorhidrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ) a una solución de 4 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (35 mmol, 3,5 eq.) y 5-yodosalicilaldehído (10 mmol, 2,50 g) en 50 ml de acetonitrilo. La mezcla se calienta a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  con agitación durante 24 horas.

A temperatura ambiente, la solución se filtra en un embudo Büchner y el residuo sólido se elimina. El filtrado se evapora a continuación. El residuo se recoge en agua (250 ml). El pH se ajusta a 4 agregando una solución de ácido clorhídrico. El producto se extrae con diclorometano. La fase orgánica se seca sobre  $\text{MgSO}_4$ , se filtra y el disolvente se evapora. A continuación, el sólido se purifica por cromatografía en una columna de sílice (eluyente: heptano/éter dietílico 80/20) y después se evapora el filtrado.

La tercera etapa consiste finalmente en obtener 5-vinilsalicilaldoxima a partir de la 5-yodosalicilaldoxima previamente preparada.

35 Para ello, en un tubo Schlenk de 300 ml, secado en condiciones de Grignard y purgado con argón, se introducen, sucesivamente, con agitación y en el siguiente orden 3,94 g (15 mmol) de 5-yodosalicilaldoxima, 30 ml de tolueno anhidro, 879 mg (5 % mol) de Pd ( $\text{PPh}_3$ )<sub>4</sub> y 6,60 ml de vinilestaño  $\text{CH}_2=\text{CH-SNBu}_3$  (Bu significa n-butilo). La mezcla se desgasifica, se purga con argón y se calienta a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  con agitación vigorosa durante 48 horas.

40 Al final de la reacción, la solución se filtra en Celite (con el disolvente éter dietílico). Los disolventes del filtrado se evaporan.

45 El residuo se purifica por columna cromatográfica (eluyente: 400 ml de heptano, 500 ml de una mezcla heptano/éter dietílico 95: 5 y heptano/éter dietílico 90:10).

#### b) Etapa de formación del polimérico

50 Este ejemplo ilustra la síntesis de un gel polimérico obtenido por polimerización del monómero de VSO, otro monómero que forma complejos (vinilimidazol, simbolizado en lo sucesivo como VI) y un agente de reticulación, divinilbenceno (simbolizado en lo sucesivo como DVB).

Para ello, en un matraz se desgasifican durante 5 minutos con un gas inerte (argón) el monómero VI (0,16065 g), VSO (0,16065 g), DVB (0,1377 g) y azoisobutironitrilo (AiBN, 0,0459 g) y un disolvente porógeno DEP (9 ml). A continuación, la solución (a razón de 1 ml en cada molde) se inyecta en moldes cilíndricos colocados en una atmósfera inerte. La polimerización se lleva a cabo a 80 °C durante 24 horas. Los geles se desmoldan en una solución de etanol, que se cambia tres veces.

#### c) Etapa de inmersión de los geles obtenidos seguido de secado

Esta etapa de inmersión se lleva a cabo de diferentes maneras:

- una realización de acuerdo con la invención, en la que la inmersión se lleva a cabo en un medio acuoso;
- una realización no de acuerdo con la invención, en la que la inmersión se lleva a cabo en un medio alcohólico.

#### \*Realización de acuerdo con la invención

Para ello, un gel obtenido según la etapa b) se somete a un intercambio de disolvente, es decir a un intercambio de etanol por agua. Más específicamente, el etanol se cambia gradualmente con agua mediante el contacto sucesivo del gel con las siguientes soluciones: una solución de etanol al 100 % de agua, una solución de etanol/agua 75/25 (v/v) una solución de etanol/agua 50/50 (v/v), una solución de etanol/agua 25/75 (v/v) y agua destilada.

