

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 138**

51 Int. Cl.:

C09K 11/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 7/06 (2006.01)
H01B 1/00 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2014 PCT/FR2014/052749**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2015 WO15063415**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2014 E 14825387 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 3063248**

54 Título: **Procedimiento de síntesis de PEDOT-(co)-polímero electrolítico**

30 Prioridad:

31.10.2013 FR 1360681

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.04.2020

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (25.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (25.0%);
UNIVERSITÉ DE BORDEAUX (25.0%) y
INSTITUT POLYTECHNIQUE DE BORDEAUX
(25.0%)

72 Inventor/es:

NAVARRO, CHRISTOPHE;
ISMAILOV, USEIN;
MUMTAZ, MUHAMMAD;
CLOUTET, ERIC;
BROCHON, CYRIL y
HADZIOANNOU, GEORGES

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 755 138 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 síntesis de PEDOT-(co)-polímero electrolítico

5 La invención se refiere a un procedimiento de síntesis de un material compuesto poli(3,4-etilendioxitiofeno)-(co)-polímero electrolítico en una sola etapa.

El poli(3,4-etilendioxitiofeno) conocido con la abreviatura PEDOT es un polímero que se ha descubierto en los laboratorios de Bayer AG en Alemania, en colaboración con el grupo AGFA, a finales de los años ochenta.

10 Se usa en particular en aplicaciones de electrónica orgánica, concretamente en celdas fotovoltaicas, aunque de forma más general en aplicaciones optoelectrónicas, debido a su buena conductividad y, más específicamente, debido a su estabilidad a la oxidación y a su transparencia.

15 Se usa junto con un (co)-polímero electrolítico que se añade después de la síntesis de modo que el complejo resultante forme un sistema donador-aceptor y sea soluble en agua. La síntesis del PEDOT se efectúa generalmente en presencia de un tensioactivo que a veces es difícil de eliminar.

20 El solicitante ha descubierto que se puede preparar un látex compuesto de PEDOT-(co)-polímero electrolítico de forma simultánea, es decir, en una sola etapa. Además de simplificar el procedimiento, el PEDOT-(co)-polímero electrolítico se obtiene directamente, sin un aditivo complementario tal como un tensioactivo, desempeñando el (co)-polímero electrolítico la función de estabilizante. Asimismo, el látex obtenido es más estable cuando se prepara de esta forma en comparación con una adición de (co)-polímero electrolítico al PEDOT ya preparado.

25 Técnica anterior:

El documento WO2013150242 describe copolímeros de bloques PEDOT-bloque-polielectrolito empleados como dispersantes de nanocargas. Este documento no se refiere a un procedimiento de síntesis simultánea de PEDOT y de polielectrolito.

30 El documento US2012138913 describe la síntesis de PEDOT:sulfonato de poliestireno pero en la que solo el monómero EDOT se usa conjuntamente con el sulfonato de poliestireno previamente sintetizado.

35 El documento US2006047030 describe la síntesis de PEDOT : poliestireno : poliestireno ácido sulfónico pero en la que solo el monómero EDOT se usa conjuntamente con el poliestireno ácido sulfónico previamente sintetizado.

El documento DE202012007001 describe composiciones PEDOT : polielectrolitos pero cuya síntesis no se efectúa simultáneamente a partir de monómeros EDOT y los constituyentes del polielectrolito.

40 El documento US2008105854 del mismo modo no describe la síntesis simultánea del PEDOT y del polielectrolito.

Resumen de la invención:

45 La presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis simultánea de PEDOT y de (co)-polímero electrolítico que comprende las etapas sucesivas siguientes:

- preparación de una solución de agua y de monómero iónico con agitación a una temperatura comprendida entre 15 y 25 °C en un reactor,
- introducción de una solución de EDOT previamente disuelta en un disolvente,
- 50 - agitación hasta disolución,
- introducción de una dispersión de disolvente-monómero no iónico,
- agitación hasta blanqueamiento de la dispersión resultante,
- calentamiento a una temperatura comprendida entre 35 y 55 °C,
- introducción de una solución de iniciador y del resto de EDOT,
- 55 - continuación de la agitación y del calentamiento paralelamente a la introducción de forma continua o semicontinua de la solución del resto de EDOT y de iniciador.

