



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 585**

51 Int. Cl.:
C08G 61/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07716184 .2**

96 Fecha de presentación : **12.02.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2041201**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.04.2009**

54 Título: **Nuevo método industrialmente viable para la producción de policarbinos; precursores polímeros de diamante y cerámicas similares al diamante.**

30 Prioridad: **17.07.2006 US 831172 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.10.2011

73 Titular/es: **Levent Kamil Toppare
Odtu Kimya Bolumu Ogretim Uyesi
06531 Ankara, TR
Michael Walker Pitcher**

72 Inventor/es: **Toppare, Levent Kamil y
Pitcher, Michael Walker**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 366 585 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

Nuevo método industrialmente viable para la producción de policarbinos; precursores polímeros de diamante y de cerámicas similares al diamante

SECTOR TÉCNICO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un nuevo método de sintetización de policarbinos. Estos polímeros son conocidos para producir diamante y cerámicas similares a diamante, después de calentamiento, por proceso de plasma y depósito de vapor químico.

TÉCNICA ANTERIOR

La única persona que ha sintetizado los policarbinos con anterioridad (diamante/cerámicas parecidas a diamantes) es Patricia A. Bianconi.

Bianconi y sus colaboradores han dado a conocer en la publicación "Poly(phenylcarbide): a polymer precursor to diamond-like carbon" ("Poly(fenilcarbino): polímero precursor de carbono similar a diamante") (Visscher, Glenn T.; Nesting, David C; Badding, John V.; Bianconi, Patricia A. Dep. Chem., Pennsylvania State Univ., University Park, PA, USA. Science (Washington, DC, Estados Unidos) (1993), 260(5113), 1496-9) la primera síntesis de un policarbino; un polímero que puede ser convertido en diamante o en carbono similar a diamante (DLC). La estructura inusual del polímero que consiste en átomos de carbono hibridizados tetraedralmente, de los que cada uno lleva un grupo fenilo pendiente, que están enlazados a otros tres átomos de carbono en una red tridimensional de anillos fusionados, es la razón por la que forma fácilmente diamante con calentamiento moderado y sin aplicación de presión. El polímero es realizado por reducción de un monómero con una aleación líquida de sodio-potasio (NaK) y una elevada intensidad de ultrasonidos. Otras explicaciones con respecto a las características del diamante/DLC producido a partir de este polímero están contenidos en la publicación "Diamond-like carbon bonds. Reply to comments" (enlaces de carbono similares a diamante. Contestación a comentarios) (Bianconi, Patricia A. Department of Chemistry, Pennsylvania State Univ., University Park, PA, USA. Science (Washington, D. C.) (1994), 266(5188), 1256-7) que es una replica a los comentarios de W.S. Basca con respecto a este artículo original.

Bianconi ha informado posteriormente sobre la síntesis de diferentes tipos de policarbinos en la publicación "Synthesis and characterization of polycarbynes, a new class of carbon-based network polymers." (Síntesis y caracterización de policarbinos, una nueva clase de polímeros de red basados en carbono) Visscher, Glenn T.; Bianconi, Patricia A. Dep. Chem., Pennsylvania State Univ., University Park, PA, USA. Journal of the American Chemical Society (1994), 116(5), 1805-11. Los polímeros que fueron fabricados fueron poli (fenilcarbino) (I), poli (metilcarbino), 75:25 poli (phenil-co-metilcarbino), and 99:1 poli(phenil-co- hidruro de carbino) obtenidos por condensación reductiva de los monómeros apropiados RCCl_3 (R = Ph, Me o H) en varias raciones con emulsiones generadas por ultrasonidos de aleación Na-K en THF (tetrahidrofurano). También se prepararon otros co-polímeros variados. Se hace observar nuevamente la estructura exclusiva de estos polímeros.

La prueba de esta estructura se ha informado también en dos documentos teóricos "Structural Analysis of Carbyne Network Polymers", (Análisis estructural de polímeros de red de carbino), Best, Scott A.; Bianconi, Patricia A.; Merz, Kenneth M., Jr. Department of Chemistry, Pennsylvania State University, University Park, PA, USA. Journal of the American Chemical Society (1995), 117(36), 9251-8 y "Structural analysis of carbyne network polymers" (Análisis estructural de polímeros de red de carbino), Scott A.; Bianconi, Patricia A.; Merz, Kenneth M., Jr. Department of Chemistry, Pennsylvania State University, University Park, PA, USA. ACS Symposium Series (1995), 589(Computer-Aided Molecular Design), 304-15.

La última publicación sobre esta clase de polímero es "Diamond and Diamond-Like Carbon from a Pre ceramic Polymer" (Carbono de diamante y similar a diamante a partir de un polímero pre-cerámico), Bianconi, Patricia A.; Joray, Scott J.; Aldrich, Brian L.; Sumranjit, Jitapa; Duffy, Daniel J.; Long, David P.; Lazorcik, Jason L.; Raboin, Louis; Kearns, James K.; Smulligan, Stephenie L.; Babyak, Jonathan M. Departments of Chemistry and Polymer Science, University of Massachusetts at Amherst, Amherst, MA, USA. Journal of the American Chemical Society (2004), 126(10), 3191-3202. En este informe Bianconi da a conocer la síntesis de poli (hidruro de carbino), el último de la clase de polímeros de red al azar basados en carbono (policarbinos). Estructuralmente el polímero es el mismo que el dado a conocer en otros informes anteriores, excepto que en este caso, cada carbono tiene una toma de hidrógeno suspendido. Este documento sugiere que el diamante o DLC, que se pueden producir a partir de este polímero, deberían ser producidos con un elevado rendimiento. Asimismo, el elevado contenido de sp^3 de este polímero es objeto de énfasis con el significado de que se produce diamante de alta calidad y materiales parecidos al diamante.