El gel se sumerge a continuación durante 48 horas en una solución acuosa de una sal de oro,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (18 ml, Au = 8,9 mg/ml). A continuación, el gel se lava tres veces con esta solución acuosa. La solución acuosa se intercambia luego gradualmente con etanol por contacto sucesivo del gel con las siguientes soluciones: agua, una solución de etanol/agua 25/75 (v/v), una solución de etanol/agua 50/50 (v/v), una solución de etanol/agua 75/25 (v/v) y una solución de etanol al 100 %.

El gel se seca a continuación por secado con  $\text{CO}_2$  supercrítico obteniéndose una espuma.

#### \*Realización no de acuerdo con la invención

El gel obtenido en la etapa b) se sumerge durante 48 horas en una solución etanólica de una sal de oro,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (18 ml, Au = 8,9 mg/ml). A continuación, el gel se lava tres veces con esta solución etanólica.

El gel se seca a continuación por secado con  $\text{CO}_2$  supercrítico obteniéndose una espuma.

#### d) Resultados

La espuma obtenida según la realización de acuerdo con la invención tiene una superficie específica de  $219 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$ , un contenido de oro de  $41,5 \pm 1,7$  y una densidad de  $93,4 \pm 4,3 \text{ mg}/\text{cm}^3$ .

La espuma obtenida según la realización no de acuerdo con la invención tiene una superficie específica de  $277 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$  y un contenido en masa de oro de  $15,7 \pm 0,6$ .

Por lo tanto, los inventores han podido, sorprendentemente, demostrar que la implementación de la etapa de inmersión en un medio acuoso contribuye a aumentar sustancialmente el contenido de oro en el material final.

Sin estar sujetos a la teoría, los autores han podido atribuir este efecto técnico a la capacidad del monómero de VSO de formar oro complejo en un medio acuoso y no en un medio alcohólico.

De hecho, cuando se reproduce el ejemplo anterior, con solo VSO y DVB (en una proporción de masa 50/50) y realizando la etapa de inmersión en una solución etanólica, el material obtenido tiene un contenido de oro de tan solo  $0,5 \pm 0,0$ , permitiendo este bajo contenido concluir que este monómero no permite la formación de un complejo de oro en dicho medio. El bajo contenido de oro medido en el material puede ser el resultado de la deposición de oro por absorción en la porosidad del material.

Por el contrario, cuando se reproduce el ejemplo anterior, con solo VSO y DVB (en una proporción de masa 50/50) y realizando la etapa de inmersión en agua, el material obtenido comprende tiene un contenido de oro de  $37,0 \pm 0,3$ , lo que demuestra la excepcional capacidad del VSO de formar un complejo con el oro en un medio acuoso. Sin estar sujetos a la teoría, este resultado puede atribuirse a un fenómeno de aurofilia, es decir a la atracción mutua de los átomos de oro. En cuanto a la densidad del material, es  $200 \pm 9 \text{ mg}/\text{cm}^3$ . También se puede concluir que la combinación del monómero VSO con el monómero VI hace posible aumentar el contenido de oro además de reducir la densidad por debajo de  $100 \text{ mg}/\text{cm}^3$ .

Por lo tanto, el procedimiento de la invención puede maximizar el contenido de oro mientras se controla la densidad final del material.

En conclusión, con respecto a los Ejemplos 1 y 2, los materiales dopados con oro obtenidos de acuerdo con los procedimientos de la invención tienen un contenido en masa de alrededor del 40 %, pero la superficie específica de los materiales es diferente. Por lo tanto, de acuerdo con las propiedades deseadas, la combinación de al menos dos monómeros que forman complejos de acuerdo con los procedimientos de la invención hace posible modular tanto el contenido de oro como las propiedades morfológicas.

### Ejemplo 3

El presente ejemplo ilustra la síntesis de una espuma bimetálica de oro y cobre de acuerdo con las realizaciones de la invención.

Para ello, un gel obtenido en la etapa b) del Ejemplo 2 se sumerge inicialmente durante 24 horas, en una solución etanólica de una sal de oro,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (18 ml, Au = 3 mg/ml). Durante esta etapa, las unidades repetitivas que resultan de la polimerización del monómero VI capturan el oro.