Se entiende, por supuesto, que este procedimiento puede comprender otras etapas preliminares, intermedias o posteriores a las indicadas previamente.

60 Descripción detallada:

65 Por "polimerización simultánea de un látex compuesto de poli(3,4-etilendioxitiofeno) y de (co)-polímero electrolítico" se entiende una polimerización en la que los monómeros 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) y los monómeros precursores del (co)-polímero electrolítico se polimerizan simultáneamente usando el mismo iniciador.

Por "(co)-polímero electrolítico" se entiende cualquier polímero que comprende al menos un monómero iónico.

Se puede tratar de cualquier combinación de monómero iónico y no iónico.

5 Los monómeros iónicos pueden ser sulfonato de estireno, sales del ácido acrílico, compuestos que llevan una función fosfonil imida o también sulfonil imida. Preferentemente se trata de sulfonato de estireno sódico o potásico y, más preferentemente, se trata de sulfonato de estireno sódico.

10 Los monómeros no iónicos pueden ser estireno, estirenos sustituidos, (met)acrilatos de alquilo.

Preferentemente son estireno.

15 La polimerización simultánea del EDOT y los monómeros precursores del (co)-polímero electrolítico se efectúa en emulsión usando un iniciador hidrosoluble. Este se trata preferentemente de un persulfato y, más en particular, del persulfato de amonio, aunque se puede usar cualquier otro iniciador hidrosoluble. El persulfato de amonio permite polimerizar de forma oxidante el EDOT para dar PEDOT y los monómeros precursores del (co)-polímero electrolítico para dar el (co)-polímero electrolítico por vía radicalaria. La polimerización se puede efectuar en lotes, de forma continua o semicontinua, con o sin una etapa previa de síntesis de una semilla. Preferentemente, la polimerización se lleva a cabo de forma semicontinua. La temperatura de síntesis está comprendida entre 35 y 55 °C, preferentemente entre 40 y 50 °C y, aún más preferentemente, entre 44 y 46 °C.

20 El látex compuesto (co)-polímero (3,4-etilendioxitiofeno)-polielectrolito se puede usar para dispersar nanocargas tales como nanotubos de carbono (NTC), ya sean de pared simple o de pared múltiple, grafenos, fullerenos o una combinación de estas nanocargas.

25 El látex compuesto (co)-polímero (3,4-etilendioxitiofeno)-polielectrolito se puede usar para fabricar películas transparentes conductoras en presencia o no de nanocargas. Las películas transparentes conductoras se pueden usar en celdas orgánicas fotovoltaicas o en cualquier otra aplicación optoelectrónica.

30 Ejemplo 1:

Síntesis de un látex PEDOT-Poliestireno-co-Sulfonato de poliestireno:

35 El reactor de polimerización se equipa con una doble pared que permite la circulación de un fluido de intercambio de calor para calentar/enfriar el sistema, un tubo que permite la introducción de una sonda para medir la temperatura del medio, un tubo que permite la introducción de nitrógeno gaseoso para purgar el oxígeno que puede inhibir la reacción de polimerización, un agitador conectado a un motor que le permite girar a una velocidad variable, dos tubos que permiten la adición de aditivos y un tubo conectado a un sistema de condensación / reflujo.

40 El reactor se carga con 390 mg de sulfonato de estireno (1 mol /equivalente) disueltos en 10 ml de agua desmineralizada (concentración de 0,04 g/ml). La agitación se ajusta a 450 revoluciones por minuto (r.p.m.). Mediante una entrada de nitrógeno, la materia prima del reactor se desgasifica durante al menos 15 minutos hasta que la solución es homogénea. A continuación el reactor se deja bajo un flujo de nitrógeno permanente.