Bianconi tiene también dos patentes relativas a estos polímeros. En el documento WO/03/082763 con el título "Preparations of high or ultrahigh molecular weight inorganic or carbon polymers having backbone structures similar to polyacetylene" (Preparados de polímeros inorgánicos o de carbono de peso molecular elevado o ultraelevado que

tienen estructuras de columnas similares a poliacetileno) con prioridad de 25 de Marzo de 2002 y número de solicitud US 2002/000367592 con fecha 5 Abril de 2002 con número de solicitud US 2002/000370555 (publicadas con el número US 2004/0010108 y US 2006/0106184), Bianconi, Patricia A. y Joray, Scott han dado a conocer "homo y co-polímeros de peso molecular elevado y ultraelevado (MW) que tienen una estructura en red al azar tridimensional. Los polímeros tienen unidades estructurales repetidas de fórmula general $[AR]_n$, en la que A puede ser átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, u otros elementos y compuestos. R puede ser igual o distinto que A (en cada unidad repetitiva) pudiendo ser hidrógeno, hidrocarburos saturados de cadena lineal o ramificada, conteniendo desde uno a 30 átomos aproximadamente, hidrocarburos no saturados que contienen anillos o que son cíclicos conteniendo de 5 a 14 átomos de carbono en el anillo, cada uno de ellos en forma sustituida o no sustituida, grupos de cadena de polímero que tienen un mínimo de 20 unidades estructurales recurrentes, halógenos, u otros elementos o compuestos. El numeral "n" puede ser, como mínimo, 20, y los polímero de alto peso molecular (MW) tienen un peso molecular mínimo de 10.000 Daltons, por ejemplo, unos 30.000 Daltons, pudiendo llegar a ser elevado del orden de 1.000.000 o más de Daltons".

En el documento WO/95/24368 con el título "Preparation of polycarbynes and diamond-like carbon materials made from them" (Preparación de poliacarbinos y materiales de carbono similares al diamante fabricados a partir de ellos), Bianconi, Patricia A. y otros, han dado a conocer "Un polímero $[CR]_n$ [R = H, (sustituido) hidrocarbilo, etc.] en el que átomos de C hibridizados tetraedralmente son enlazados entre sí por enlaces individuales 3 C-C para conseguir una columna de red al azar continua tridimensional y un grupo R está enlazado a cada átomo de C preparado por reducción de un monómero RCX_3 (X = Cl, Br, I) (por ejemplo, $PhCCl_3$) con una emulsión de aleación Na-K y un disolvente orgánico (por ejemplo, THF) o por reacción de CX_4 (por ejemplo, CBr_4), un yoduro alcalino (por ejemplo, Mel), y Na metálico. Se prepara un polímero $[(R_1C)_x(R_2Qy)]_n$ [R = H, (sustituido) hidrocarbilo, etc.] con una estructura similar a la del polímero $[CR]_n$ reduciendo monómeros $R]CX_3$ y R_2CX_3 (por ejemplo, $PhCCl_3$ y $MeCCl_3$) con una emulsión de aleación Na-K y un disolvente orgánico. Se prepara un polímero $[(R_iC)_x(R_2SOy)]_n$ que tiene una estructura similar a la del polímero $[CR]_n$ por reducción de monómeros $R]CX_3$ y R_2SiX_3 (por ejemplo, $PhCCl_3$ y $PhSiCl_3$) con una emulsión de aleación de Na-K y un disolvente orgánico. Se prepara un polímero $[(R_iC)_x(R_2M)y]_n$ (M = metal, tal como Ti o Hf) que tiene una estructura similar a la del polímero $[CR]_n$ reduciendo monómeros $R]CX_3$ y R_2MX_3 (por ejemplo, $PhCCl_3$ y triclورو de ciclopentadienil titanio) con una emulsión de aleación Na-K y un disolvente orgánico. Los polímeros son adecuados para pirolisis a 1000-1600 grados centígrados proporcionando productos de carbón parecido a diamante, por ejemplo, recubrimientos o sustratos duros de carbono".

El documento US 2006/115772 da a conocer un procedimiento para sintetizar y obtener poliacarbinos utilizando bromoformo en una reacción de acoplamiento reductiva con la utilización de Na-K. Esta solicitud da a conocer películas polímeras que comprenden un polímero que tiene un armazón principal de carbono sp^3 comprendiendo además un átomo central tetraédrico.

En los casos anteriores, se utilizan ultrasonidos de alta intensidad y Na-K líquido para sintetizar estos polímeros; este método es peligroso e industrialmente no viable.

En el presente y otros informes anteriores de materiales cerámicos producidos a partir de poliacarbinos, existe ambigüedad en la terminología. Frecuentemente, los términos diamante, carbono similar a diamante (DLC) y material similar a diamante se utilizan de manera intercambiable. En esta invención, todos estos términos se utilizan también de manera intercambiable para indicar cualquier material de diamante o similar al diamante, que puede ser producido a partir de poliacarbinos y sus co-polímeros.

