



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 092 426**

② Número de solicitud: 9300155

⑤ Int. Cl.⁶: H01B 1/12

C08G 73/00

C07D 209/04

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **28.01.93**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.11.96**

Fecha de concesión: **29.10.97**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.12.97**

⑮ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.12.97

⑰ Titular/es: **Consejo Superior
de Investigaciones Científicas
Serrano 117
28006 Madrid, ES**

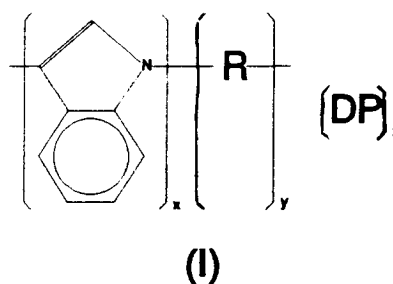
⑱ Inventor/es: **Millán Rodríguez, J.;
Martínez Albillos, G. y
Gómez-Elvira González, J.M.**

⑳ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Nuevos copolímeros a base de indol.**

㉑ Resumen:

Nuevos copolímeros a base de indol. La presente invención se refiere a un nuevo tipo de copolímeros de base indol de fórmula general (I), en la que R puede ser los heterociclos tiofeno y pirrol DP son restos del agente oxidante que actúa como agente dopante. Para la obtención de los copolímeros se hace reaccionar indol con los heterociclos tiofeno o pirrol preferentemente a temperatura entre 25-30°C en presencia de agente oxidante tal como el cloruro férrico, disueltos en cloroformo. En ambos casos se utilizan distintas relaciones molares de oxidante/monómero entre 1.5 y 5 y de comonómero/indol entre 1.5 y 9. Al final de la reacción se precipita el copolímero con una mezcla metanol/agua (1:1 en peso). Estos polímeros se caracterizan por presentar una marcada conductividad eléctrica y ser fácilmente solubles, lo que les hace ser aptos para diversas aplicaciones como conductores.



Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 092 426 B1

DESCRIPCION

Nuevos copolímeros a base de indol.

5 **Campo de la técnica**

Polímeros conductores eléctricos

Copolímeros indol - tiofeno/pirrol

10 **Introducción**

Uno de los campos donde los materiales polímeros actualmente son insustituibles es en la industria eléctrica y electrónica donde siendo ampliamente utilizados como aislantes se les contempla como los materiales conductores del futuro para aplicaciones como el almacenamiento de energía (baterías), el transporte de la misma (cables de alta tensión) y en multitud de componentes y dispositivos [“Polymers for the electronics industry” J.M.G. Cowie, *Polymers: chemistry and physics of modern materials*, Cap. 17, p.399, 2^a ed., Chapman y Hall, New York, 1991].

Estos materiales deben presentar una buena estabilidad térmica. Sus características eléctricas, les proporcionan mínimas pérdidas de energía y una buena disipación de la energía producida por la corriente durante la conducción eléctrica, lo que es de enorme importancia en las aplicaciones anteriormente mencionadas.

25 **Estado de la técnica**

Durante los últimos años se han conseguido grandes avances en el conocimiento de los requisitos estructurales y electrónicos necesarios para que un polímero sea considerado conductor [“Solitons, polarons and bipolarons in conjugated polymers”, R.R. Chance, D.S. Boudreaux, J.L. Brédas y R. Silbey, *Handbook of conducting polymers*, Cap. 24, p. 825. ed. T.A. Skotheim, Marcel Dekker, New York, 1986]. No obstante, el reto actualmente está en conseguir estructuras orgánicas susceptibles de proporcionar adecuada conductividad.

Desde el punto de vista estructural los polímeros conductores son polímeros con dobles enlaces conjugados en su cadena principal, siendo los poliheterociclos uno de los grupos más característicos de este tipo de materiales.

