



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 370 987**

② Número de solicitud: 201030891

⑤ Int. Cl.:
C08L 9/02 (2006.01)
C08L 13/00 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **09.06.2010**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **26.12.2011**

⑬ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
26.12.2011

⑦ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES

⑦ Inventor/es: **Ibarra Rueda, Luis María;**
Rodríguez Díaz, Andrés;
López Valentín, Juan;
Mora Barrantes, Irene y
Alonso Malmierca, Marta

⑦ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤ Título: **Elastómeros iónicos con memoria de forma y procedimiento de obtención.**

⑤ Resumen:

Elastómeros iónicos con memoria de forma y procedimiento de obtención.

La presente invención se refiere a un material formado por una red polimérica, preferiblemente elastómerica, caracterizado por comprender redes de naturaleza iónica y covalente interpenetradas entre sí. Al procedimiento de obtención de dicho material y a sus posibles usos como material con memoria de forma, en los que la temperatura de transformación es la temperatura de transición iónica, para la fabricación de actuadores, sensores, músculos artificiales, tejidos inteligentes, embalaje inteligente o dispositivos biomédicos.

DESCRIPCIÓN

Elastómeros iónicos con memoria de forma y procedimiento de obtención.

5 La presente invención se refiere a un material polimérico, preferiblemente elastomérico, formado por redes de naturaleza iónica y covalente interpenetradas entre sí. Al procedimiento de obtención de material con memoria de forma, en los que la temperatura de transformación es la temperatura de transición iónica, y a sus posibles usos para la fabricación de actuadores, sensores, músculos artificiales, tejidos inteligentes, embalaje inteligente o dispositivos biomédicos.

10 **Estado de la técnica anterior**

En ciencia y tecnología de materiales existe un interés creciente en el diseño y preparación de materiales inteligentes (P.T. Mather. *Nat. Mater.*, 2007, 6, 93). para su uso en aplicaciones avanzadas tanto en biomedicina (material quirúrgico e implantes), uso textil, actuadores, materiales auto-regenerables, etc.

Dentro de los materiales con respuesta a estímulos existe actualmente una importante demanda de materiales con memoria de forma debido a sus propiedades poco usuales. Estos materiales poseen la capacidad de cambiar su forma bajo un estímulo externo. Estos estímulos pueden ser diversos (C. Liu, H. Qin, P.T. Mather. *J. Mater. Chem.* 2007, 17, 1543), como campos magnéticos, eléctricos o electromagnéticos o incluso luz, sin embargo, los materiales con efecto memoria de forma más comunes son aquellos estimulados térmicamente. El efecto memoria de forma en materiales con respuesta térmica no es exclusivo de un tipo de material concreto, ni siquiera de una propiedad determinada del mismo, sino que se relaciona con la correcta combinación de estructura, morfología y procesado. La forma original de estos materiales es adquirida tras el procesado. A través de la deformación (mecánica) se obtiene una forma temporal la cual es fijada a través de un tratamiento térmico adecuado, el cual suele estar acompañado de una transformación estructural. Esta transformación debe ser reversible, de tal forma que al ser estimulado térmicamente el material recobra su forma original mostrando el efecto memoria de forma. Este proceso puede aplicarse repetidamente (A. Lendlein, S. Kelch. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002, 41, 2034.). Existen materiales metálicos, cerámicos, poliméricos o incluso materiales compuestos que presentan memoria de forma (Z.G. Wei, R. Sandstöm, S. Miyazaki. *J. Mater. Sci.* 1998, 33, 3743). (A. Lendlein, R. Langer. *Science.* 2002, 296, 1673.). Los primeros materiales que mostraron efecto memoria de forma fueron las aleaciones estequiométricas titanio-níquel (W.J. Buehler, J.V. Gilfrich, K.C. Weiley. *J. Appl. Phys.* 1963, 34, 1467), desatando el interés en esta propiedad que desembocó, finalmente, en importantes aplicaciones comerciales. Estas aleaciones metálicas, a pesar de mostrar importantes propiedades, poseen desventajas que limitan sus posibles aplicaciones, como son su alto coste, difícil procesabilidad y bajo límite de deformación reversible (mantienen las propiedades de memoria de forma hasta deformaciones del 10%).

En este sentido, los materiales polímeros con memoria de forma pueden ser considerados como alternativas mejoradas de las aleaciones metálicas empleadas hasta la fecha (P.T. Mather, X. Luo, I. A. Rousseau. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2009. 39, 445.), ya que además de ser más económicos y fácilmente procesables, poseen iguales o mejores propiedades de memoria de forma, alcanzando deformaciones reversibles hasta un 700%.

El mecanismo estructural que promueve el efecto memoria de forma en polímeros sensibles a la temperatura es común a todos ellos, como se describe en el artículo de Lendlein *et Al.* En primer lugar es necesaria una fuerza elástica capaz de restaurar la forma permanente (original) del material desde la forma deformada o transitoria. La forma original de los polímeros con memoria de forma está estabilizada por la formación de redes poliméricas, ya sean a través de entrecruzamientos químicos o físicos. Estos nudos que conectan las diferentes cadenas poliméricas evitan, por un lado, el deslizamiento de las cadenas entre sí y por tanto la pérdida de "memoria" de la forma original del material, y por otro lado, proporcionan a las cadenas que conforman la red (siempre que el material se encuentre por encima de la temperatura de transición vítrea) una importante elasticidad de origen entrópico, que es la fuerza impulsora para restaurar la forma permanente desde la forma transitoria. El otro requisito imprescindible para obtener polímeros con memoria de forma es la fijación de la forma transitoria a través de una transformación térmica (T_{trans}) reversible capaz de contrarrestar la fuerza elástica que tiende a devolver al material a su forma original. Hasta la fecha se han aplicado dos tipos de transiciones térmicas en polímeros con memoria de forma: la temperatura de transición vítrea (T_g) o la temperatura de fusión en polímeros semicristalinos (T_m). En ambos casos, la movilidad de las cadenas se encuentra parcialmente impedida o limitada a temperaturas por debajo de T_{trans} debido a la transición desde un estado gomoso a un estado vítreo o bien a través de la formación de cristales poliméricos, respectivamente.

De esta forma el proceso de programación de un polímero con memoria de forma debe comenzar con la deformación del material desde su forma original hasta la forma transitoria deseada a una temperatura por encima de la temperatura de transición T_{trans} (temperatura a la cual la red que estabiliza la forma fija debe ser estable). Posteriormente, una vez alcanzada la forma transitoria es necesario enfriar el material para provocar la transformación estructural y así poder fijar la forma transitoria. A temperaturas por debajo de T_{trans} la forma transitoria es totalmente estable, ya que se encuentra estabilizada por la transformación estructural. Finalmente si el sistema es calentado por encima de T_{trans} , se produce la transformación inversa y la fuerza elástica ejercida por la red polimérica restaura la forma original del material.

