



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 199 665**

② Número de solicitud: 200200229

⑤ Int. Cl.7: **C08G 61/12**

H01B 1/12

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **31.01.2002**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **16.02.2004**

Fecha de la concesión: **28.01.2005**

④ Fecha de anuncio de la concesión: **01.03.2005**

④ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.03.2005

⑦ Titular/es: **Centro de Tecnologías Electroquímicas
Fundación Cidetec
Paseo Miramón 196 (Parque Tecnológico de
Miramón)
20009 San Sebastián, Guipúzcoa, ES**

⑦ Inventor/es: **Pomposo Alonso, José Adolfo;
Alesanco Mendibe, Yolanda;
Grande Tellería, Hans Jürgen y
Rodríguez Parra, Francisco Javier**

⑦ Agente: **Izquierdo Faces, José**

⑤ Título: **Compuestos de polipirrol altamente conductores y procedimiento para su preparación.**

⑦ Resumen:

Compuestos de polipirrol altamente conductores y procedimiento para su preparación.

Compuestos altamente conductores del polímero conductor intrínseco polipirrol para fines industriales, preferentemente para realización de baterías eléctricas y procedimiento de preparación de dichos compuestos por polimerización química oxidativa de pirrol en agua caracterizado por el empleo de aditivos promotores de la conductividad y de la estabilidad del material resultante, que comprende la adición, en una o varias veces y bajo agitación fuerte, del pirrol a una disolución acuosa que contiene uno, o más, agentes oxidantes y uno, o más, aditivos promotores de la conductividad y de la estabilidad. Dicho procedimiento permite obtener compuestos de polipirrol de conductividad eléctrica superior a 250 S/cm, con rendimientos de reacción cercanos al 100% y tiempos de reacción inferiores a 1 h. Asimismo, permite conseguir compuestos de polipirrol que conservan su conductividad eléctrica tras prolongados tiempos a elevadas temperaturas.

ES 2 199 665 B1

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

DESCRIPCION

Compuestos de polipirrol altamente conductores y procedimiento para su preparación.

Campo de la invención

Esta invención se refiere a compuestos altamente conductores del polímero conductor intrínseco polipirrol preparados por polimerización química oxidativa del monómero pirrol en agua, en presencia de agentes oxidantes y aditivos promotores de la conductividad y de la estabilidad del material resultante. También se refiere a un procedimiento para la preparación de tales compuestos de polipirrol altamente conductores para fines industriales, preferentemente para realización de baterías eléctricas.

Antecedentes de la invención

En general, la preparación de polímeros conductores intrínsecos del tipo polipirrol, polianilina o politiofeno, se puede llevar a cabo por dos métodos de síntesis: polimerización electrolítica y polimerización química oxidativa. En ambos casos, se obtienen un material policonjugado, que en estado oxidado, es conductor eléctrico. En ese estado, existen cargas positivas de tipo polarón (radical-catión) o bipolarón (dicatión) distribuidas a lo largo de las cadenas de polímero, compensadas por aniones para mantener la electroneutralidad, a los que se denomina "dopantes". En el sentido utilizado en ésta descripción, el término "compuesto de polipirrol" se refiere al polímero conductor intrínseco polipirrol sintetizado en unas determinadas condiciones de reacción y que contiene uno, o más, dopantes, agentes estabilizantes, pigmentos, etc.

Cuando el polímero conductor intrínseco se prepara por polimerización electrolítica, éste se obtiene en forma de un film fino (del orden de 10 - 100 micras) sobre un electrodo, lo que dificulta la obtención de grandes cantidades de polímero conductor. En cuanto a la conductividad eléctrica de los compuestos de polipirrol generados por polimerización electrolítica, es posible preparar films con una conductividad superior a 300 S/cm siguiendo el procedimiento de la patente US 4,585,695. Conviene resaltar que para numerosas aplicaciones finales de los polímeros conductores intrínsecos (como blindaje de interferencias electromagnéticas, almacenamiento de energía, etc.) cuanto mayor sea la conductividad eléctrica del material, mejores prestaciones se obtienen con su empleo.