45 En una segunda etapa, se preparan en recipientes adecuados las tres mezclas siguientes:

- a) una solución a partir de 0,2 ml (es decir 266 mg = 1 mol /equivalente) de EDOT y 6,6 ml de isopropanol;
- b) una dispersión de 0,15 ml (es decir 137,2 mg = 0,6 mol /equivalente) de estireno (St) en 3,4 ml de isopropanol usando un baño de ultrasonidos;
- 50 c) una solución de 1,057 g (es decir 2,3 mol /equivalente con respecto al EDOT y 0,1 mol /equivalente con respecto al St + SS) de persulfato de amonio en 26,4 ml de agua desmineralizada (concentración de 0,04 g/ml).

A continuación, se inicia la agitación del reactor a 600 r.p.m. y se introduce la primera solución de EDOT (a). La temperatura de reacción se controla a 25 °C ± 2 °C. Cuando los componentes del reactor están mezclados, se introduce la dispersión de monómero estireno (b) en el reactor. Una vez que el medio de reacción se ha vuelto blanco (formación de la semilla de látex), la especificación de calentamiento se eleva a fin de alcanzar la temperatura de 45 °C en el reactor. Cuando se alcanza esta temperatura, se introduce el primer cuarto de la solución de iniciador (c) y el color del medio de reacción cambia progresivamente a verde/vidrio azul, lo que demuestra el inicio de la polimerización del EDOT. Al cabo de 3 horas de reacción, se inicia la dosificación continua del iniciador (c) restante, un cuarto cada 3 horas (3 veces), por medio de bombas o de una bomba de jeringa, manteniendo la temperatura del reactor a 45 °C ± 2 °C.

60 Al final de la adición, la temperatura se mantiene a 45 °C ± 2 °C durante 2 horas más, antes de enfriar y descargar el producto. La purificación del producto final se efectúa mediante ultrafiltración. El filtro utilizado es de 100 kilodaltons. El rendimiento de esta reacción se establece en un 80 %.

El producto final se caracteriza mediante las siguientes técnicas diferentes.

5 La técnica de DLS (dispersión dinámica de la luz (*Dynamics Light Scattering*)) muestra una polidispersidad (PDI) de las partículas del orden de 0,16 y la dimensión de 80 nm del diámetro volumétrico (Figura 1). Las partículas están negativamente cargadas y el valor del potencial Z es igual a 75,8 mV (Figura 2).

Las partículas esféricas se observan en el microscopio de transmisión (Figura 3) y mediante AFM (Figura 4).

10 Ejemplo 2.

El látex PEDOT-Poliestireno-co-Sulfonato de poliestireno preparado en el ejemplo 1 se compara con un látex comercial (PH1000 de la empresa Clevios).

15 Estos productos se dispersan en agua desionizada (1 % en masa) y se someten a un cizallamiento usando un dispositivo Ultra Turrax T18 de IKA, a diferentes velocidades (15 500, 20 000, 24 000 r.p.m.) durante 5 minutos para cada velocidad.

20 A continuación se mide el tamaño de las partículas mediante DLS. En ninguno de los ensayos el tamaño de las partículas cambia, lo que demuestra la buena estabilidad del producto comercial o del producto preparado de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de síntesis simultánea de poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y de (co)-polímero electrolítico que comprende las etapas sucesivas siguientes:
- preparación de una solución de agua y de monómero iónico seleccionado entre sulfonato de estireno, sales del ácido acrílico, compuestos que llevan una función fosfonil imida o también sulfonil imida, con agitación a una temperatura comprendida entre 15 y 25 °C en un reactor,
 - 10 - introducción de una solución de 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) previamente disuelta en un disolvente,
 - agitación hasta disolución,
 - introducción de una dispersión de disolvente-monómero no iónico seleccionado entre estireno, estirenos sustituidos, (met)acrilatos de alquilo,
 - agitación hasta blanqueamiento de la dispersión resultante, signo de la formación de la semilla de látex,
 - calentamiento a una temperatura comprendida entre 35 y 55 °C,
 - 15 - introducción de una solución de iniciador hidrosoluble seleccionado de forma no limitante entre los persulfatos y del resto de EDOT,
 - continuación de la agitación y del calentamiento paralelamente a la introducción de forma continua o semicontinua de la solución del resto de EDOT y de iniciador.
- 20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el (co)-polímero electrolítico está constituido por estireno y sulfonato de estireno.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el (co)-polímero electrolítico está constituido por una sal de ácido acrílico y al menos un (met)acrilato de alquilo.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el iniciador es hidrosoluble.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el iniciador es un persulfato.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el iniciador es el persulfato de amonio.