Muchas son las referencias aparecidas recientemente sobre polímeros conductores a base de poliace-tileno. politiofeno y polipirrol principalmente, siendo el método de obtención más habitual la electropolimerización del correspondiente monómero [“Electro chemical synthesis of conducting polymers”, A.F. Díaz y J. Barton, *Handbook of conducting polymers*, Cap. 3, p.81, ed. T.A. Skotheim, Marcel Dekker, New York, 1986]. Sin embargo, la síntesis electroquímica es lenta y es de gran interés conseguir síntesis químicas eficaces. En este sentido. la polimerización con agentes oxidantes está siendo considerada como la vía más prometedora en la obtención de estructuras conductoras.

A diferencia del politiofeno y del polipirrol, el poliindol es un polímero apenas conocido en la bibliografía [R.J.Waltman, A. F. Díaz y J. Bargon, *J.Phys.Chem.*, **88**, 4343 (1984); R.Lazzaroni, A. De Pryck, Ch. Debaisieux, J. Riga, J. Verbist, J.L. Brédas, J. Delhalle y J.M. André, *Synth. Met.*, **21**, 189 (1987)] y en las pocas ocasiones que se referencia el método de síntesis utilizado es la polimerización electroquímica.

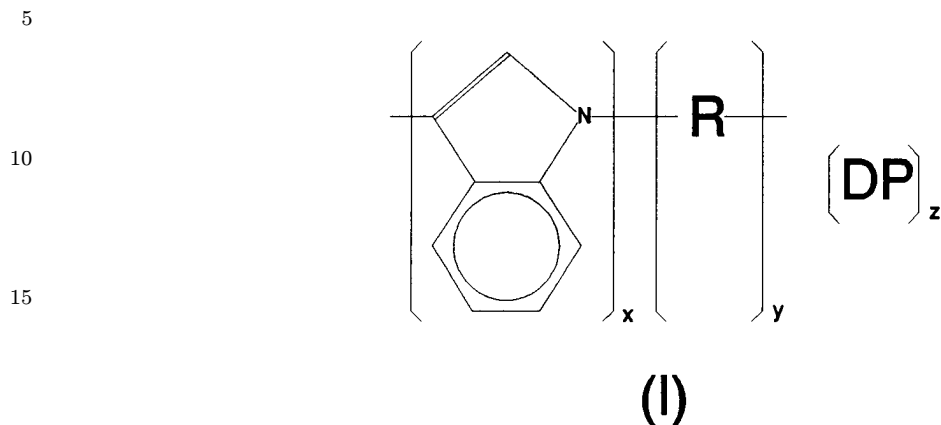
Estos polímeros conductores, aparte de la mencionada dificultad en su síntesis, presentan el inconveniente de su baja estabilidad química (caso del poliacetileno, muy buen conductor pero muy fácilmente oxidable) o su difícil conformación debido a su inestabilidad térmica a alta temperatura y/o a no ser solubles en disolventes convencionales, lo que impide su conformado por fusión o evaporación del disolvente.

Los copolímeros objeto de la presente invención se diferencian de los descritos en que su síntesis se realiza en disolución, lo que unido a unas características eléctricas semejantes a las de aquellos, permite su conformado por evaporación del disolvente.

60

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo tipo de copolímeros de base indol de fórmula general (I):



en la que R puede ser los heterociclos tiofeno y pirrol y DP son restos del agente oxidante que actúa como agente dopante. Los valores de x e y en la fórmula general 1 indican el número de unidades de cada comonómero (x=indol; y=tiofeno o pirrol) y z es la concentración de iones Cloruro (Cl^-) correspondiente a los restos del agente oxidante.

25

Síntesis

Para la obtención de los copolímeros se hace reaccionar, en un disolvente orgánico tal como el cloroformo, indol con uno de los heterociclos tiofeno o pirrol, preferentemente a una temperatura comprendida entre 25 y 30°C, en presencia de agente oxidante, ej. cloruro férrico. En ambos casos se utilizan distintas relaciones molares de oxidante/monómero y de comonómero/indol. Al final de la reacción se precipita, en ambos casos, con una mezcla metanol/agua (1:1 en peso).