En cuanto a la síntesis de polipirrol por polimerización química oxidativa, el método permite obtener grandes cantidades de polímero conductor de una forma rápida por reacción entre el correspondiente monómero (pirrol) y un oxidante/dopante, apropiado, ambos en disolución acuosa (o en un disolvente orgánico). Opcionalmente, se recurre al empleo de diferentes compuestos orgánicos sulfonados como dopantes/estabilizantes adicionales o, si éstos son lo suficientemente voluminosos, para lograr cierta solubilidad del producto final en disolventes orgánicos como se describe en la patente WO 96/22317. A diferencia del polipirrol generado electrolíticamente, la conductividad eléctrica de los compuestos de polipirrol generados por polimeriza-

ción química oxidativa suele ser inferior a 100 S/cm, obteniéndose el material final en forma pulverulenta. Existen diferentes variantes del método químico protegidas por las correspondientes patentes pero que tienen en común los siguientes aspectos:

1) empleo de una relación molar oxidante / monómero inferior o igual a 3/1, y

2) rendimiento muy inferior al 100%.

A modo de ilustración, en la patente EP 0 727 788 depositada por la compañía japonesa Matsushita Electric se describe un método de preparación de compuestos de polipirrol por polimerización química oxidativa del pirrol en agua a temperatura ambiente en presencia de sulfato férrico y persulfato amónico como oxidantes / dopantes y alquilsulfonato sódico como dopante / estabilizante adicional. El rendimiento de la reacción no llega al 50% y la conductividad eléctrica del material resultante es de 50 S/cm.

En la patente EP 0 416 672 de la compañía belga Solvay se protege la síntesis de compuestos de polipirrol, obtenidos por polimerización química oxidativa del pirrol en agua presencia de tricloruro férrico hexahidrato como oxidante / dopante y 2-etilhexilsulfato sódico como dopante / estabilizante adicional. La reacción se lleva a cabo durante 2h a 20°C. El rendimiento es del 77% y la conductividad eléctrica del polipirrol es de 38 S/cm.

Por su parte, la patente US 4,764,573 de la empresa norteamericana Goodrich describe un método de síntesis de compuestos de polipirrol a partir de una disolución en éter (disolvente volátil y muy inflamable) de pirrol y tricloruro de hierro anhidro como oxidante/dopante. La reacción se lleva a cabo durante 1h a 0°C. El rendimiento es del 85% y la conductividad eléctrica del producto final es de 90 S/cm.

Los ejemplos anteriores ponen de manifiesto la dificultad existente para sintetizar compuestos de polipirrol en disolución acuosa de elevada conductividad eléctrica (> 100 S/cm) y rendimiento de reacción total (100%) con tiempos de reacción menores de 1h. De hecho, industrialmente sería deseable disponer de un método completamente novedoso de polimerización química oxidativa para sintetizar compuestos de polipirrol con valores de conductividad eléctrica cercanos a los máximos obtenidos por polimerización electrolítica (~300 S/cm). Estos nuevos compuestos de polipirrol serían útiles en aplicaciones comerciales de blindaje de interferencias electromagnéticas, almacenamiento de energía, circuitos electrónicos totalmente de plástico, sensores químicos avanzados, etc.

Descripción detallada de la invención

Esta invención se refiere a compuestos altamente conductores del polímero conductor intrínseco polipirrol preparados por polimerización química oxidativa del monómero pirrol en agua, en presencia de agentes oxidantes y aditivos promotores de la conductividad y de la estabilidad del material resultante. También se refiere a un procedimiento para la preparación de tales compuestos de polipirrol altamente conductores para fines industriales, que se caracteriza por su elevado rendimiento y un tiempo de reacción inferior a 1

h. Los nuevos compuestos de polipirrol obtenidos por el citado procedimiento constituyen un objeto adicional de la presente invención.

Los compuestos de polipirrol altamente conductores de la presente invención están sintetizados por polimerización química oxidativa del monómero pirrol en agua, estando éste en una concentración molar comprendida entre 0.01 M y 1 M, preferiblemente entre 0.1 y 0.4 M, y más preferiblemente de 0.25 M. En el sentido utilizado en ésta descripción, el término "pirrol" incluye tanto el monómero no sustituido, como variantes sustituidas del mismo tipo 3-alquil y 3-arilpirrol, 3,4-alquilpirrol y 3,4 arilpirrol, N-alquilpirrol y N-arilpirrol, así como el 2,2'-bipirrol y mezclas de éstos entre sí o con el pirrol puro. El término "alquil" denota un radical hidrocarbonado de cadena lineal o ramificada y "aril" un radical hidrocarbonado de naturaleza aromática.