Atendiendo al mecanismo estructural de fijación de la forma transitoria y de recuperación de la forma original, es posible distinguir diferentes tipos de polímeros con memoria de forma, como se describe en el artículo de Lendlein *et Al.*

5 1.- Polímeros físicamente entrecruzados

Son polímeros, usualmente copolímeros de bloque, donde se genera una segregación y por tanto una separación de fases. Cada una de estas fases presenta transformaciones térmicas características. En el caso de copolímeros físicamente entrecruzados con memoria de forma, sólo se han descrito ejemplos en los que las fases presentan dos tipos de transiciones térmicas: temperatura de transición vítrea y/o temperatura de fusión/cristalización. La transformación que presenta una mayor temperatura de transición ($T_{\text{permanente}}$) será la encargada de fijar la forma original del material. La fase segregada que presenta esta transición (fase dura) actúa como nudos físicos capaces de unir segmentos de cadenas que conforman la otra fase segregada (fase blanda). Esta red es la responsable de estabilizar la forma original, ya que la transición térmica característica de la fase dura (ya sea T_m o T_g) es siempre superior a la temperatura de la transición térmica que provoca la fijación de la forma transitoria ($T_{\text{permanente}} > T_{\text{trans}}$), independientemente de la naturaleza de esta última. Por tanto, en este tipo de materiales, la forma transitoria es fijada a través de cualquiera de las restantes transiciones térmicas que tengan lugar en el material, independientemente de la fase en la que se produzca. Es importante destacar que hasta la fecha, las únicas transiciones térmicas con capacidad para fijar la forma transitoria (T_{trans}) y por tanto generar polímeros con memoria de forma han sido la temperatura de fusión/cristalización y/o la temperatura de transición vítrea. Atendiendo a esta transición podemos diferenciar dos grandes bloques de polímeros físicamente entrecruzados con memoria de forma: copolímeros multibloque con $T_{\text{trans}} = T_m$ y copolímeros multibloque con $T_{\text{trans}} = T_g$. De esta forma, existe la posibilidad de combinar las diferentes transiciones (transición vítrea y/o fusión) de ambas fases (fase dura y fase blanda) para proporcionar el efecto memoria de forma deseado.

Dentro de este tipo de copolímeros se ha estudiado el efecto de la incorporación tanto de componentes iónicos (B.K. Kim, S.Y. Lee, J.S. Lee, S.H. Baek, Y.J. Choi, J.O. Lee, M. Xu. *Polymer*. 1998, 39, 2803) como mesogénicos (H. M. Jeong, J.B. Lee, S.Y. Lee, B.K. Kim. *J. Mater. Sci.* 2000, 35,279) dentro del segmento duro para mejorar la separación de fases e incrementar la estabilidad de la forma permanente.

Dentro de los polímeros físicamente entrecruzados que poseen propiedades de memoria de forma destacan los copolímeros lineales, siendo los poliuretanos o poliuretano-urea (normalmente sintetizados a través de la técnica del prepolímero) los polímeros más utilizados (B.K. Kim, S.Y. Lee, M. Xu. *Polymer*. 1996, 37, 5781.). En una menor medida se han descrito propiedades de memoria de forma en copolímeros de bloque basados en polietilentereftalato y óxido de polietileno, poliestireno y poli(1,4-butadieno) o copolímeros de injerto de polietileno y Nylon-6.

35 2.- Polímeros químicamente entrecruzados

La estabilización de la forma original es también posible a través de la formación de redes químicas, bien sea a través de entrecruzamientos de polímeros lineales (por métodos físicos o químicos) o a través de copolimerización de monómeros monofuncionales con entrecruzantes de bajo peso molecular u oligómeros. En estos polímeros la forma transitoria vuelve a ser fijada a través de las transiciones térmicas definidas anteriormente, es decir, transición vítrea y cristalización/fusión.

Dentro de este tipo de polímeros con memoria de forma podemos resaltar el polietileno entrecruzado con radiaciones ionizantes (rayos gamma o neutrones), y el copolímero de polietileno y poliácetato de vinilo entrecruzado con peróxidos orgánicos.

Los elastómeros (también llamados cauchos) se caracterizan por su elevada elasticidad, es decir, experimentan deformaciones considerables bajo esfuerzos y recuperan rápidamente su forma y dimensiones al cesar la fuerza deformante. Esta propiedad básica de estos materiales hace de los elastómeros unos polímeros muy atractivos con infinidad de aplicaciones. Sin embargo, a pesar de poseer una gran capacidad para recuperar la forma original y por tanto ser candidatos ideales como polímeros con memoria de forma, los elastómeros no presentan efecto memoria de forma ya que hasta ahora no existía ninguna transición térmica capaz de fijar la forma transitoria en un rango de temperaturas con aplicaciones.

El origen de la elasticidad en cauchos se basa en su naturaleza polimérica, su estructura amorfa, la flexibilidad de sus cadenas, las débiles interacciones entre ellas y la formación de una red tridimensional basada en la creación de uniones químicas entre las cadenas de caucho durante el proceso de entrecruzamiento o vulcanización. Tradicionalmente los elastómeros han sido entrecruzados a través de reactivos químicos (J.L. Valentin *et Al. Macromolecules*, 2010, 43, 4210.), fundamentalmente azufre, azufre y acelerantes, moléculas donadoras de azufre y peróxidos orgánicos, entre otros, o en menor medida a través de radiaciones ionizantes para generar uniones covalentes formando una red tridimensional que estabiliza su forma original. Precisamente la irreversibilidad de las uniones covalentes generadas durante el proceso de vulcanización provoca su carácter termoestable y de ahí que los artículos de caucho tradicionales sean difícilmente reciclables.

Por otra parte, existen elastómeros que poseen en su cadena grupos funcionales con capacidad de formar iones. Estos elastómeros pueden ser entrecruzados por métodos tradicionales (azufre, peróxidos orgánicos) obteniendo redes covalentes o bien a través de óxidos metálicos dando lugar a redes iónicas (L. Ibarra, M. Alzorri. *Appl. Polym. Sci.*

2003, 87, 805). En los elastómeros iónicos (los cuales están ampliamente descritos en la literatura científica) los puntos de unión o entrecruzamiento entre cadenas están formados por enlaces iónicos, donde el grupo funcional ionizado tiende a segregarse formando nano-dominios iónicos estabilizados por un contra-ión (Eisenberg *et Al. Macromolecules*. 1990, 23, 4098). Este tipo de uniones son termolábiles, es decir son sensibles a la temperatura, por lo que presentan una transición a altas temperaturas (adicional a la transición vítrea del polímero que tiene lugar a bajas temperaturas) denominada transición iónica, que proporciona el carácter termoplástico a este tipo de polímeros.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona un material con memoria de forma basado en la combinación de redes poliméricas, preferiblemente elastoméricas, de naturaleza iónica y covalente interpenetradas. También la presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de dicho material y los posibles usos como polímero con memoria de forma empleado para la fabricación de actuadores, sensores, músculos artificiales, tejidos inteligentes, embalaje inteligente o dispositivos biomédicos.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un material formado por redes poliméricas caracterizado por la combinación de redes de naturaleza iónica y covalente, donde ambas redes se encuentran interpenetradas.

En una realización preferida la red polimérica es una red elastomérica.

Dichos elastómeros son de carácter iónico, y son considerados polímeros inteligentes ya que tienen memoria de forma sensible a la temperatura; para ello es necesario combinar una red elastomérica covalente, responsable de la estabilización de la forma original y una red iónica sensible a la temperatura, capaz de fijar la forma transitoria deseada a temperaturas por debajo de la transición iónica. A temperaturas por encima de esta transición iónica la red iónica, debido a su termoplasticidad, se debilita recobrando el material su forma original y provocando el efecto memoria de forma en el polímero. Estas propiedades de memoria de forma dependen del elastómero empleado, del sistema entrecruzante iónico, del sistema covalente y la combinación de ambos. Este hecho posibilita la modulación de esta propiedad de acuerdo con las necesidades y propiedades finales deseadas que se les quiera conferir al material de interés.

Por red elastomérica se entiende en la presente invención aquel polímero que comprende largas cadenas que se encuentran unidas entre sí por muy pocas uniones químicas. Esto les permite un gran movimiento intermolecular que se ve reflejado en su buena flexibilidad. Son materiales que tienen memoria, es decir que al someterlos a un esfuerzo modifican su forma, recuperándola cuando se retira ese esfuerzo. Los elastómeros iónicos se basan en la formación de una red elastomérica en la que las uniones o entrecruzamientos entre las diferentes cadenas elastoméricas poseen una naturaleza iónica. Para la obtención de este tipo de redes es necesario un elastómero que posea en su cadena grupos funcionales con capacidad de ionizarse.