30

Descripción detallada de la invención

La combinación de estructuras dentro de un mismo material, especialmente controlando la arquitectura estructural mediante copolimerización, puede ofrecer amplias posibilidades para la obtención de propiedades conductoras. Por otra parte, y como se ha dicho anteriormente, la elección del método químico de polimerización mediante agentes oxidantes ofrece grandes ventajas para conseguir estructuras conductoras adecuadas.

40

El método que se propone es la copolimerización del indol con los heterociclos tiofeno o pirrol. En todos los casos se han utilizado temperaturas entre 25 y 30°C y distintos agentes oxidantes especialmente el cloruro férrico y un disolvente orgánico tal como el cloroformo. Para la obtención de copolímero de indol/tiofeno se utilizan relaciones molares de oxidante/monómero entre 1.5 y 5 (preferentemente entre 2 y 4) y tiofeno/indol entre 1.5 y 9 (preferentemente entre 2 y 5). En el caso de copolímero de pirrol se utilizan relaciones molares oxidante/monómero entre 0.5 y 5 (preferentemente entre 1 y 3) y pirrol/indol entre 0.5 y 7 (preferentemente entre 1 y 3). En ambos casos, al final de la reacción la masa de reacción se precipita con una mezcla metanol/agua (relación 1:1 en peso).

45

50

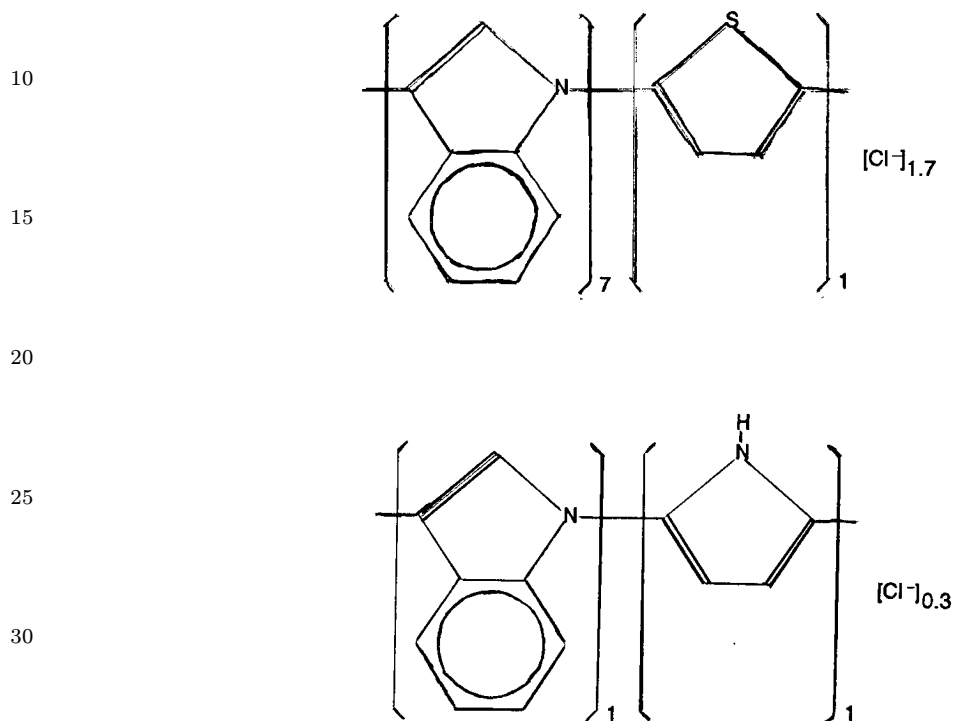
La conductividad eléctrica de estos compuestos, para el caso del copolímero de pirrol es mayor que la del propio poliindol.

Ejemplos

Para ilustrar la obtención de estos compuestos, Se describe un ejemplo de cada caso. La copolimerización de indol con tiofeno empleando concentración tiofeno/indol igual a 2,8 y relación oxidante/monómero igual a 3, se ha caracterizado por microanálisis y se obtiene una composición de siete unidades de indol por cada unidad de tiofeno. La caracterización por microanálisis demuestra la existencia de restos del agente oxidante encontrándose una concentración de 1,7 en Cl^- .