OBJETIVOS DE LA INVENCION

El objetivo de la presente invención es el de sintetizar poliacarbinos (polímeros productores de diamante) sin la utilización de productos químicos exclusivos, ultrasonidos, etc. El método que se presenta en esta invención se basa simplemente en la utilización de electricidad.

Este objetivo es conseguido por un método según la reivindicación 1. Se dará a conocer realizaciones preferentes en las reivindicaciones dependientes.

DEFINICION DE LAS FIGURAS

A efectos de explicar la presente invención se han preparado figuras y se han incluido en la descripción. La lista y definición de las figuras se indican a continuación.

Figura 1 - Vista esquemática del aparato utilizado para la síntesis de poliacarbinos

Figura 2 - Esquema que muestra la síntesis de poli (hidruro de carbino) y método para producir diamante a partir del mismo

Figura 3 - Espectro UV/Vis obtenido a partir de la electropolimerización de $HCCl_3$ (esquema 1) durante un periodo de tiempo de una hora.

Figura 4 - Espectro UV/Vis obtenido a partir de la polimerización de HCCl_3 obtenido por Bianconi y colaboradores [14]

Figura 5 - Gráfico XRD del material de diamante obtenido utilizando el esquema de la figura 2

DEFINICIÓN DE CARACTERÍSTICAS

A efectos de explicar la presente invención, las características de las figuras han sido numeradas y las definiciones de los numerales se indican a continuación.

1 - Contenedor

2 - Trihaloalcanos (RCX_3) en un disolvente con un electrolito

3 - Batería o cualquier otra fuente de energía eléctrica

4 - Electrodo

5 - Polímero de policarbino

BREVE EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

La lista de referencias para la explicación de la importancia del diamante, de los polímeros de producción de diamante y de sus utilizaciones se indica a continuación.

1- Austin, Gordon "Diamond/Industrial" American Ceramic Society Bulletin (1995), 74(6), 120-22

2- Klimentenko, S.A.; Mukovoz, Yu.A.; Polonsky, L.G. "Cutting tools of superhard materials" Key Engineering Materials (1996), 114 1-66

3- Lettington, A. H. "Optical properties and applications of diamond and diamond-like carbon thin films" Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering (1990), 1275(Hard Mater. Opt.), 14-24

4- Franks, J.; Enke, K.; Richardt, A. "Diamond-like carbon - properties and applications" Metals and Materials (Institute of Materials) (1990), 6(11), 695-700

5- Mort, J. "Diamond thin films and their applications" Institute of Physics Conference Series (1990), 11 I(New Mater. Their Appl. 1990), 483-4

6- Lettington, Alan H. "Applications of diamond-like (hard carbon) films" NATO ASI Series, Series B: Physics (1991), 266(Diamond Diamond-like Films Coat.), 481-98

7- Grill, A.; Patel, V.; Meyerson, B. S. "Applications of diamond-like carbon in computer technology" Materials Science Monographs (1991), 73(Appl. Diamond Films Relat. Mater.), 683-9

8- May, Paul W. "Diamond thin films: a 21st-century material" Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences (2000), 358(1766), 473-495

9- Imai, Takahiro "Diamond as an electronic material" Materials Integration (2000), 13(3), 59-65

10- Okano, Ken "Doped diamond" Diamond: Electron. Prop. Appl. (1995), 139-74

11- Barnard, A. S.; Russo, S.P.; Snook, I. K. "Simulation and bonding of dopants in nanocrystalline diamond" Journal of nanoscience and nanotechnology (2005), 5(9), 1395- 407

12- Shankar, P.; Buijnsters, J. G.; van Enckevort, W. J. P.; Schermer, J. J.; Raj, Baldev; ter Meulen, J. J. "Synthesis, characterisation and applications of CVD diamond films" Advances in Surface Treatment: Research & Applications (ASTRA), Proceedings of the International Conference, Hyderabad, India, Nov. 3-6, 2003 (2004)

13- Jeong, J.-H.; Kwon, D.; Lee, J.-K.; Lee, W.-S.; Baik, Y.-J. "Micromechanical analysis of residual stress effect in CVD-processed diamond wafer" Materials Research Society Symposium Proceedings (2000), 594(Thin Films-Stresses and Mechanical Properties VIII), 343-348

14- Bianconi, Patricia A.; Joray, Scott J.; Aldrich, Brian L.; Sumranjit, Jitapa; Duffy, Daniel J.; Long, David P.; Lazorcik, Jason L.; Raboin, Louis; Kearns, James K.; Smulligan, Stephenie L.; Babyak, Jonathan M. "Diamond and Diamond-Like Carbon from a Pre ceramic Polymer" Journal of the American Chemical Society (2004), 126(10), 3191- 3202

15- Visscher, Glenn T.; Nesting, David C; Badding, John V.; Bianconi, Patricia A.. "Poly(phenylcarbyne): a polymer precursor to diamond-like carbon" Science (1993), 260(5113), 1496-9

5 16- Schweitz, J.-A.; Larsson, K.; Thornell, G.; Bjorkman, H.; Nikolajeff, F. "New materials and new processes for MEMS applications" Materials Research Society Symposium Proceedings (2000), 605(Materials Science of Microelectromechanical Systems (MEMS) Devices II), 57-72

10 17- Catledge Shane A; Fries Marc D; Vohra Yogesh K; Lacefield William R; Lemons Jack E; Woodard Shanna; Venugopalan Ramakrishna "Nanostructured ceramics for biomedical implants" Journal of nanoscience and nanotechnology (2002), 2(3-4), 293-312.