En una realización preferida el material de la presente invención puede comprender además una carga y/o cualquier aditivo convencional en ciencia y tecnología de polímeros conocidos por cualquier experto en la materia, como por ejemplo pigmentos, antidegradantes y/o ayudantes de procesado.

Por lo general son susceptibles de formar redes iónicas todos los elastómeros (y en general los polímeros) que poseen o pueden ser modificados para introducir en su estructura un grupo funcional susceptible de ionizarse, por lo que preferiblemente el polímero comprende grupos ionizables que se seleccionan de la lista que comprende grupos carboxílicos, grupos anhídridos, haluros de ácido, grupos epóxido, grupos sulfónicos y cualquiera de sus combinaciones. Estos polímeros al comprender grupos ionizables dan lugar a una red iónica.

La presente invención puede trasladarse a cualquier polímero que contenga o pueda ser modificado para contener grupos ionizables seleccionables de la lista anterior en su estructura. Preferiblemente la red polimérica comprende un polímero o copolímero, que se selecciona de entre los siguientes elastómeros: etileno/ácido acrílico, acrilonitrilobutadieno carboxilado (XNBR), estireno-butadieno carboxilado (XSBR), etileno clorosulfonado, etileno-propileno o etileno-propileno-dieno modificado con anhídrido maléico (m-EPDH), etileno-propileno, etileno-propileno-dieno sulfonado, caucho natural epoxidado, poliuretanos que contengan grupos ionizables o cualquiera de sus combinaciones.

Debido a la naturaleza termoplástica de los elastómeros iónicos, éstos poseen la capacidad de ser reciclados en repetidas ocasiones sin pérdida de sus propiedades. Y según se muestra en los ejemplos, esto se debe a una transición térmica característica, conocida como transición iónica. Por encima de la temperatura de transición iónica, los entrecruzamientos iónicos se debilitan y las cadenas poliméricas pueden fluir. Al disminuir la temperatura, los nudos iónicos vuelven a ser efectivos recobrando su fortaleza y el material sus propiedades elásticas, lo que hace que esta transición térmica se pueda repetir sucesivamente en ciclos térmicos posteriores.

De igual forma, estos materiales retienen sus propiedades a tracción con sucesivos procesos de remoldeo. Por tanto, la transformación estructural debida a la transición iónica es reversible, ya que como se indicó anteriormente al reducirse la temperatura los nano-dominios iónicos vuelven a actuar como entrecruzamientos y el material recobra sus propiedades elásticas. Como se demuestra en los ejemplos, en los elastómeros iónicos pueden diferenciarse dos transiciones dependientes de la temperatura, la temperatura de transición vítrea a bajas temperaturas y la temperatura de transición iónica a elevadas temperaturas. Es importante resaltar que tanto la temperatura de transición iónica,

tomada como la temperatura donde el valor de la tangente del ángulo de desfase o factor de pérdidas (tan δ definido como el cociente entre el módulo viscoso y el módulo de almacenamiento, lo cual da una medida de los cambios estructurales sufridos por el polímero) en ensayos mecanodinámicos alcanza el segundo máximo, como la anchura de dicha transición dependen en gran manera de la fortaleza de las uniones iónicas, así como su tamaño y distribución, las cuales dependen, entre otros factores del sistema de entrecruzamiento empleado.

En una realización preferida el material de la presente invención comprende además un agente entrecruzante iónico que se selecciona de entre óxido metálico, hidróxido metálico, cualquier sal metálica inorgánica u orgánica, o cualquiera de sus combinaciones.

En una realización más preferida el óxido metálico se selecciona de entre: CaO, MgO, ZnO o cualquiera de sus combinaciones.

Preferiblemente el material de la presente invención además comprende un agente entrecruzante covalente que se selecciona de entre peróxido orgánico, peróxido inorgánico, azufre, azufre/acelerantes, diazida, radiaciones ionizantes o cualquiera de sus combinaciones.

La presente invención está basada en la formación de polímeros, preferiblemente elastómeros, con memoria de forma sensibles a la temperatura. Para ello se debe conjugar la formación de una red covalente estable e irreversible a la temperatura, que fija la forma original, y una red iónica termo-sensible que fija la forma transitoria, y en la que la temperatura de transición iónica es la temperatura de referencia en el cambio de forma y lo que genera el efecto memoria de forma.

Los elastómeros que contienen grupos ionizables pueden formar redes covalentes siguiendo los mismos procedimientos ampliamente utilizados en tecnología de elastómeros. Puede originarse a través de diferentes sistemas de vulcanización, donde pueden destacarse (entre otros) sistemas basados en azufre, azufre y acelerantes (donde caben gran cantidad de diferentes tipos de acelerantes, al igual que diferentes proporciones azufre/acelerantes), donadores de azufre, peróxidos orgánicos e inorgánicos, diazidas, radiaciones ionizantes, etc.

En la presente invención se han realizado ensayos con diferentes composiciones que dan lugar a la formación de ambos tipos de redes, iónica y covalentes. La red iónica, como se ha indicado, se ha formado mediante la reacción con óxidos metálicos; para la formación de redes covalentes se han estudiado diferentes sistemas, entre los que se destacan los siguientes:

- *Red covalente formada mediante la adición de peróxido orgánico*, que manteniendo el carácter termoplástico del material, hace que el elastómero iónico sea lo suficientemente estable y resistente para deformarse sin rotura. Esta red covalente está formada por uniones directas C-C entre cadenas de polímero.
- *Red covalente formada mediante sistemas de entrecruzamiento convencionales azufre/acelerantes*, con los mismos requisitos que en el caso anterior. Esta red está formada por uniones entre cadenas a través de enlaces mono-, di- y polisulfuros.
- *Red covalente formada mediante peróxidos inorgánicos, especialmente peróxido de cinc*. Estos compuestos dan lugar a uniones directas C-C (de forma similar que los peróxidos orgánicos) y a la formación conjunta de uniones iónicas. Por lo tanto, en este caso también podría ser utilizado como agente entrecruzante único.
- *Red covalente formada por la reacción con diazidas*. Las diazidas mediante una reacción de entrecruzamiento a baja temperatura, preferiblemente no superior a 105°C dan lugar a entrecruzamientos donde la diazida es la molécula que une las diferentes cadenas elastoméricas. Son reacciones de cicloadición con eficacias próximas a la unidad.

Entonces, para conseguir el efecto memoria de forma, es necesario tener una transición sensible a la temperatura. En la presente invención se describe la transición iónica como la transformación dependiente de la temperatura capaz de originar memoria de forma en polímeros. La fuerza originada por la creación de una red iónica debe ser suficiente como para fijar la forma transitoria del material. Sin embargo a temperaturas por encima de la temperatura de transición (en este caso la transición iónica) esta fuerza debe ser mínima para así poder recobrar la forma original. En elastómeros iónicos, esta transformación está presente, pero sin embargo la fuerza elástica ejercida a temperaturas superiores a la temperatura de transición iónica no es suficiente para devolver al material a su forma original. Por tanto estos materiales no poseen memoria de forma. En el extremo opuesto, los elastómeros que forman redes covalentes poseen una importante fuerza elástica capaz de devolver al material a su forma original tras ser deformado incluso a elevadas temperaturas (ya que la red es estable a la variación de temperatura), sin embargo no poseen ningún mecanismo capaz de fijar la forma transitoria/deformada, por lo que tampoco poseen efecto memoria de forma.