Figura 1: tamaño de las partículas del látex compuesto poli(3,4-etilendioxitiofeno)-(co)-estireno-sulfonato de estireno

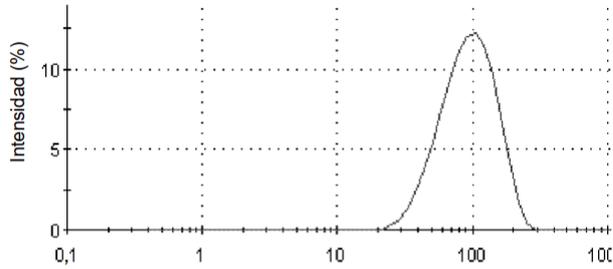


Figura 2: potencial zeta del látex compuesto poli(3,4-etilendioxitiofeno)-(co)-estireno-sulfonato de estireno

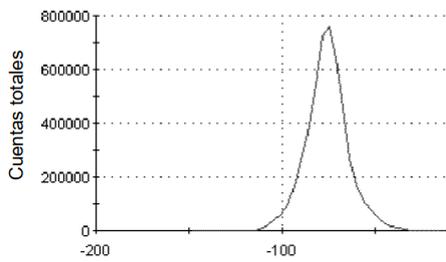


Figura 3: imágenes TEM en dos magnitudes (a y b) del látex compuesto poli(3,4-etilendioxitiofeno)-(co)-estireno-sulfonato de estireno

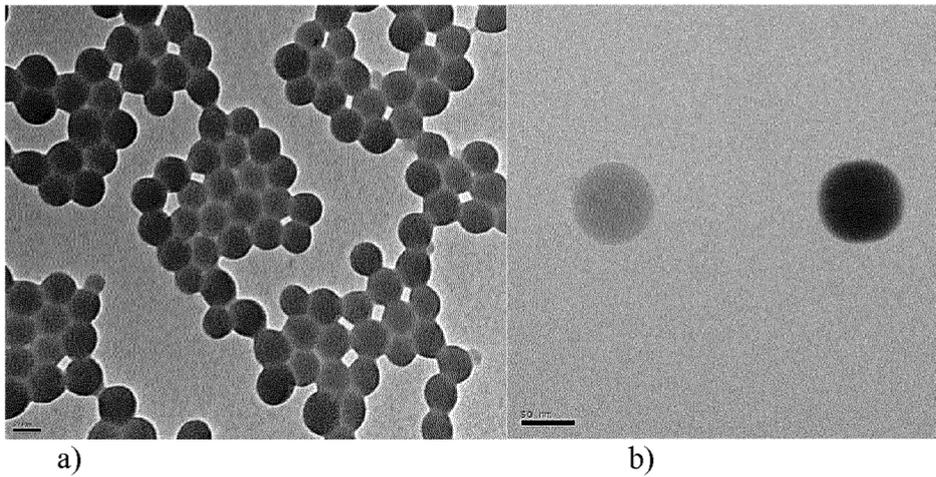


Figura 4: imágenes AFM del látex compuesto poli(3,4-etilendioxitiofeno)-(co)-estireno-sulfonato de estireno