Después de esta etapa, el gel se lava tres veces con etanol y el gel resultante se somete a un intercambio de disolvente, es decir, un intercambio de etanol por agua. Más específicamente, el etanol se cambia gradualmente con agua mediante el contacto sucesivo del gel con las siguientes soluciones: una solución de etanol al 100 % de agua, una solución de etanol/agua 75/25 (v/v) una solución de etanol/agua 50/50 (v/v), una solución de etanol/agua 25/75 (v/v) y agua destilada.

El gel se sumerge a continuación durante 24 horas en una solución acuosa de una sal de cobre  $\text{CuCl}_2$  (18 ml; Cu = 3 mg/ml). Durante esta etapa, las unidades repetitivas que resultan de la polimerización del monómero VSO capturan el cobre.

A continuación, el gel se lava tres veces con esta solución acuosa. La solución acuosa se intercambia después gradualmente con etanol por contacto sucesivo del gel con las siguientes soluciones: agua, una solución etanol/agua 25/75 (v/v), una solución de etanol/agua 50/50 (v/v), una solución de etanol/agua 75/25 (v/v) y una solución de etanol al 100 %.

El gel se seca después por secado con  $\text{CO}_2$  supercrítico, obteniéndose una espuma.

El cobre forma complejos exclusivamente con las unidades repetitivas procedentes del VSO, dado que la formación de complejos tiene lugar en el medio acuoso, no estando las funciones del VSO que forman complejos ocupadas por el oro durante la primera inmersión, dado que esta primera inmersión tiene lugar en un ambiente alcohólico.

Sin estar sujetos a la teoría, esto se deduce de los siguientes ensayos complementarios:

- una prueba llevada a cabo con un gel en un medio etanólico que comprende únicamente unidades repetitivas procedentes de la polimerización del monómero VSO (denominado gel 1);
- un ensayo llevado a cabo con un gel que comprende únicamente unidades repetitivas procedentes de la polimerización del monómero VI que forma un complejo con el oro en un medio etanólico (denominado gel 2); y
- un ensayo llevado a cabo con un gel que comprende unidades repetitivas procedentes de la polimerización del monómero VI que forma un complejo con el oro en un medio etanólico y que comprende unidades repetitivas libres procedentes de la polimerización del monómero VSO (denominado gel 3).

Después de un intercambio gradual de etanol por agua, los geles se sumergen en una solución acuosa de cobre durante un período de hasta 7 horas. La concentración de la solución de cobre se mide como una función del tiempo de inmersión del gel en cuestión. Los resultados se muestran en la figura única que es un gráfico que ilustra la evolución de la concentración de cobre  $C_{\text{Cu}}$  (en %) en función del tiempo de inmersión  $t$  (en horas), siendo las curvas a), b) y c) respectivamente las obtenidas con los geles 1, 2 y 3.

El gel 2 no forma complejo con el cobre. Este resultado confirma que la formación del complejo de oro es estable en una solución acuosa a pH = 4.

El gel 1 permite, después de 7 horas de inmersión, una disminución de un 10 % de la concentración de cobre de la solución de inmersión.

El gel 3 permite, después de 7 horas de inmersión, una disminución de un 13 % de la concentración de cobre de la solución de inmersión. En este gel, la captura del cobre se lleva a cabo gracias al monómero VSO. Esta captura confirma que las funciones de formación de complejos del monómero no estaban ocupadas por átomos de oro de la primer etapa de inmersión.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un material polimérico dopado con un primer elemento metálico, que es oro y al menos un segundo elemento metálico, siendo dicho primer elemento metálico y dicho al menos un segundo elemento iguales o diferentes entre sí, comprendiendo dicho procedimiento:

a) una etapa de copolimerización de al menos un primer monómero que comprende al menos un grupo quelante de dicho primer elemento metálico y de al menos un segundo monómero que comprende al menos un grupo quelante de al menos un segundo elemento metálico, mediante la cual se obtiene un material polimérico que comprende unidades repetitivas procedentes de la polimerización de dicho primer monómero, unidades repetitivas que comprenden al menos un grupo quelante de dicho primer elemento metálico, y que comprende unidades repetitivas procedentes de la polimerización de dicho segundo monómero, unidades repetitivas que comprenden al menos un grupo quelante de dicho al menos un segundo elemento metálico, seleccionándose dicho segundo monómero entre:

- monómeros aromáticos que comprenden al menos un anillo aromático, anillo que comprende al menos un grupo etilénico, al menos un grupo hidróxido -OH, al menos un grupo oxima y cualquiera de sus sales; y
- monómeros que comprenden un grupo amina alicíclica; y

siendo dicho primer monómero un monómero cíclico que comprende al menos un grupo nitrogenado;

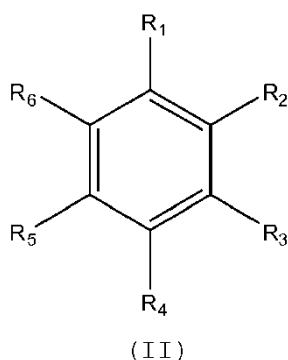
b) cuando el primer elemento metálico y dicho al menos un segundo elemento metálico son idénticos (es decir, que ambos corresponden al elemento de oro), una etapa de puesta en contacto del material obtenido en a) con una solución acuosa que comprende oro, mediante la cual el oro forma un complejo con los grupos quelantes mencionados anteriormente; y

b') cuando el primer elemento metálico y dicho al menos un segundo elemento metálico son diferentes, una primera etapa de puesta en contacto del material obtenido en a) con una solución alcohólica que comprende oro seguida de una segunda etapa de puesta en contacto del material con una solución acuosa que comprende dicho al menos un segundo elemento metálico.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer monómero es un monómero heteroaromático que comprende uno o varios átomos de nitrógeno.

3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer monómero es un monómero vinilimidazol.

4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo monómero se representa por la siguiente fórmula (II):

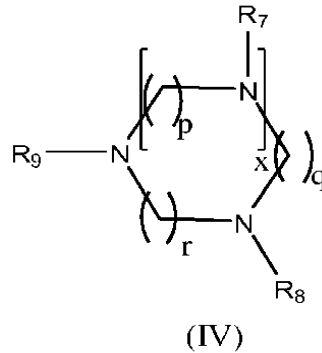


en la que:

- R<sub>1</sub> es un grupo etilénico;
- R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> representan, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno, un grupo -OH, un grupo amina, un grupo -CHO, un grupo oxima, un grupo hidrazona, un grupo carboxilo -COOH, un átomo de halógeno, un grupo trialquilsilano y cualquiera de sus sales, siempre que al menos uno de los grupos R<sub>2</sub> a R<sub>6</sub> represente un grupo -OH y al menos uno de los grupos R<sub>2</sub> a R<sub>6</sub> represente un grupo oxima.

5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el segundo monómero es un monómero que comprende un grupo ciclama que se representa por la siguiente fórmula (IV):



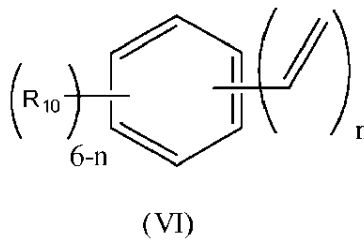


en la que :

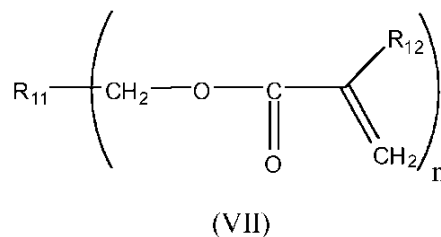
- 5 - R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> representan un grupo estirénico; y  
 - p, q, r, x son números enteros de 0 a 20, siempre que cuando x sea 0, (r + q) sea al menos 2, y cuando x sea igual 1, al menos uno de p, q, r sea diferente de 0.