Por tanto, los sistemas mixtos, en los que se combinan redes iónicas y covalentes, son aquellos en los que existe la posibilidad de obtener el deseado efecto memoria de forma. Estos compuestos mixtos poseen una red iónica, por lo tanto exhiben una transición iónica característica. A temperaturas por debajo de esta transición, los nudos iónicos son efectivos y ejercen una fuerza capaz de fijar la forma transitoria, siempre y cuando la fuerza ejercida por esta red iónica sea igual o superior a la fuerza ejercida por la red covalente, ya que esta última es estable a la variación de temperatura

y por tanto capaz de ejercer una fuerza elástica que tiende a devolver al material a su forma original. A medida que se aumenta la temperatura, los nudos iónicos pierden efectividad y por lo tanto disminuye la fuerza ejercida por esta red. Esto hace que el balance entre la fuerza iónica y covalente se pierda y la red covalente devuelva al material a su forma original.

Atendiendo al fundamento estructural que rige el efecto memoria de forma de estos materiales, la combinación de los diferentes sistemas de entrecruzamiento utilizados para obtener estos materiales mixtos deben emplearse en dosis suficiente para lograr redes estables y resistentes, pero de tal manera que la fuerza de la red iónica, responsable de la estabilidad de la estructura temporal, sea superior a la fuerza de la red covalente. Por ello debe existir una relación mínima entre las concentraciones de ambos sistemas de entrecruzamiento para que se produzca el efecto memoria de forma. Sin embargo, dentro del rango de concentraciones en las que se produce este efecto dependiente de la temperatura, las propiedades que caracterizan la memoria de forma pueden variarse de acuerdo a esta proporción existiendo siempre una concentración óptima donde se maximizan tanto la propiedad de fijación de la forma como la recuperación de la forma original.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención del material según se ha descrito anteriormente (a partir de ahora procedimiento de la invención), que comprende las etapas:

- a) mezclado de al menos una matriz polimérica con grupos ionizables con al menos un agente entrecruzante iónico y otro covalente, según se ha descrito anteriormente, y
- b) vulcanización o entrecruzamiento del producto obtenido en la etapa (a) a una temperatura de entre 100 y 200°C.

En una realización preferida el procedimiento de la invención además comprende la adición de al menos una carga y/o un aditivo en el mezclado de la etapa (a).

Durante el proceso de vulcanización, el elastómero reacciona con los agentes de entrecruzamiento, a la temperatura expuesta anteriormente, creando por un lado las uniones covalentes entre las cadenas elastoméricas e ionizando los grupos funcionales de la matriz elastomérica sensibles a este proceso.

La ionización de los grupos funcionales provoca una segregación de fases y la formación de nano-dominios iónicos. Estos nano-dominios se encuentran estabilizados por pares iónicos como estructura más simple, aunque es posible encontrarse con estructuras más complejas como multipletes o agrupaciones de estos últimos denominados clusters iónicos.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del material de la presente invención como elastómero con memoria de forma, donde la transición térmica que activa este comportamiento es la transición iónica. Preferiblemente dicho elastómero con memoria de forma es empleado para la fabricación de actuadores, sensores, músculos artificiales, tejidos inteligentes, embalaje inteligente y dispositivos biomédicos.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Descripción de las figuras

Figura 1. Espectros ATR-FTIR en la zona 1875-1375 cm^{-1} correspondientes a la variación de las bandas características con el tiempo de vulcanización a una temperatura de 160°C.

Figura 2. Representación de la variación de la componente elástica del par de fuerzas en función de diferentes tratamientos térmicos de tres muestras de XNBR vulcanizadas con ZnO, MgO y CaO respectivamente.

Figura 3. Muestra la representación de la variación de la componente elástica del par de fuerzas en función de ciclos de temperaturas de una muestra de XNBR vulcanizada con CaO.

Figura 4. Muestra la variación de $\tan \delta$ con la temperatura en XNBR entrecruzado exclusivamente con óxidos metálicos. Frecuencia de vibración 1 Hz. La transición a bajas temperaturas corresponde a la T_g de la matriz, a altas temperaturas a la transición iónica, T_i .

Figura 5. Muestra la representación de la variación de la componente elástica del par de fuerzas durante la vulcanización de XNBR a 160°C utilizando diferentes sistemas de vulcanización. Los sistemas de vulcanización empleados para obtener la red covalente fueron a) peróxido orgánico, b) sistema azufre-acelerantes, c) diazida y d) peróxido inorgánico. Por su parte, la red iónica de todos los compuestos ha sido obtenida a través de la adición de óxidos metálicos bivalentes, MgO y ZnO.

ES 2 370 987 A1

Figura 6. Muestra la transición iónica del XNBR vulcanizado a través de diferentes sistemas mixtos iónicos-covalentes medida a través de la variación de $\tan \delta$ con la temperatura.

Figura 7. Muestra la representación de la variación de la componente elástica del par de fuerzas en función de diferentes tratamientos térmicos de tres muestras de XNBR vulcanizadas con óxido metálico y diferentes sistemas de vulcanización covalentes. (Las temperaturas correspondientes a las diferentes etapas en las muestras (\circ) y (Δ) son 160, 50, 70, 90, 110, 130, 150 y 160°C; para la muestra (\square) 180, 50, 70, 90, 110, 130, 150, 170 y 180°C. Para todas ellas la primera de las etapas llevadas a cabo a 160°C y 180°C respectivamente se corresponde con el proceso de vulcanización).

Figura 8. Muestra la representación de la variación de la componente elástica del par de fuerzas en función de ciclos de temperaturas de tres muestras de XNBR vulcanizada con CaO (red iónica), peróxido orgánico (red covalente) y una mezcla de peróxido orgánico y CaO (red iónica+covalente).

Figura 9. Muestra una serie de fotografías que muestran el efecto memoria de forma de un compuesto de XNBR vulcanizado con MgO y peróxido orgánico. Esta serie de fotografías muestran la recuperación de la forma original del material tras ser deformado hasta su forma transitoria tras el incremento de la temperatura por encima de la temperatura de transición iónica.

Figura 10. Valores característicos de dos muestras de XNBR vulcanizado con óxido metálico y peróxido orgánico que presentan memoria de forma. Los valores destacados fueron obtenidos de los ciclos esfuerzo-deformación de la tabla 2.

Figura 11. Valores característicos de dos muestras de XNBR vulcanizado con óxido metálico y peróxido inorgánico que presentan memoria de forma. Los valores destacados fueron obtenidos de los ciclos esfuerzo-deformación de la tabla 3.

Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad de los elastómeros iónicos entrecruzados covalentemente como polímeros inteligentes con memoria de forma.

Elastómeros iónicos

Los elastómeros iónicos empleados en los ejemplos de la presente invención están basados fundamentalmente en matrices elastoméricas comerciales de caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado (XNBR), con un contenido en acrilonitrilo del 26,5% en peso, de grupos carboxilos del 7% en peso y una viscosidad Money de 38 ± 4 M.U., entrecruzado con óxidos metálicos, fundamentalmente CaO, ZnO y MgO. Han sido mezclados en rodillos abiertos y vulcanizados a 160°C.

A medida que se aumenta el contenido en óxidos metálicos se observa la progresiva desaparición de la señal infrarroja (IR) de los grupos carboxílicos presentes en la cadena elastomérica apareciendo las correspondientes bandas características de los carboxilatos que se van formando hasta alcanzar la saturación, es decir, la transformación de todos los grupos carboxilos en sus correspondientes carboxilatos (véase Figura 1).