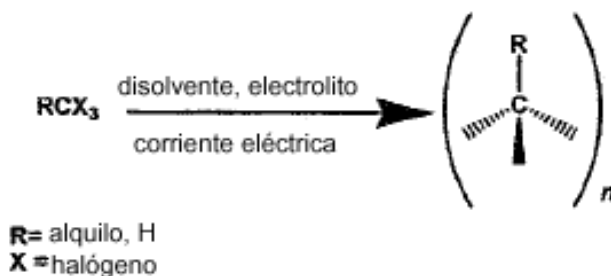
18-Hirakuri, Kenji; Ohgoe, Yasuharu "Diamond-like carbon film coating. A long term use for artificial hearts" Materials Integration (2005), 18(6), 39-45

15 El diamante es un material increíblemente útil [1]. Es el mineral más duro que se presenta en la naturaleza, de manera que encuentra muchas aplicaciones en corte, rectificado y pulido, debido a su superior resistencia al desgaste [2]. Sus propiedades ópticas, eléctricas y térmicas significa que es un material muy buscado para su utilización en una serie de dispositivos electrónicos [3-9]; especialmente ahora que se ha demostrado que puede recibir dopaje p y dopaje n [10-11]. El problema, no obstante, es que el diamante es un material intrínsecamente
20 difícil de trabajar, especialmente si se desea una forma específica, por ejemplo, una fibra o una película, o se desea incorporar en el mismo, dispositivos electrónicos en los que la miniaturización es cada vez más importante. Una solución parcial es el depósito químico de vapor (CVD) en la formación de películas de diamante. Se han descubierto muchas formas de conseguir este efecto, pero el proceso es oneroso. Otro inconveniente es que las películas de diamante que se depositan por CVD no son suficientemente lisas o continuas [12-13] para su utilización
25 en electrónica o como recubrimiento en sistemas microelectromecánicos (MEMS). Existen también temas relativos a la pureza de la película de diamante que se deposita, y muchas aplicaciones previstas de diamante requieren un producto final muy puro. El CVD, por lo tanto, no será nunca viable comercialmente para muchas utilidades previstas de películas de diamante y no es útil para producir otros objetos deseables de diamante, tales como fibras o filamentos.

30 Estas limitaciones y problemas son fácilmente superados si ese pasa a un sistema polímero, que después de un calentamiento moderado en atmósfera de argón produce un material similar al diamante. Con este sistema, se pueden producir de manera fácil y rápida, películas, fibras y recubrimientos de cualesquiera dimensiones o forma. Estos polímeros existen (son los llamados policarbinos) y el material que s produce a base de los mismo se puede interpretar como diamante [14-15] o carbono similar a diamante (DLC). El problema es que sintetizarlos requiere
35 ultrasonidos de alta intensidad, una aleación sodio-potasio (NaK) y el producto final es producido en cantidades muy pequeñas. Estos hecho acoplados al conocimiento de que el NaK es pirofórico y extremadamente peligroso (una cita real de un documento muy reciente sobre este tipo de polímeros dice "*Cuidado! la aleación NaK es pirofórica y puede ser explosivamente reactiva, especialmente con agua y halocarbonos. Manipular con todas las precauciones necesarias y solamente en atmósferas inertes*") significa que industrialmente este increíble y útil polímero nunca será producido y no se conseguirán sus múltiples utilidades potenciales.

40 Estos polímeros han sido producidos en la presente invención por un método increíblemente fácil, utilizando química disponible en todos los países del mundo, ricos o pobres. Después de su calentamiento, el material producido a partir de su polímero, tiene la misma composición que la indicada anteriormente para los polímeros productores de diamante [14-15]. En vez de utilizar agentes reductores explosivos para producir el polímero, en la presente invención se utiliza simplemente electricidad, lo cual significa que la síntesis es barata y fácil. Se debe indicar que esto NO ha sido conseguido antes. La producción de esta clase de polímeros (los policarbinos) utilizando electricidad es la característica principal de la presente invención. El esquema general es:

50



EXPLICACIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El método general para sintetizar los polímeros de policarbino consiste en situar trihaloalcanos (RCX_3) en un disolvente con un electrolito y aplicar electricidad.

5 Una representación general del aparato que se puede utilizar para la implementación de la presente invención, se puede observar en la figura 1. Las dimensiones del contenedor y de los electrodos pueden variar de acuerdo con las necesidades. El método desarrollado en la presente invención se implementa de la manera siguiente

- 10 • se colocan en un contenedor (1) trihaloalcanos (RCX_3) o mezclas de los mismos en cualquier proporción, disolvente (2) y electrolito,
- se aplica electricidad a los electrodos (4) utilizando una fuente de suministro eléctrico adecuada (3),
- 15 • se obtienen policarbinos que se pueden convertir en diamante o en un material cerámico similar al diamante (5),

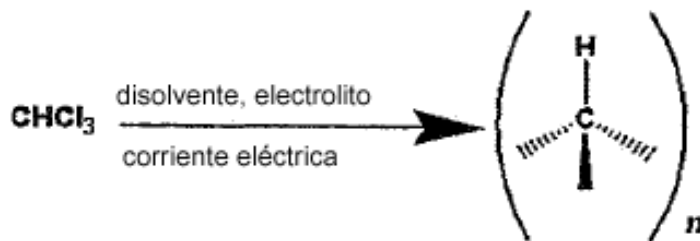
En la implementación de la presente invención,