60

La copolimerización entre el indol y el pirrol a temperaturas comprendidas entre 25 y 30°C con relaciones de concentración de oxidante/monómero y de comonómero/indol igual a la unidad se ha caracterizado por espectroscopía infrarroja y por microanálisis y demuestra que existe una relación equimolecular de los comonómeros en el compuesto final. La concentración de restos de agente oxidante, obtenida por microanálisis, es de 0,3 en Cl⁻.



35 A continuación se dan las condiciones operativas bajo las que se han realizado la síntesis de estos dos compuestos.

Ejemplo 1

40 Copolímero indol-tiofeno

Se prepara una suspensión de 0,256 equivalentes redox de cloruro férrico (41,5 g) de la firma Panreac[®] en 300 ml de cloroformo de la firma Merck[®] (secado con cloruro cálcico y percolado en columna de alúmina y metanol de la firma Merck[®]) y se termostatiza a 25°C, con agitación continua, en un reactor de vidrio de 1000 ml con doble camisa y dos bocas. En una de las bocas se adapta un refrigerante de reflujo con un tubo de cloruro cálcico y por la otra, se añade lentamente una disolución de 0,128 equivalentes redox de indol (7,5 g) de la firma Merck[®] 0,128 equivalentes redox del comonómero tiofeno (5,4 g) de la firma Merck[®] en 225 ml de cloroformo.

50 Después de 16 horas de reacción, se vierte la masa de reacción en 1000 ml de metanol para disolver el cloruro férrico sin reaccionar y se filtra. El sólido insoluble así obtenido se lava en soxhlet con metanol durante 12 horas y, por último, se seca a temperatura de 30°C y vacío.

Ejemplo 2.

55

Copolímero indol-pirrol

Para la obtención del copolímero indol-pirrol se lleva a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 añadiendo lentamente una disolución de 0,128 equivalentes redox de indol (7,5 g) de la firma Merck[®] y 0,128 equivalentes redox del comonómero pirrol (4,3 g) de la firma Merck[®] en 225 ml de cloroformo. La purificación, extracción y secado se realizan como en el ejemplo 1.

60

Ejemplo 3

Conductividad eléctrica

5 La conductividad eléctrica de estos compuestos aparecen en la Tabla 1, y como se observa para el caso del copolímero de pirrol es mayor que la del propio poliindol. Aunque la conductividad es menor que la del polipirrol.

TABLA I

10 *Composición inicial de monómeros y agente oxidante y conductividad eléctrica de copolímeros a base de indol*

15	Monómeros	r	r'	Conductividad x10 ⁵ S.cm ⁻¹	Relación molar en el copolímero
20	Indol	0.9	-	5.7	-
	Tiofeno	1.0	-	20.2	-
	Pirrol	1.0	-	22.5	-
	indol + tiofeno	1.0	0.99	1.1	-
	indol + tiofeno	3.0	2.80	0.1	7:1
25	indol + pirrol	1.0	1.01	15.1	1:1

r = equivalentes oxidante/equivalentes monómeros

30 r' = equivalentes comonómeros/equivalentes indol

35

40

45

50

55

60

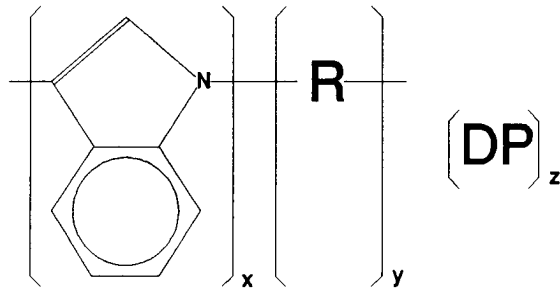
REIVINDICACIONES

1. Nuevos copolímeros a base de indol, obtenidos por copolimerización entre indol con los heterociclos tiofeno o pirrol, **caracterizados** por responder a la fórmula general (I):

5

10

15



(I)