Estos carboxilatos tienden a segregarse formando nano-dominios iónicos responsables de la formación de la red iónica y por tanto de las propiedades elásticas mostrada por estos materiales. Sin embargo, al contrario que las redes elastoméricas covalentes, como se ha descrito anteriormente estos elastómeros iónicos presentan un carácter termoplástico, es decir tienen capacidad de ser reciclados repetidas veces sin pérdida notable en sus propiedades. El comportamiento termoplástico de los cauchos de XNBR entrecruzados con óxidos metálicos (ZnO, MgO, CaO) queda patente en la Figura 2 donde se muestra la variación del par de fuerzas con la temperatura medido a una deformación de 6,98% y una frecuencia de 1,66 Hz.

La primera etapa a 160°C se corresponde con el proceso de vulcanización. Posteriormente, las muestras vulcanizadas se someten a un enfriamiento en el propio reómetro seguido por un paulatino incremento de la temperatura manteniendo constantes la deformación y la frecuencia a la cual se mide el valor del par de fuerzas.

Como puede observarse, a medida que se aumenta la temperatura, el valor del par de fuerzas se ve reducido en todos los casos, debido fundamentalmente a la pérdida de eficiencia de las interacciones iónicas que conforman los nudos de la red. Sin embargo, este proceso es totalmente reversible tal y como se muestra en la Figura 3, los ciclos de temperaturas a los que se somete la muestra de XNBR vulcanizada con CaO, son la primera etapa a 160°C se corresponde con el proceso de vulcanización. Posteriormente, la muestra vulcanizada se enfría hasta 40°C en el propio reómetro y finalmente se incrementa de nuevo la temperatura hasta los 160°C manteniendo constantes la deformación y la frecuencia a la cual se mide el valor del par de fuerzas.

Como puede observarse, cuando la temperatura se reduce los nudos iónicos vuelven a ser efectivos recobrando su fortaleza y recobrando sus propiedades elásticas. Esta transición térmica puede ser repetida sucesivamente, ya

que como puede observarse en la Figura 3, tras una serie de ciclos térmicos, el par de fuerzas no se ve afectado considerablemente.

De igual forma, estos materiales retienen sus propiedades a tracción con sucesivos procesos de remoldeo, tal y como se muestra en la Tabla 1. En los compuestos entrecruzados con CaO a medida que se incrementa el número de ciclos térmicos se observa una paulatina reorganización de los grupos carboxilatos en los dominios iónicos lo que incrementa la fuerza elástica pero reduce la deformación a rotura.

TABLA 1

Variación de las propiedades a tensión de una muestra de XNBR vulcanizada con CaO en sucesivos procesos de remoldeo. Los remoldeos se llevaron a cabo a 160°C previo troceado de la muestra vulcanizada en el moldeo anterior; bajo las mismas condiciones que la vulcanización inicial

Propiedad	Original	1 ^{er} remoldeo	2 ^o remoldeo	3 ^{er} remoldeo
Esf. 100% (MPa)	4,5	6,3	7,8	14
Esf. 300% (MPa)	10	13	20	-
Resistencia a la tracción (MPa)	32	32	25	14
Alargamiento, %	680	490	310	100

El carácter termoplástico de estos materiales se debe a la pérdida de propiedades de los nano-dominios iónicos a elevadas temperaturas, lo que permite fluir a las cadenas elastoméricas, las cuales se encontraban originalmente entrecruzadas a través de estos nudos iónicos. Esta transformación, conocida como transición iónica, es reversible, ya que al reducirse la temperatura los nano-dominios iónicos vuelven a actuar como entrecruzamientos y el material recobra sus propiedades elásticas. Esta importante transición estructural sensible a la temperatura puede seguirse a través de medidas mecanodinámicas tal y como se muestra en la Figura 4, la variación de la tangente del ángulo de pérdidas ($\tan \delta$, definido como el cociente entre el módulo viscoso y el módulo de almacenamiento) con la temperatura en XNBR entrecruzado exclusivamente con óxidos metálicos.

Como puede apreciarse, los elastómeros iónicos poseen dos transiciones dependientes de la temperatura, la temperatura de transición vítrea a bajas temperaturas y la temperatura de transición iónica a elevadas temperaturas. Es importante resaltar que tanto la temperatura de transición iónica, tomada como la temperatura donde el valor de $\tan \delta$ alcanza el segundo máximo, como la anchura de dicha transición dependen en gran manera de la fortaleza, tamaño y distribución de las uniones iónicas, las cuales dependen, entre otros factores del sistema de entrecruzamiento empleado.

Formación de redes covalentes en elastómeros iónicos

En estos compuestos, los dos sistemas de vulcanización implicados, es decir, el que produce la red iónica y el responsable de la formación de la red covalente son mezclados con la matriz elastomérica de acuerdo con los procedimientos descritos en el apartado anterior.

Durante el proceso de vulcanización (en los ejemplos descritos en esta invención se han utilizado temperaturas de 160°C a no ser que se indique lo contrario) se generan las dos redes, iónica y covalente. La existencia de ambas redes cuando se combinan ambos sistemas de entrecruzamiento se comprueba por el aumento en la componente elástica del par de fuerzas, $S'(dNm)$. En la Figura 5 se muestran las curvas de vulcanización de los diferentes sistemas donde se aprecia el incremento del par de fuerzas debido a la creación de la red covalente en el seno de los elastómeros iónicos, durante la vulcanización de XNBR a 160°C utilizando diferentes sistemas de vulcanización. Los sistemas de vulcanización empleados para obtener la red covalente fueron a) peróxido orgánico, b) sistema azufre-acelerantes, c) diazida y d) peróxido inorgánico. Por su parte, la red iónica de todos los compuestos ha sido obtenida a través de la adición de óxidos metálicos bivalentes, MgO y ZnO.

Todos los sistemas mixtos empleados presentan una transición iónica tal y como se muestra en la Figura 6 para el XNBR. Es importante señalar que la temperatura a la cual aparece esta transición, así como la anchura de la misma depende del elastómero empleado, sistema de entrecruzamiento iónico, sistema de entrecruzamiento covalente y la proporción de ambos. Este hecho posibilita la modulación de esta propiedad de acuerdo con las necesidades y propiedades deseadas para el material.

ES 2 370 987 A1

Esta transición iónica proporciona el carácter termoplástico de estos materiales tal y como se ha comprobado mediante programas de vulcanización-enfriamiento-calentamiento. En la Figura 7 se observa la variación del par de fuerzas de diferentes elastómeros iónicos que contienen redes covalentes con la temperatura (XNBR vulcanizados con óxido metálico y diferentes sistemas de vulcanización covalentes). La primera etapa a 160°C o 180°C se corresponde con el proceso de vulcanización de las diferentes muestras. Posteriormente, las muestras vulcanizadas se someten a un enfriamiento en el propio reómetro seguido por un paulatino incremento de la temperatura manteniendo constantes la deformación y la frecuencia a la cual se mide el valor del par de fuerzas. A medida que se aumenta la temperatura, las uniones iónicas muestran su termolabilidad reduciéndose el valor del par de fuerzas del material.

Este comportamiento no se observa en los elastómeros vulcanizados a través de sistemas convencionales ya que la red covalente originada es térmicamente estable y por tanto el valor del par de fuerzas no se ve afectado por el aumento de la temperatura. En la Figura 8 se muestra la variación de la componente elástica de tres muestras de XNBR vulcanizada con CaO (red iónica), peróxido orgánico (red covalente) y una mezcla de peróxido orgánico y CaO (red iónica+covalente) en función de diferentes ciclos de temperaturas. La primera etapa a 160°C se corresponde con el proceso de vulcanización. Posteriormente, las muestras vulcanizadas se enfrían hasta 40°C en el propio reómetro y finalmente se incrementa de nuevo la temperatura hasta los 160°C manteniendo constantes la deformación y la frecuencia a la cual se mide el valor del par de fuerzas.