- 20 • Se pueden utilizar todo tipo de trihaloalcanos (RCX_3) o mezcla de los mismos en cualquier proporción. Los trihaloalcanos preferentes (RCX_3) son cloroformo, bromoformo, triclorotolueno... etc
- El disolvente puede ser seleccionado dentro de un rango de disolventes orgánicos, tales como acetonitrilo, tetrahidrofurano, y alcoholes.
- 25 • El electrolito puede ser simplemente sales, tales como cloruro sódico, y también complejos, tales como sales de alquil amonio.
- La electricidad aplicada a los electrodos puede ser CC o CA. No obstante, es preferente CC.
- 30 • La electricidad aplicada a los electrodos se encuentra en un rango de 3 a 7 Voltios. La reacción no empieza por debajo de 3 voltios, mientras que los voltajes por encima de 7 voltios provocan la descomposición de los disolventes y de los electrolitos.

35 Un ejemplo específico de la síntesis conseguida con la presente invención y algunos de los datos de caracterización se muestran a continuación y en las páginas siguientes:

Se sometió a electrolisis una solución de 1,2 M cloroformo ($HCCl_3$) (en acetonitrilo (AN)) en presencia de 0,1 M de tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (solución AN). 150 mL del par de materiales electrolito-disolvente fueron colocados en una celda dotada de un cátodo de acero inoxidable 430 (10cm x 8cm x 0.5mm) y ánodo (10cm x 8cm x 0.5mm). La electrolisis se llevó a cabo a -6,0 V durante 4 horas, a temperatura ambiente, en atmósfera de N_2 . La reacción de polimerización fue controlada utilizando un espectrómetro ultravioleta (UV/visible (Vis)) (Figura 3). Los policarbinos tienen un espectro único UV/Vis [14] y la figura 3 muestra el desarrollo de este espectro a lo largo de un periodo de una hora. El espectro es idéntico al obtenido por Bianconi y sus colaboradores (Figura 4). Después de la electrolisis se llevaron a cabo dos procesos distintos de trabajo. El primer proceso de trabajo fue llevado a cabo sobre la solución que había sido sometida a electrolisis. En primer lugar, la solución fue filtrada y, a continuación, se evaporó AN y se obtuvo un material en polvo de color marrón que es poli (hidruro de carbino). The polymerization reaction was monitored using an ultraviolet (UV)/visible (Vis) spectrometer (Figure 3). The polycarbynes have a unique UV/Vis spectrum [14] and Figure 3 shows the development of this spectrum over a one hour time period. The spectrum is identical to that obtained by Bianconi and co-workers (Figure 4). After electrolysis, two different work-up procedures were carried out. The first work-up procedure was performed on the solution which had been electrolyzed. Firstly, the solution was filtered, and then the AN was evaporated and a brown powder, which is poly(hidruro de carbino). A continuación, se utilizó tetrahidrofurano (THF) (que había sido secado sobre sodio y benzofenona) para disolver el polímero y la solución fue sometida a reacción (12 horas en reflujo) con $LiAlH_4$, que se utilizó para eliminar cualquier cantidad restante de halógeno del polímero. El THF se evaporó a continuación, y se utilizó $CHCl_3$ como disolvente para disolver el polímero y aislarlo de los materiales no deseados.

Una representación de esta síntesis y de su conversión subsiguiente en diamante-DLC se muestra en el siguiente esquema y figura 2.



El material aislado se demostró que era un polímero por análisis GPC (Gel Permeation Chromatography) (Cromatografía de Permeación de Gel). Tal como se ha mencionado previamente, este polímero es un policarbino, tal como indica la espectrometría UV/Vis. Un análisis adicional por ^1H NMR (Resonancia Magnética Nuclear), ^{13}C NMR, espectroscopia de Raman y FTIR (Fourier Transform Infrared) (Trandormado de Fourier de Infrarrojos) confirma también que el producto es un policarbino, $[(\text{RC})_n]$. La segunda parte del trabajo fue llevada a cabo para separar el espeso polímero insoluble depositado sobre el cátodo. Este recubrimiento fue lavado rigurosamente con AN para eliminar cualquier monómero no reaccionado y el electrolito de soporte y fue secado en vacío.

Los AN y CHCl_3 fueron adquiridos de Merck y el tetrafluoroborato de tetrabutilamonio fue obtenido de Aldrich. Todos los productos químicos fueron utilizados en su estado de recepción. Se debe observar que si bien los inventores indican la síntesis de poli(hidruro de carbino), datos iniciales de experimentos recientes, han demostrado que este método puede ser utilizado para sintetizar otros policarbinos, tales como poli (metilcarbino) y poli (fenilcarbino), que también se ha demostrado que son precursores de diamante y de carbono similar a diamante.