10 6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de copolimerización se realiza en presencia de uno o varios comonómeros seleccionados de monómeros estirénicos y monómeros de acrilato que comprenden al menos dos grupos etilénicos.

15 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el o los comonómeros se representan por una de las siguientes fórmulas (VI) o (VII):



20 en la cual los (6-n) R<sub>10</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo o un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo eventualmente perfluorados y n es un número entero de 1 a 3;



25 en la cual R<sub>11</sub> representa un grupo alquilo, R<sub>12</sub> representa H o un grupo alquilo y n es un número entero de 1 a 3.

30 8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de polimerización se realiza en presencia de al menos un disolvente porógeno, que es un disolvente orgánico polar o apolar seleccionado entre disolventes éter, dimetilsulfóxido, disolventes ftalato, disolventes alcohólicos, disolventes aromáticos, disolventes cetónicos y las mezclas de los mismos.

35 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en la etapa b), la solución acuosa que comprende oro es una solución acuosa en la que se solubiliza una sal o un complejo de oro.

10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que, en la etapa b'), la solución alcohólica que comprende oro es una solución alcohólica, en la que se solubiliza una sal o un complejo de oro.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que, en la etapa b'), entre la primera etapa de puesta en contacto y la segunda etapa de puesta en contacto, se incluye una etapa de intercambio de disolvente, que consiste en intercambiar el disolvente alcohólico utilizado para la primera etapa de puesta contacto por agua.

12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en la etapa b'), la solución acuosa que comprende dicho al menos un segundo elemento metálico es una solución acuosa en la que se solubiliza una sal o un complejo de dicho al menos un segundo elemento metálico.
- 5 13. Material polimérico dopado con un primer elemento metálico, que es oro y al menos un segundo elemento metálico, siendo dicho primer elemento metálico y dicho al menos un segundo elemento metálico idénticos o diferentes entre sí, que se pueden obtener mediante un procedimiento tal como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 10 14. Material polimérico de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el segundo elemento metálico es oro.
15. Material polimérico de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el segundo elemento metálico es diferente al oro.

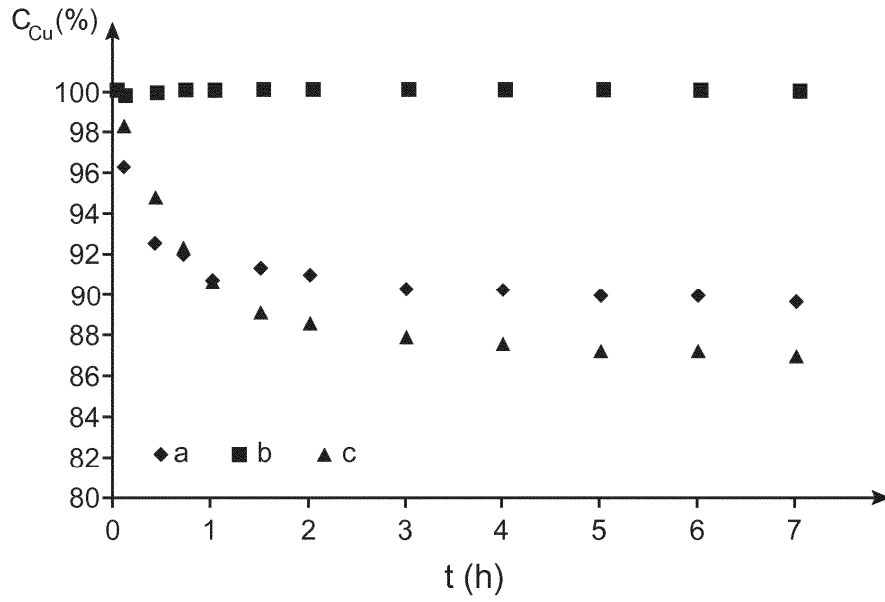


FIGURA ÚNICA