Al igual que sucede en los elastómeros iónicos puros, en los sistemas mixtos en los que se combinan uniones iónicas y covalentes la transición iónica es totalmente reversible tal y como se muestra en la Figura 8.

Como puede observarse, no se aprecian grandes diferencias en el comportamiento con la temperatura del sistema iónico y el sistema mixto, ya que en ambos casos la termolabilidad viene impulsada por la red iónica. La única diferencia reseñable entre ambos sistemas es el aumento del valor del par de fuerzas en el sistema mixto debido precisamente a la existencia de una red covalente térmicamente estable.

La combinación de la transición térmica de la red iónica y la estabilidad a la temperatura de la red covalente es la responsable del comportamiento de memoria de forma de estos materiales donde se combinan ambos tipos de entrecruzamientos.

Preparación y procesado de los elastómeros iónicos con memoria de forma

Los materiales se preparan mediante los métodos convencionales en la tecnología del caucho incluyendo los sistemas de vulcanización capaces de generar entrecruzamientos tanto iónicos como covalentes, tal y como han sido descritos anteriormente. Se pueden emplear mezcladores abiertos o cerrados.

También es posible la preparación de estos compuestos en disolución, empleando disolventes capaces de disolver el elastómero y donde los sistemas de vulcanización pueden ser dispersados.

La vulcanización, asimismo, se lleva a cabo a las temperaturas habituales empleadas en la tecnología del caucho (entre 100 y 200°C), utilizándose los métodos convencionales de transformación.

Como ejemplo concreto se puede seleccionar una muestra preparada con los siguientes ingredientes y proporciones: 100 partes de caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado (XNBR), 1 parte por cien de caucho (ppcc) de ácido esteárico, óxido de calcio (6 ppcc) y peróxido de dicumilo (1 ppcc). Todos los ingredientes fueron mezclados en rodillos abiertos (de 15 cm de diámetro y 30 cm de longitud) con una relación de fricción entre los rodillos de 1:1,15. La vulcanización se llevó a cabo a 160°C en una prensa de laboratorio calentada por termofluido al tiempo óptimo de vulcanización calculado a partir de la curva de vulcanización obtenida mediante un reómetro (Rubber Process Analyzer RPA 2000).

Aunque en el trabajo realizado no se han empleado cargas para mejorar las propiedades físicas de los materiales, su uso no está limitado, pudiéndose adicionar cualquier tipo de carga con el objeto de reforzar la matriz elastomérica. Sin embargo, hay que tener presente que las uniones iónicas entre cadenas suministran un nivel de propiedades mecánicas lo suficientemente elevado como para poder prescindir de dichos ingredientes en ciertas aplicaciones de estos compuestos. Del mismo modo es posible añadir durante la preparación del compuesto otros aditivos/ingredientes que se consideren necesarios para sus posteriores aplicaciones como pigmentos, antidegradantes, ayudantes de procesado, etc.

Comportamiento de memoria de forma

La presente invención utiliza como temperatura de transformación, o referencia, la temperatura de transición iónica. La transición iónica en estos materiales tiene lugar en un intervalo de temperaturas que es función del polímero, el sistema empleado en el entrecruzamiento, y la proporción de entre los diferentes sistemas de vulcanización, como se ha podido comprobar anteriormente. Por tanto, es indispensable para un óptimo comportamiento de memoria de forma que la forma temporal se alcance a una temperatura que sobrepase el límite superior de la zona de transición, y que la fijación de la forma temporal se desarrolle a una temperatura por debajo del límite inferior.

ES 2 370 987 A1

Una vez fijada la forma temporal, si se incrementa la temperatura, se produce la recuperación de la forma original debido a la pérdida de efectividad de la fase iónica, tal y como puede apreciarse a través de una serie de fotografías (Figura 9) en las que se observa la rápida transformación de un material de XNBR, vulcanizado con MgO y peróxido de dicumilo, desde su forma transitoria (fijada por la red iónica) hasta su forma original (fijada por la red covalente) a una temperatura por encima de la transición iónica.

En esta simple experiencia, la muestra se ha sometido a un ciclo de programación que consta de 5 etapas claves:

- 1.- Calentamiento por encima de la temperatura de transición de referencia, en este caso la temperatura de transición iónica. De esta forma la red iónica pierde efectividad o desaparece.
- 2.- Deformación desde la forma original del material a la forma transitoria deseada. En este caso la red covalente es deformada por lo que ejerce una fuerza elástica que tiende a restaurar la forma original del material.
- 3.- Enfriamiento por debajo de la temperatura de transición de referencia, en este caso la temperatura de transición iónica. La red iónica vuelve a ser efectiva en estado deformado. Esto hace que la red iónica formada fije esta forma transitoria.
- 4.- Calentamiento por encima de la temperatura de transición de referencia, en este caso la temperatura de transición iónica. De esta forma la red iónica pierde efectividad o desaparece, por lo que la fuerza elástica ejercida por la red covalente devuelve al material a su forma original.
- 5.- Recuperación. Tras un breve espacio de tiempo, el material vuelve a su estado original debido a la fuerza impulsora ejercida por la red covalente.

Independientemente de la forma original del material, tamaño o espesor así como la forma temporal deseada, estos sistemas iónicos que contienen entrecruzamientos covalentes presentan efecto memoria de forma impulsados por efecto de la temperatura.

A pesar de que estas experiencias simples demuestran fehacientemente el deseado efecto memoria de forma, por lo general el comportamiento de memoria de forma se cuantifica mediante ciclos repetidos esfuerzo-deformación, o carga-deformación en los que la temperatura es otro parámetro importante.

Por lo general, El comportamiento de memoria de forma está definido por dos factores: La relación de fijeza de la forma temporal, R_f , y la relación de recuperación, R_r . Ambas relaciones están definidas por las expresiones siguientes respectivamente:

$$R_f (\%) = \frac{\epsilon_u}{\epsilon_{\max}} \times 100 \quad R_r (\%) = \frac{\epsilon_{\max} - \epsilon_p(N)}{\epsilon_{\max} - \epsilon_p(N-1)}$$

en donde:

$N = n^\circ$ de ciclo.

ϵ_{\max} = Deformación máxima.

ϵ_u = Deformación en carga cero.

ϵ_p = Deformación al final de la recuperación.

De acuerdo con las expresiones definidas anteriormente, la fijeza de la forma temporal, R_f , no es más que el porcentaje de la forma temporal que ha sido retenida por el material una vez ha cesado el esfuerzo mecánico al que se le ha sometido para deformar ese material desde su forma original. Por otro lado, la relación de recuperación, R_r , nos da una idea de la capacidad que tiene el material para recordar la forma original que mostraba antes de ser deformado hasta su forma transitoria tras ser sometido al ciclo térmico de programación.

De acuerdo con lo anterior, a título de ejemplo se muestra el comportamiento de memoria de forma de dos de los compuestos ensayados en la Tabla 2 y 3. Los valores destacados en las respectivas tablas fueron obtenidos de los ciclos esfuerzo-deformación correspondientes a las figuras 10 y 11.