Se llevó a cabo tratamiento térmico de polímero utilizando un horno de Thermolyne dotado de tubo de alúmina con un flujo constante de Argón. La muestra fue calentada a 1000°C con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, manteniendo durante 24 horas y enfriando luego a temperatura ambiente. El material obtenido fue analizado por microscopio óptico y XRD (X-Ray Diffraction) (Difracción de rayos X). Es claramente visible, tanto a ojo desnudo como mediante microscopio óptico, un material transparente que efectúa refracción de la luz igual que un diamante de calidad de piedra preciosa. El modelo de potencia de rayos X (Figura 5) de esta mezcla muestra que consiste en "lonsdaleite" (forma hexagonal de diamante, indicado por los símbolos \blacklozenge en la figura); también hay algunos picos que los inventores han sido incapaces hasta el momento de identificar.

Como demostración final de lo simple que puede ser esta síntesis, los inventores han llevado a cabo un experimento con las fuentes más rudimentarias de electricidad y de electrolito que pudieron encontrar los inventores; a saber, una serie de cuatro baterías de 1,5 voltios y sal de mesa común (10mg). Utilizando acetonitrilo (3mL) como disolvente, electrodos de acero inoxidable y 0,5 mL de agua, los inventores polimerizaron cloroformo ($2\mu\text{L}$). La reacción fue seguida nuevamente de espectroscopia UV/visible. El espectro resultante y el color marrón del material producido, confirman la formación de poli (hidruro de carbino) (poly(hydridocarbyne)). La facilidad del experimento indica que este extraordinario material puede ser producido casi por cualquiera. Los resultados de este trabajo demuestran un método barato y simple de producir un polímero que por calentamiento forma diamante. Dado que el polímero es soluble, es factible la producción de objetos de diamante de cualquier forma. La rapidez y facilidad de la síntesis que han desarrollado los inventores, abrirá la producción de este polímero tanto a escala comercial como de laboratorio, a científicos de todas las ramas. Como consecuencia, las múltiples aplicaciones potenciales previstas para este material podrán ser, finalmente, realizadas.

Como resumen, en la presente invención, se ha desarrollado un método para sintetizar policarbinos que después de calentamiento producen diamante y carbono similar a diamante utilizando electricidad. La aplicación de películas de diamante o de carbono similar a diamante, a partir de una fase líquida, no es actualmente posible con cualquier otra técnica de fabricación de diamante. Permitirá el recubrimiento conformado de sustratos previamente imposibles o poco prácticos, tales como formas muy grandes o complejas, MEMS [16], y dispositivos electrónicos. La facilidad y simplicidad de la técnica significará que este método puede ser eficaz en cuanto a costes para una amplia variedad de aplicaciones, incluso en elementos grandes o de bajo coste. La simplicidad y capacidad de manipulación de este precursor permitirá muchas opciones de fabricación en nuevos dispositivos electrónicos basados en diamante. Puede encontrar utilidad incluso en aplicaciones biomédicas, que es un área de utilización en rápida expansión, para materiales de diamante y similares al diamante [17-18].

REIVINDICACIONES

- 1- Método para la síntesis de policarbinos, caracterizado por,
- 5
- Colocación de trihaloalcano o mezclas de los mismos en cualquier proporción, un disolvente (2) y un electrolito en un contenedor (1),
 - Aplicación de electricidad a los electrodos (4) utilizando una fuente de potencia adecuada (3)
- 10
- 2- Método para la síntesis de policarbinos, según la reivindicación 1, en el que los trihaloalcanos son cloroformo o bromoformo.
- 3- Método para la síntesis de policarbinos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente es un disolvente orgánico.
- 15
- 4- Método para la síntesis de policarbinos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente es acetonitrilo o tetrahidrofurano.
- 5- Método para la síntesis de policarbinos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente es alcohol.
- 20
- 6- Método para la síntesis de policarbinos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrolito es una sal simple.
- 7- Método para la síntesis de policarbinos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrolito es cloruro sódico.
- 25
- 8- Método para la síntesis de policarbinos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrolito es una sal de alquilamonio.
- 30
- 9- Método para la síntesis de policarbinos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se aplica electricidad en CC (Corriente Continua) a los electrodos.
- 10- Método para la síntesis de policarbinos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la electricidad aplicada a los electrodos está comprendida entre 3 y 7 voltios.