20

25

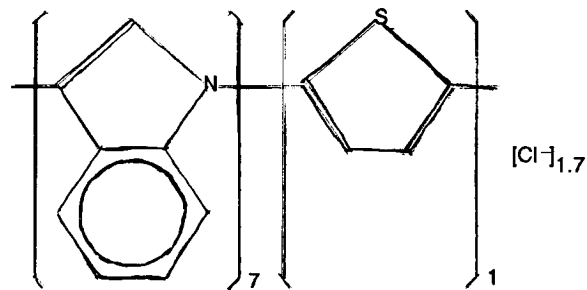
en la que R es el heterociclo tiofeno o pirrol y DP es el resto del agente oxidante que actúa como agente dopante. Los valores de x e y en la fórmula general I indican el número de unidades de cada comonomero (x=indol; y=tiofeno o pirrol) y z es la concentración de iones Cloruro (Cl), correspondiente a los restos del agente oxidante.

30

2. Nuevos copolímeros a base de indol, según la reivindicación 1 en la que el copolímero de base indol responde a la fórmula

35

40



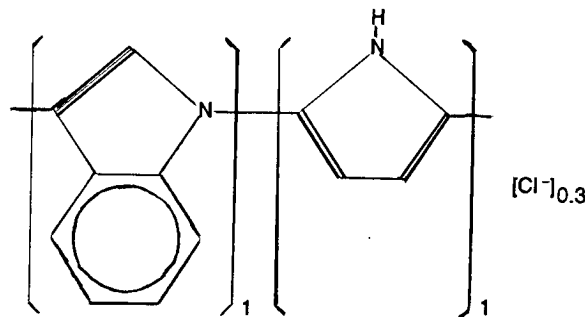
45

3. Nuevos copolímeros a base de indol, según la reivindicación 1 en la que el copolímero base indol responde a la fórmula

50

55

60



4. Nuevos copolímeros a base de indol, según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados** porque para su obtención se hace reaccionar, en un medio orgánico tal como el cloroformo, indol con los heterociclos

tiofeno o pirrol, preferentemente a temperaturas comprendidas entre 25 y 30 °C, en presencia de agente oxidante tal como el cloruro férrico, utilizándose relaciones molares de oxidante/monómero comprendidas entre 1.5 y 5 y de comonómero/indol comprendidas entre 1.5 y, 7 respectivamente.

5 5. Nuevos copolímeros a base de indol, según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados** porque, para su utilización, al final de la reacción, el copolímero obtenido en solución orgánica, se precipita con una mezcla metanol/agua (1:1 en peso).

10 6. Nuevos copolímeros a base de indol, según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados** porque estos copolímeros pueden ser utilizados como conductores eléctricos, especialmente en el caso de copolímeros indol-pirrol.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁶: H01B 1/12, C08G 73/00, C07D 209/04

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP-0509588-A (SOLVAY) 21.10.93 * Página 2, líneas 1-3,17,26,31,36,39-40; página 3, líneas 1-5,9-21,33,46-48; reivindicaciones 1,5-10,12 *	1,4,6
A	EP-0323656-A (SOLVAY) 12.07.89 * Página 2, líneas 1-5,16-17,37-46,52-53; página 3, líneas 51-52,57-58; reivindicaciones 1,2,3 *	1,2,3,4,6
A	R. LAZZARONI, A. DE PRYCK, CH. DEBAISIEUX, J. RIGA and J. VERBIST. Electronic structure of conducting polymers from heteroaromatic bicyclic compounds. Synthetic Metals, 21 (1987) 189-195	
A	ROBERT J. WALTMAN, A.F. DIAZ, and JOACHIM BARGON. Substituents Effects in the Electropolymerization of Aromatic Heterocyclic Compounds. J. Phys. Chem. 1984, 88, 4343-4346	
A	ES-2028856-T (SOLVAY) 16.07.92 * Página 2, columna 1, líneas 3-5,18-20,59-66; página 3, columna 4, líneas 12-18 *	1,2,6
A	EP-0323540-A (THE BOEING COMPANY) 12.07.89 * Página 2, líneas 3-4; página 3, líneas 6-10; página 4, líneas 1-10; reivindicación 1 *	1

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

25.01.95

Examinador

S. González Peñalba

Página

1/1