ES 2 370 987 A1

TABLA 2

Valores característicos de una muestra de XNBR vulcanizado con óxido metálico y peróxido orgánico que presentan memoria de forma

5

	Ciclo I	Ciclo II	Ciclo III	Ciclo IV
ϵ_{max}	1	1	1	1
ϵ_u	0,782	0,800	0,793	0,793
$\epsilon_p(N)$	0,015	0,069	0,095	0,137
$\epsilon_p(N-1)$	0,000	0,015	0,069	0,095
R_r (%)	78,2	80,0	79,3	79,3
R_r (%)	98,5	94,5	97,5	95,4

10

15

20

25

TABLA 3

Valores característicos de una muestra de XNBR vulcanizado con óxido metálico y peróxido inorgánico que presentan memoria de forma

30

	Ciclo I	Ciclo II	Ciclo III	Ciclo IV
ϵ_{max}	1	1	1	1
ϵ_u	0,709	0,747	0,758	0,736
$\epsilon_p(N)$	0,045	0,058	0,054	0,056
$\epsilon_p(N-1)$	0,000	0,045	0,058	0,054
R_r (%)	70,9	74,7	75,8	73,6
R_r (%)	95,5	98,6	100,0	99,4

35

40

45

50

Como puede observarse, la relación de recuperación es óptima en ambos casos (superior al 95% en prácticamente todos los ciclos), ya que este factor es dependiente de la red elastomérica covalente. Es bien sabido que los elastómeros poseen como característica principal su propiedad elástica, por tanto son materiales ideales para ser utilizados por su memoria de forma. Sin embargo hasta ahora no ha existido ningún mecanismo para fijar la forma transitoria en este tipo de materiales. En esta patente demostramos que la transición iónica presente en los elastómeros iónicos es capaz de ejercer una fuerza que fija con gran eficiencia la forma transitoria. Es decir, una vez deformado el material hasta la forma transitoria deseada, el material únicamente recupera entre el 20 y 25% de su forma original debido a la fuerza fijadora de la red iónica.

55

60

Como puede apreciarse de los resultados expuestos en las tabla 2 y 3, las características de memoria de forma de los compuestos se mantienen a lo largo de los ciclos, por lo que este fenómeno es totalmente reproducible y repetible en sucesivos ciclos.

65

Como puede apreciarse en las Figuras 4 y 6, la transición iónica es una transformación relativamente ancha, por lo que la pérdida de eficiencia de las uniones iónicas es paulatina con el incremento de la temperatura. A esto hay que unirle las características intrínsecas de conducción del calor de los elastómeros, por lo que las características que definen el comportamiento de memoria de forma son moldeables y ajustables de acuerdo no sólo con las propiedades intrínsecas del material (variación de la temperatura de transición iónica) sino también con el ciclo térmico empleado

ES 2 370 987 A1

en el proceso de programación del material. De esta forma, parámetros importantes que hacen variar tanto R_f como R_r son la temperatura y velocidad de calentamiento y enfriamiento, la deformación sometida para alcanzar la forma final deseada o incluso el tiempo que damos al sistema para que alcance de nuevo la forma original. Aunque todos estos criterios están dirigidos a la obtención de un comportamiento óptimo en cuanto a memoria de forma, como se ha explicado anteriormente pueden emplearse otros límites de composición, temperatura o deformación para ajustar y moldear las propiedades de memoria de forma a las necesidades requeridas por las aplicaciones en las que estos materiales sean requeridos.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material formado por redes poliméricas **caracterizado** por la combinación de redes de naturaleza iónica y covalente interpenetradas.
2. Material según la reivindicación 1, donde la red polimérica es elastomérica.
3. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, que además comprende una carga y/o un aditivo.
- 10 4. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la red polimérica comprende grupos ionizables que se seleccionan de la lista que comprende grupos carboxílicos, grupos anhídridos, haluros de ácido, grupos epóxido, grupos sulfónicos y cualquiera de sus combinaciones.
- 15 5. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la red polimérica comprende un polímero o copolímero que se selecciona de entre etileno/ácido acrílico, acrilonitrilo-butadieno carboxilado, estireno-butadieno carboxilado, etileno clorosulfonado, etileno-propileno o etileno-propileno-dieno modificado con anhídrido maléico, etileno-propileno o etileno-propileno-dieno sulfonado, caucho natural epoxidado, poliuretanos o cualquiera de sus combinaciones.
- 20 6. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que además comprende un agente entrecruzante iónico que se selecciona de entre óxido metálico, hidróxido metálico, sal metálica inorgánica u orgánica o cualquiera de sus combinaciones.
- 25 7. Material según la reivindicación 6, donde el óxido metálico se selecciona de entre CaO, MgO, ZnO o cualquiera de sus combinaciones.
8. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que además comprende un agente entrecruzante covalente que se selecciona de entre peróxido orgánico, peróxido inorgánico, azufre, azufre/acelerantes, diazidas, radiación ionizante o cualquiera de sus combinaciones.
- 30 9. Procedimiento de obtención del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende las etapas:
- 35 a. mezclado de al menos una matriz polimérica con grupos ionizables con al menos un agente entrecruzante iónico y otro covalente descrito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y
- b. vulcanización o entrecruzamiento del producto obtenido en la etapa (a) a una temperatura de entre 100 y 200°C.
- 40 10. Procedimiento según la reivindicación 9, que además comprende la adición de al menos una carga y/o un aditivo en el mezclado de la etapa (a).
- 45 11. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, como polímero con memoria de forma, donde la transición térmica que activa este comportamiento es la transición iónica.
12. Uso según la reivindicación 11, donde el polímero con memoria de forma se emplea para la fabricación de actuadores, sensores, músculos artificiales, tejidos inteligentes, embalaje inteligente y dispositivos biomédicos.
- 50
- 55
- 60
- 65