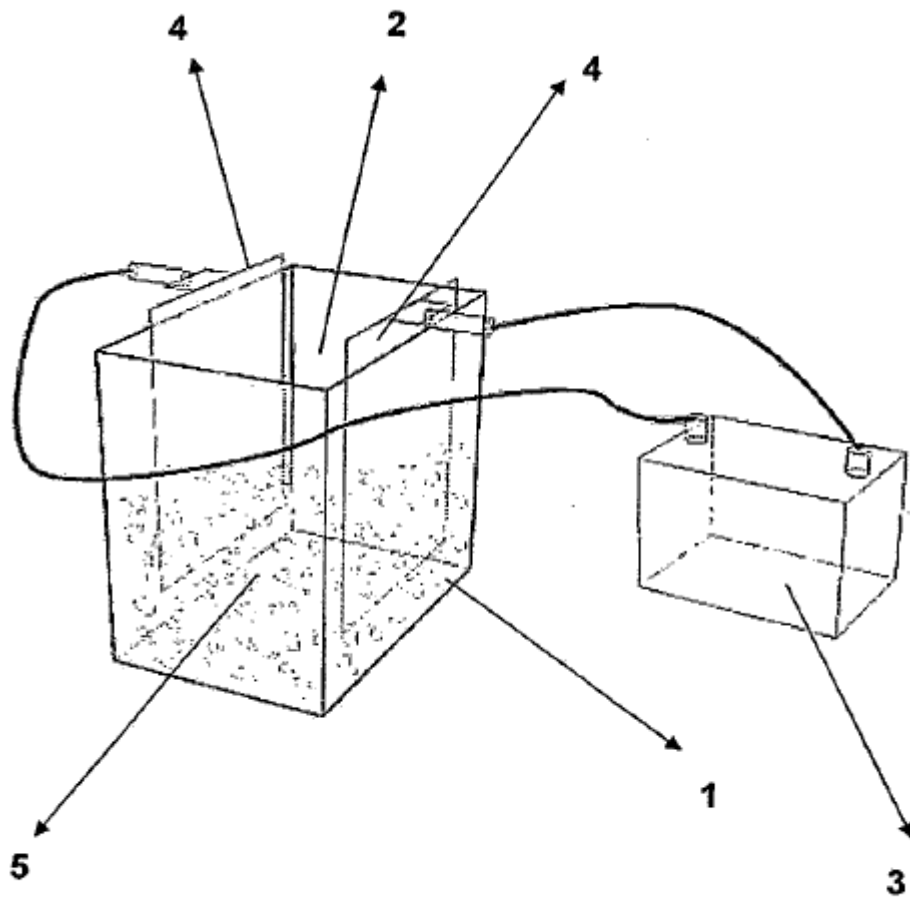


Figura - 1

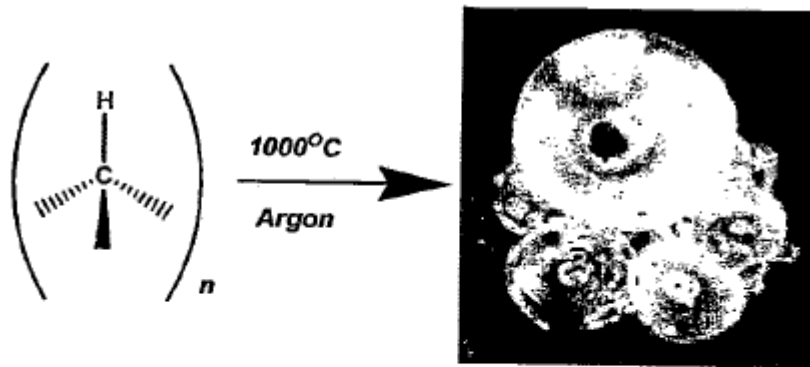
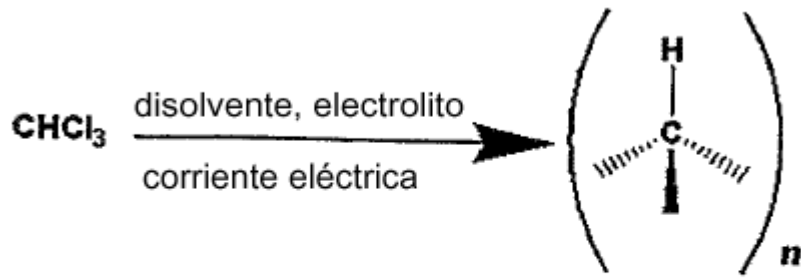