Como agentes oxidantes/dopantes para la síntesis de los compuestos de polipirrol de la presente invención pueden emplearse oxidantes químicos a base de iones metálicos polivalentes, del tipo $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 , AgNO_3 , etc., agentes oxidantes sin iones metálicos polivalentes, del tipo peróxidos, persulfatos, permanganatos, etc., así como sales sódicas, potásicas o de litio de éstos compuestos. Preferiblemente, el agente oxidante/dopante empleado en la preparación de los compuestos altamente conductores de polipirrol es el $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Un aspecto novedoso de la presente invención es que el agente oxidante/dopante se emplea en una elevada relación molar con respecto al pirrol comprendida entre 5/1 y 15/1, preferiblemente entre 8/1 y 12/1, y más preferiblemente de 10/1. Opcionalmente, puede sustituirse parte del agente oxidante/dopante por una sal que contenga el grupo dopante correspondiente. Entre otras, pueden citarse el cloruro sódico, cloruro potásico, etc.

Otro aspecto completamente novedoso de la presente invención es el uso de aditivos promotores de la conductividad. Como aditivos promotores de la conductividad de los compuestos de polipirrol se emplean alcoholes alifáticos y alcoholes aromáticos. Los alcoholes alifáticos de la presente invención deben ser, al menos, parcialmente solubles en agua, y preferiblemente totalmente miscibles para ser efectivos. Entre otros; se pueden citar el metanol (MeOH), el etanol (EtOH), el isopropanol (i-PrOH), el tert-butanol (t-ButOH), el-etilenglicol (EG) el etilenglicol, monoetil, eter (EGMEE), El metoxi-2-propanol (Dowanol PM), la N-hidroxi-etil pirrolidona (HEP) y el 2 cloro-etanol (2-CE la proporción del aditivo promotor de la conductividad con respecto al agua total del medio de reacción está comprendida entre el 1 y el 99% en volumen. Para aditivos como la HEP y el 2-CE la proporción óptima es del 18% en volumen. Para el Dowanol PM del 25% en volumen; para el MeOH, el EtOH, el i-PrOH, el t-ButOH y el EGMEE del 36%; y para el EG del 54%. Con respecto a los alcoholes aromáticos empleados en la presente invención, éstos pertenecen al grupo de los alcoholes bencílicos sustituidos y los fenoles sustituidos, siendo preferible que su solubilidad en agua esté comprendida entre 0.1 y 1000 g/l. Entre otros, se pueden citar el alcohol bencílico

(BA) los alcoholes o-, m- y p- clorobencílicos (o-CBA, m-CBA Y p-CBA), el fenol (PhOH), los o-, m- y p cresoles (o-C, m-C y p-C), los o-, m- y p-clorofenoles (o-CP, m-CP y p-CP), los o-, m- y p-fenoxifenoles (o-PP, m-PP y p-PP), los o-, m- y p-bencilfenoles (o-BP, m-BP y p-BP) y los o-, m- y p-alilfenoles (o-AP, m-AP y p-AP). La proporción molar del alcohol aromático con respecto al pirrol está comprendida entre el 0.1 / 1 y el 5/1, preferiblemente entre el 0.5/1 y , el 2/1, y más preferiblemente de 1/1.

Para mejorar la estabilidad de los compuestos de polipirrol de la presente invención pueden emplearse compuestos orgánicos aromáticos que contengan grupos sulfónicos o grupos fosfóricos. Entre otros se pueden citar ácido p-hidroxibenceno-sulfónico (HBSA), el ácido 5-benzoil-4-hidroxi-2-metoxibenceno-sulfónico (HMBSA) el ácido fenil-fosfónico (PPA) y el ácido naftilfosfónico (NPA). La proporción molar del aditivo estabilizante con respecto al pirrol está comprendida entre el 0.1/1 y el 5/1, preferiblemente entre el 0.5/1 y el 3/1.

Opcionalmente, la síntesis de los compuestos de polipirrol de la presente invención puede realizarse en presencia de pigmentos y partículas de diverso tamaño (desde milímetros hasta nanómetros), forma (esférica, cilíndrica, etc.) y naturaleza química (desde muy polares a muy apolares), tales como partículas o polvos de grafito y negro de humo, micropartículas de polímeros aislantes, partículas de óxidos, compuestos orgánicos fluorados o con átomos de silicio, etc. en una proporción comprendida entre el 0.1 y el 75% en peso.