Figura - 2

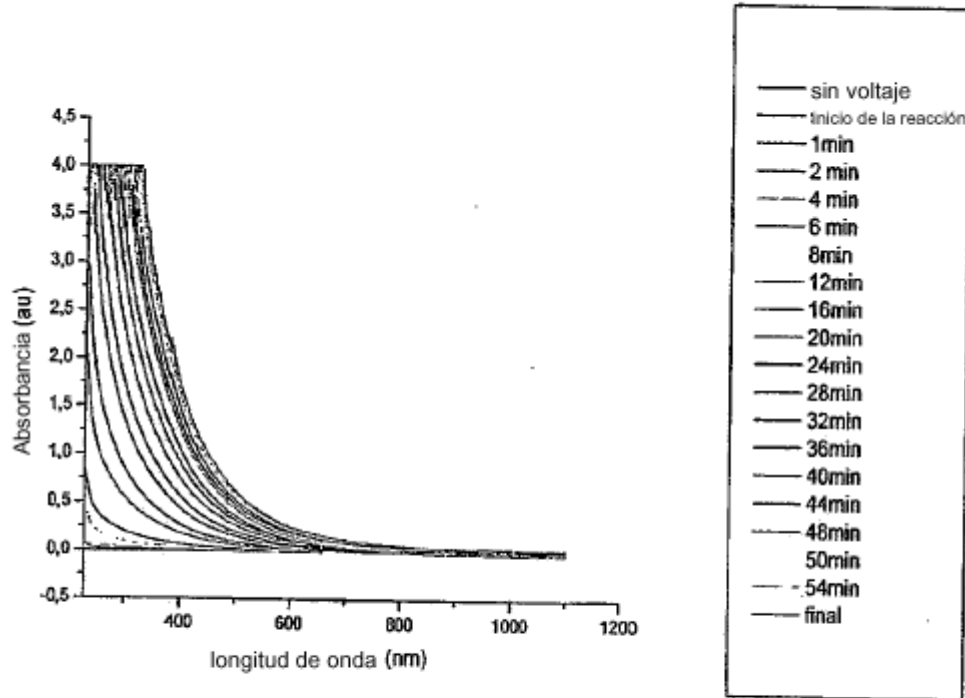


Figura - 3

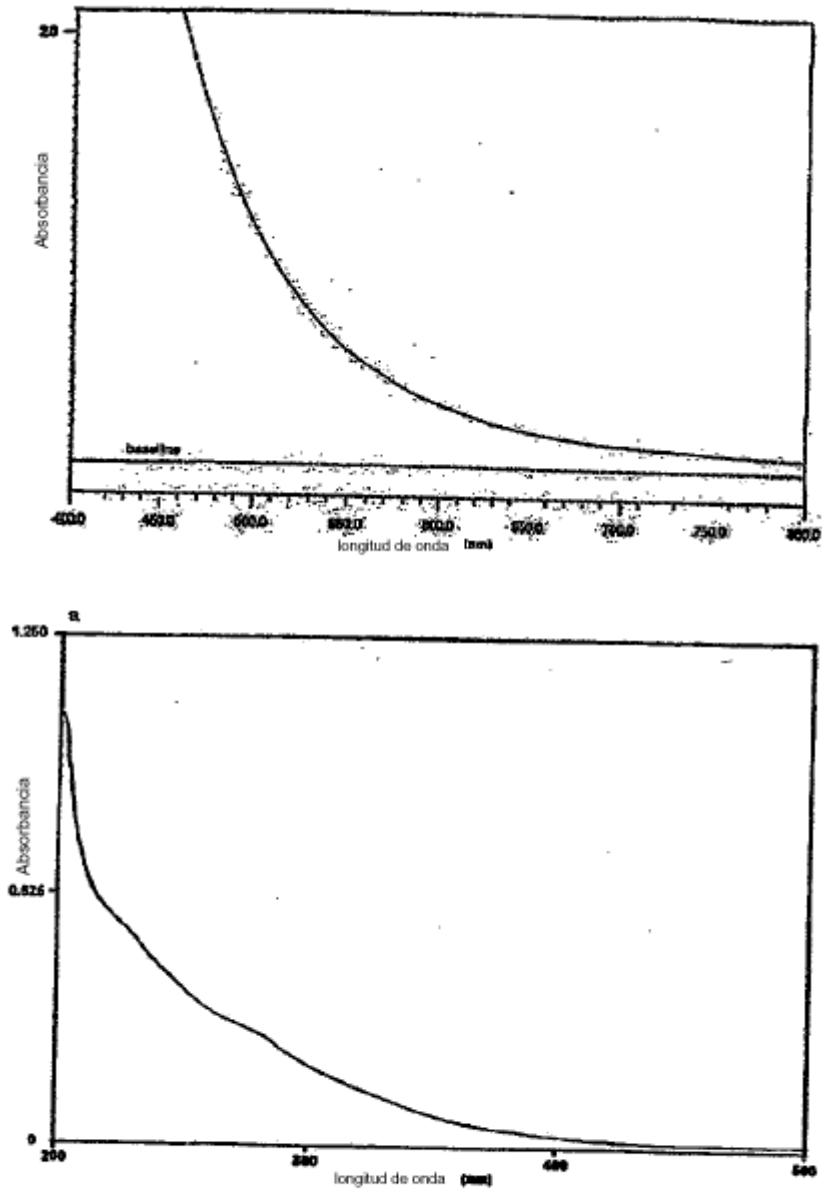


Figura - 4

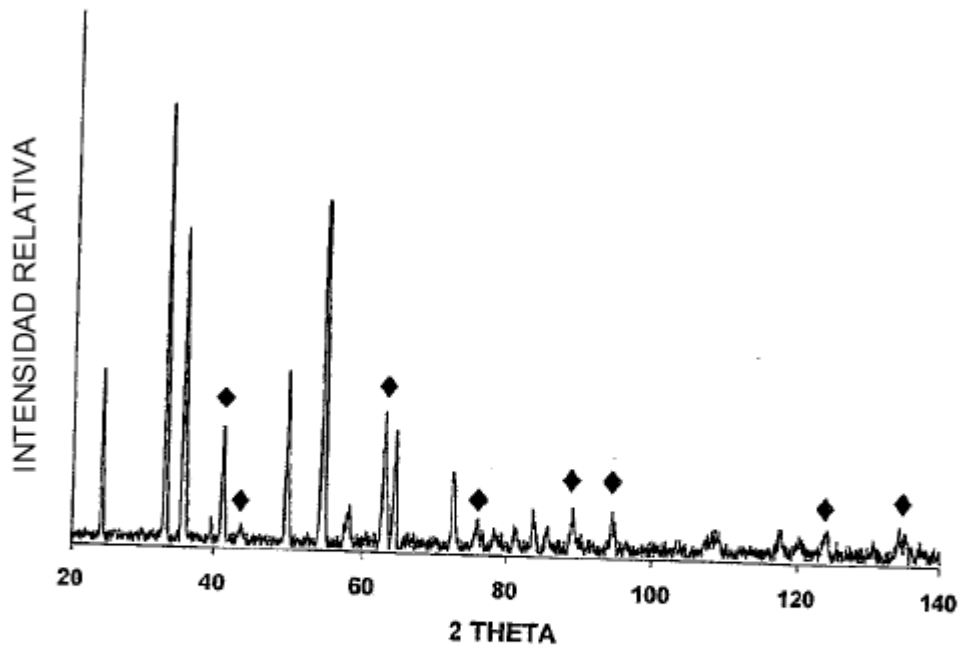


Figura - 5