Con respecto al procedimiento de preparación de los compuestos de polipirrol de la presente invención, éste se lleva a cabo en un reactor de polimerización termostataizado por adición, en una o varias veces y bajo agitación fuerte, del monómero pirrol a una disolución acuosa que contiene el agente oxidante / dopante los aditivo promotores de la conductividad y de la estabilidad, así como otros aditivos opcionales, en las proporciones descritas anteriormente. La disolución sobre la que se añade el monómero se prepara disolviendo, primero, en agua el agente promotor de la conductividad y añadiendo, posteriormente, el oxidante / dopante, los dopantes adicionales y los demás aditivos, en ese orden. Opcionalmente, los aditivos que sean líquidos y / o solubles en el monómero pueden adicionarse conjuntamente con él.

La temperatura de reacción puede estar comprendida entre 50°C y -40°C, y la agitación, que puede ser mecánica, magnética, etc., entre 10 rpm 2000 rpm. El tiempo de reacción está comprendido entre 5 y 120 min, preferiblemente 30 min si se trabaja a 0° C y 60 min si se trabaja a -15°C.

Siguiendo este procedimiento, los compuestos de polipirrol se obtienen en forma de polvo negro insoluble, con rendimientos de reacción elevados. Tras la reacción, los compuestos de polipirrol se filtran, se lavan repetidas veces con metanol y se secan a temperatura ambiente bajo vacío. Una vez secos, pueden ser moldeados por compresión en una prensa convencional o empleados directamente como cargas conductoras.

Los siguientes Ejemplos sirven para ilustrar la

presente invención y no deben ser considerados como limitativos del alcance de la misma.

Ejemplo 1

Preparación de compuestos de polipirrol de referencia sin aditivos promotores de la conductividad, ni aditivos estabilizantes

En un matraz de reacción de 250 ml se disolvieron a temperatura ambiente 47.3 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en 50 ml de agua. Una vez termostatzado el matraz a -5°C , se añadieron 1.2 ml de pirrol de una sola vez, manteniendo una agitación de 300 rpm. Al cabo de 30 min de reacción, el compuesto de polipirrol obtenido se filtró en un embudo Buchner, se lavó con abundante metanol y se secó durante 24 h a vacío. Se obtuvieron 0.51 g de producto, lo que supone un rendimiento del 38 % asumiendo un grado de dopado del 33 %. La conductividad eléctrica del material resultante una vez prensado durante 3 min a 300 bares fue de $31 \pm 2 \text{ S/cm}$, medida por el método de cuatro puntas.

Ejemplo 2

Preparación de compuestos de polipirrol de conductividad eléctrica superior a 150 S/cm con un rendimiento del 98 % empleando como aditivo promotor de la conductividad N-hidroxiethyl pirrolidona (HEP)

En un matraz de reacción de 250 ml se mezclaron a temperatura ambiente 12.5 ml de HEP con 37.5 ml de agua, disolviendo a continuación 47.3 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Una vez termostatzado el matraz a -5°C , se añadieron 1.2 ml de pirrol de una sola vez, manteniendo una agitación de 300 rpm. Al cabo de 30 min de reacción, el compuesto de polipirrol obtenido se filtró en un embudo Buchner, se lavó con abundante metanol y se secó durante 24 h a vacío. Se obtuvieron 1.34 g de producto, lo que supone un rendimiento del 98 % asumiendo un grado de dopado del 33 %. La conductividad eléctrica del material resultante una vez prensado durante 3 min a 300 bares fue de $152 \pm 5 \text{ S/cm}$, medida por el método de cuatro puntas.

Ejemplo 3

Preparación de compuestos de polipirrol que mantienen una conductividad eléctrica superior a 100 S/cm tras calentarlos durante 5 h a 150°C empleando como aditivo promotor de la conductividad HEP y como aditivo estabilizante ácido p-hidroxibencenosulfónico (HBSA)

En un matraz de reacción de 250 ml se disolvieron a temperatura ambiente 4 g de HBSA en 12.5 ml de HEP. Posteriormente se añadieron 37.5

ml de agua, disolviendo a continuación 47.3 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Una vez termostatzado el matraz a -3°C , se añadieron 1.2 ml de pirrol de una sola vez, manteniendo una agitación de 300 rpm. Al cabo de 30 min de reacción, el compuesto de polipirrol obtenido se filtró en un embudo Buchner, se lavó con abundante metanol y se secó durante 24 h a vacío. Se obtuvieron 1.42 g de producto, que presentó una conductividad eléctrica de $150 \pm 4 \text{ S/cm}$. Tras calentar el material posteriormente a 150°C durante 15 min la conductividad eléctrica fue de 138 S/cm . Al cabo de 5 h a 150°C la conductividad eléctrica fue de 106 S/cm .

Ejemplo 4

Preparación de compuestos de polipirrol de conductividad eléctrica superior a 245 S/cm con un rendimiento del 81 % empleando como aditivo promotor de la conductividad o-clorofenol o-CP

En un matraz de reacción de 250 ml se disolvieron a temperatura ambiente 1.8 ml de o-CP en 50 ml de agua. A continuación se añadieron 47.3 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Una vez termostatzado el matraz a -20°C , se añadieron 1.2 ml de pirrol de una sola vez, manteniendo una agitación de 300 rpm. Al cabo de 60 min de reacción, el compuesto de polipirrol obtenido se filtró en un embudo Buchner, se lavó con abundante metanol y se secó durante 24 h a vacío. Se obtuvieron 1.11 g de producto, lo que supone un rendimiento del 81 % asumiendo un grado de dopado del 33 %. La conductividad eléctrica del material resultante una vez prensado durante 3 min a 300 bares fue de $246 \pm 9 \text{ S/cm}$, medida por el método de cuatro puntas.

Ejemplo 5

Preparación de un prototipo de batería recargable totalmente orgánica con ánodo de grafito cátodo de compuestos de polipirrol preparados según el ejemplo 4 y un electrolito líquido constituido por hexafluorofosfato de litio disuelto en una mezcla 50:50 de carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo

Se preparó un prototipo de batería recargable totalmente orgánica con electrodos rectangulares de dimensiones 4.5 x 1.9 x 0.2 cm. Se empleó una relación de masa catódica / masa anódica de 4/1 y una concentración de hexafluorofosfato de litio de 1 M. La batería se cargó y descargó a una velocidad de C/40 entre 3.6 y 1.8 V. Esta batería que utiliza como cátodo los compuestos de polipirrol preparados según el ejemplo 4 anterior, presentó una capacidad específica de 45 Ah / Kg y una densidad de energía de 125 Wh / Kg.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores por polimerización química oxidativa de pirrol en agua **caracterizado** por el empleo de aditivos promotores de la conductividad y de la estabilidad del material resultante, que comprende la adición, en una o varias veces y bajo agitación fuerte, del pirrol a una disolución acuosa que contiene uno, o más, agentes oxidantes en una proporción molar con respecto al pirrol comprendida entre 5/1 y 15/1 y uno, o más, aditivos promotores de la conductividad y de la estabilidad del tipo alcoholes alifáticos, en una proporción con respecto al agua total del medio de reacción comprendida entre el 1 y el 99%, o alcoholes aromáticos del grupo del alcohol bencílico y sus derivados o del grupo del fenol y sus derivados en una proporción molar con respecto al pirrol comprendida entre 0.1/1 y 5/1.

2. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 1, **caracterizado** por emplear una concentración de pirrol comprendida entre 0.01 M y 1 M.

3. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 2, **caracterizado** por emplear un pirrol perteneciente al grupo de los 3-alquil y 3-arilpirrol, 3,4-alquilpirrol y 3,4-arilpirrol, N-alquilpirrol y N-arilpirrol, así como el 2,2'-bipirrol o similares y mezclas de estos entre sí o con el pirrol puro.

4. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 1, **caracterizado** por emplear una relación molar de agente oxidante a pirrol comprendida entre 8/1 y 12/1.

5. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 4, **caracterizado** por emplear un oxidante perteneciente a los grupos de los oxidantes químicos a base de iones metálicos polivalentes tales como $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 y AgNO_3 similares y los oxidantes sin iones metálicos polivalentes tales como peróxidos, persulfatos y permangatos o similares.

6. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 5, **caracterizado** por emplear $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

7. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 6, **caracterizado** por sustituir parte del agente oxidante por una sal que contenga el grupo dopante correspondiente, tales como el cloruro sódico y el cloruro potásico.

8. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 1, **caracterizado** por emplear como aditivos promotores de la conductividad alcoholes alifáticos parcialmente solubles en agua y, preferiblemente, totalmente miscibles con el agua.

9. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 8, **caracterizado** por em-

plear como aditivos promotores de la conductividad alcoholes alifáticos en una proporción con respecto al agua total del medio de reacción comprendida entre el 10 y el 75% en volumen.

10. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 8, **caracterizado** por emplear como aditivos promotores de la conductividad metanol, etanol, iso-propanol, tert-butanol, etilenglicol, etilenglicol monoetil éter, metoxi-2-propanol, N-hidroxietil pirrolidona y 2-cloroetanol o similares.

11. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 1, **caracterizado** por emplear como aditivos promotores de la conductividad alcoholes aromáticos del grupo del alcohol bencílico y sus derivados y del grupo del fenol y sus derivados, con una solubilidad en agua comprendida entre 0.1 y 1000 g/l.

12. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 11, **caracterizado** por emplear como aditivos promotores de la conductividad alcoholes aromáticos en una proporción molar con respecto al pirrol comprendida entre 0.5/1 y 3/1.

13. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 11, **caracterizado** por emplear como aditivos promotores de la conductividad el alcohol bencílico y los alcoholes o-, m- y p-clorobencílicos o similares.

14. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 11, **caracterizado** por emplear como aditivos promotores de la conductividad el fenol, los o-, m- y p-cresoles, los o-, m- y p-clorofenoles, los o-, m- y p-fenoxifenoles, los o-, m- y p-bencilfenoles y los o-, m- y p-alilfenoles o similares.

15. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 1, **caracterizado** por emplear como aditivos estabilizantes compuestos orgánicos aromáticos que contengan grupos sulfónicos o grupos fosfóricos.

16. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 15, **caracterizado** por emplear como aditivos estabilizantes el ácido p-hidroxibencenosulfónico, el ácido 5-benzoil-4-hidroxi-2-metoxibenceno-sulfónico, el ácido fenilfosfónico y el ácido naftilfosfónico o similares.

17. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 16, **caracterizado** por emplear una proporción molar del aditivo estabilizante con respecto al pirrol comprendida entre el 0.1/1 y el 5/1.

18. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 1, **caracterizado** por emplear, opcionalmente, pigmentos y partículas de diverso tamaño, forma y naturaleza química, tales como partículas o polvos de grafito y negro de humo, micropartículas de polímeros aislantes, partículas de óxidos y compuestos orgánicos fluo-

rados o con átomos de silicio o similares.

19. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 18, **caracterizado** por emplear pigmentos y partículas en una proporción comprendida entre el 0.1 y el 75% en peso.

20. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la adición de los aditivos líquidos y / o solubles en el pirrol se realiza conjuntamente con él.

21. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 1, **caracterizado** por utilizar una temperatura de reacción comprendida entre 50°C y -40°C.

22. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 1, **caracterizado** por emplear una velocidad de agitación del medio de

reacción comprendida entre 10 rpm y 2000 rpm.

23. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 1, **caracterizado** por emplear un tiempo de reacción comprendido entre 5 y 120 min.

24. Un procedimiento de preparación de compuestos de polipirrol altamente conductores, según la reivindicación 1, **caracterizado** por purificar el producto de reacción por filtrado, lavado con metanol y posterior secado.

25. Compuestos de polipirrol altamente conductores para usos industriales preparados por el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 24.

26. Compuestos de polipirrol altamente conductores según la reivindicación 25 para su uso industrial en baterías recargables, pilas de combustible, condensadores y supercondensadores.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 199 665

② Nº de solicitud: 200200229

③ Fecha de presentación de la solicitud: 31.01.2002

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C08G 61/12, H01B 1/12

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 5236627 A (E. HANNECART et al.) 17.08.1993, columna 1, líneas 47-65; columna 2, líneas 45-68; columna 3, líneas 1-23,45-48,66-68; ejemplo 1.	1-10,15-26
A	EP 664308 A (TOHO RAYON CORP.) 26.07.1995, página 2, líneas 49-55; página 4, líneas 7-47; página 5, líneas 11-23; ejemplo 3; reivindicaciones.	1-10,15-26
A	EP 727788 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDS.) 21.08.1996, página 4, líneas 32-58; página 5, líneas 1-44.	1-10,15-26
A	Y. KUDOH et al. "Properties of Chemically Prepared Polypyrrole with Aqueous Solution Containing Fe ₂ (SO ₄) ₃ , a Sulfonic Surfactant and a Phenol Derivative", Synthetic Metals, 1998, Vol. 95, páginas 191-196.	1-26
A	US 5221579 A (J. KWIA TEK et al.) 22.06.1993, columna 2, líneas 62-68; columna 3, líneas 3-29.	1-10,15-26
A	A. KASSIM et al. "Preparation and Characterization of Polypyrrole Polymer Prepared by Non-electrochemical Method", Ultra Science, 2001, Vol. 13, Nº 3, páginas 306-313.	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

14.01.2004

Examinador

E. Dávila Muro

Página

1/1