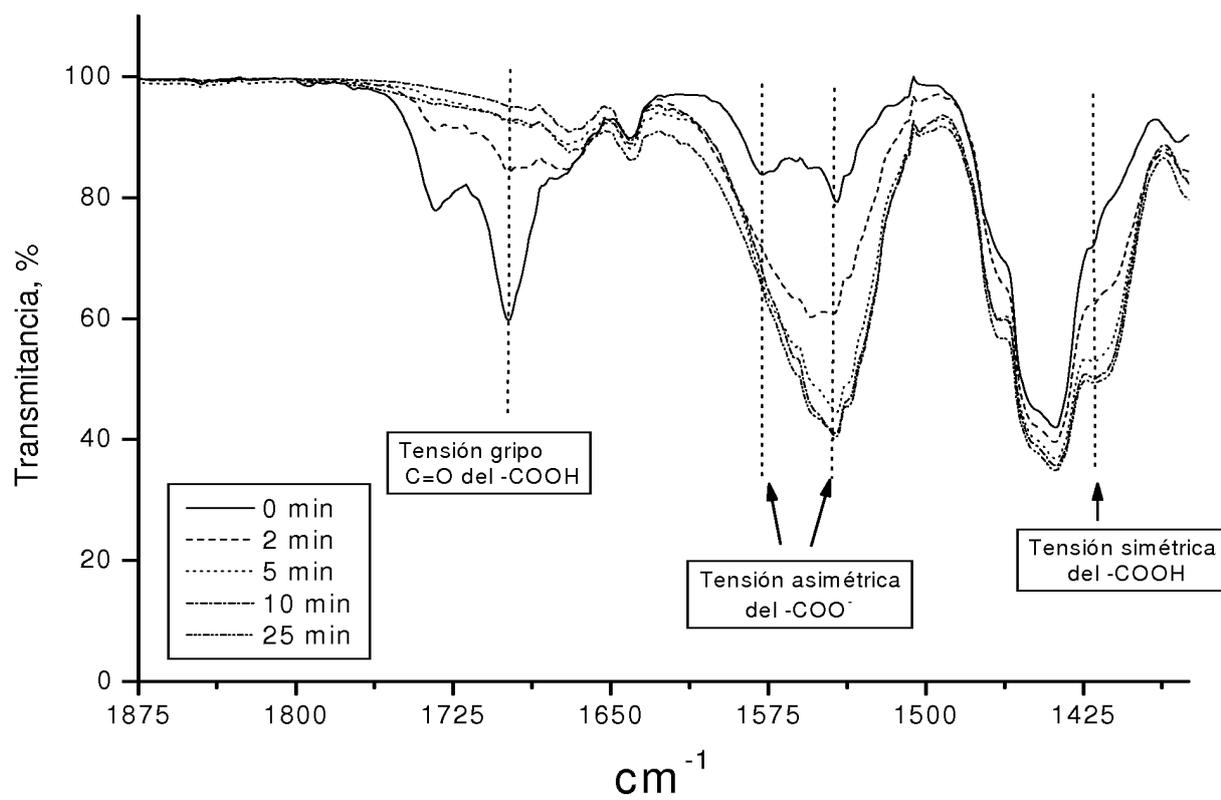


FIG. 1

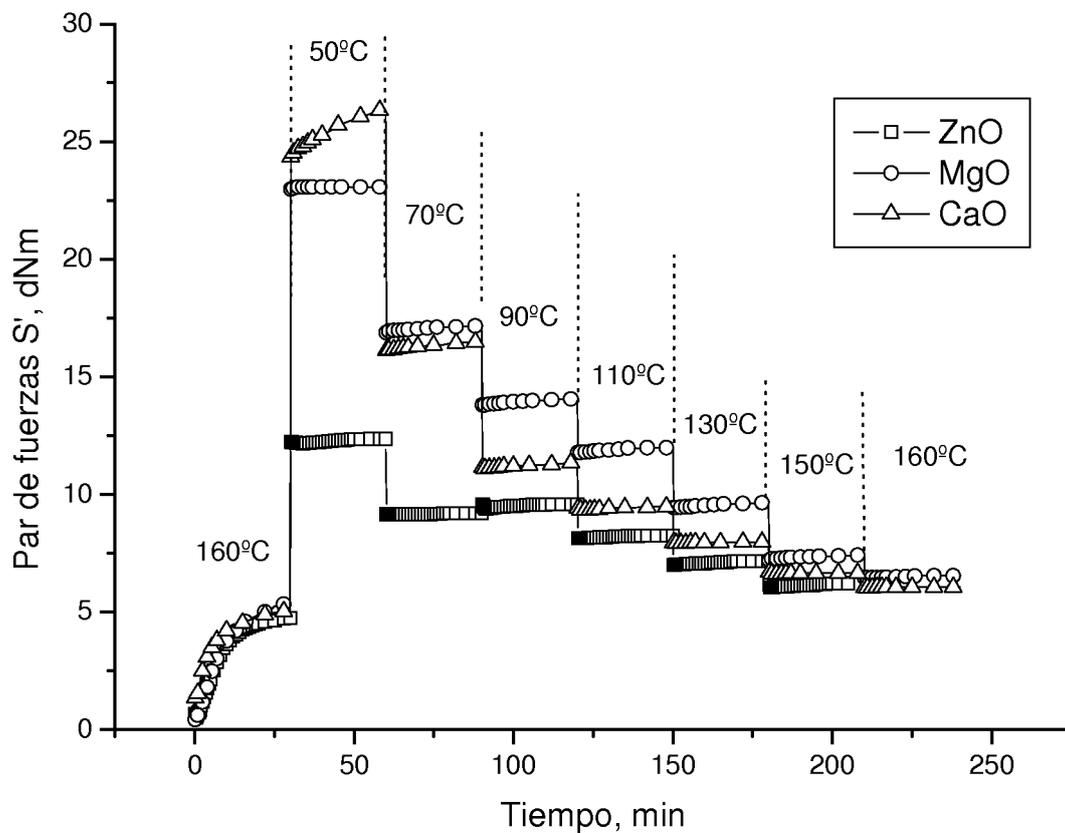


FIG. 2

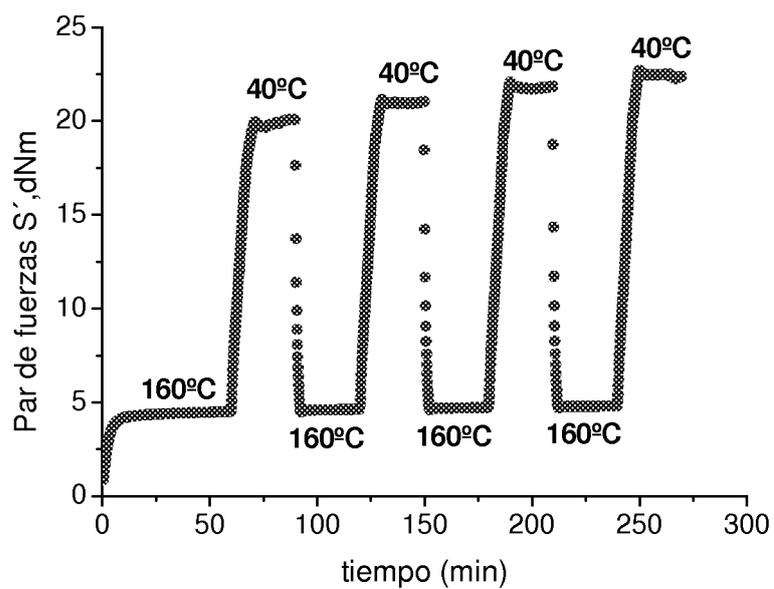


FIG. 3

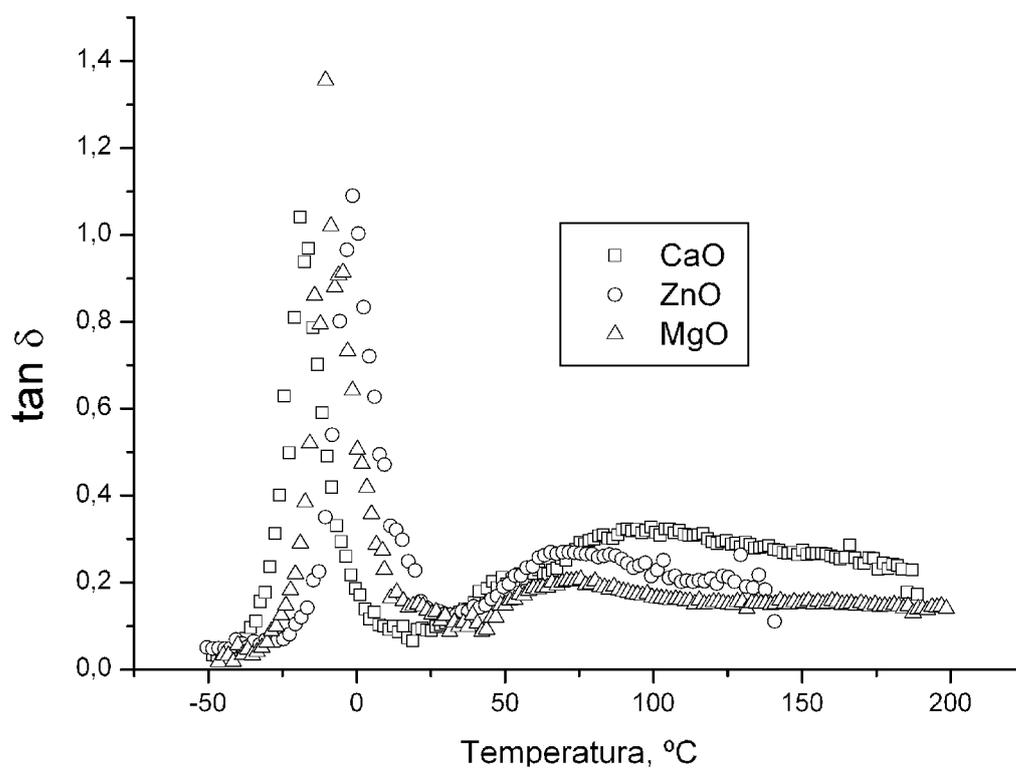


FIG. 4

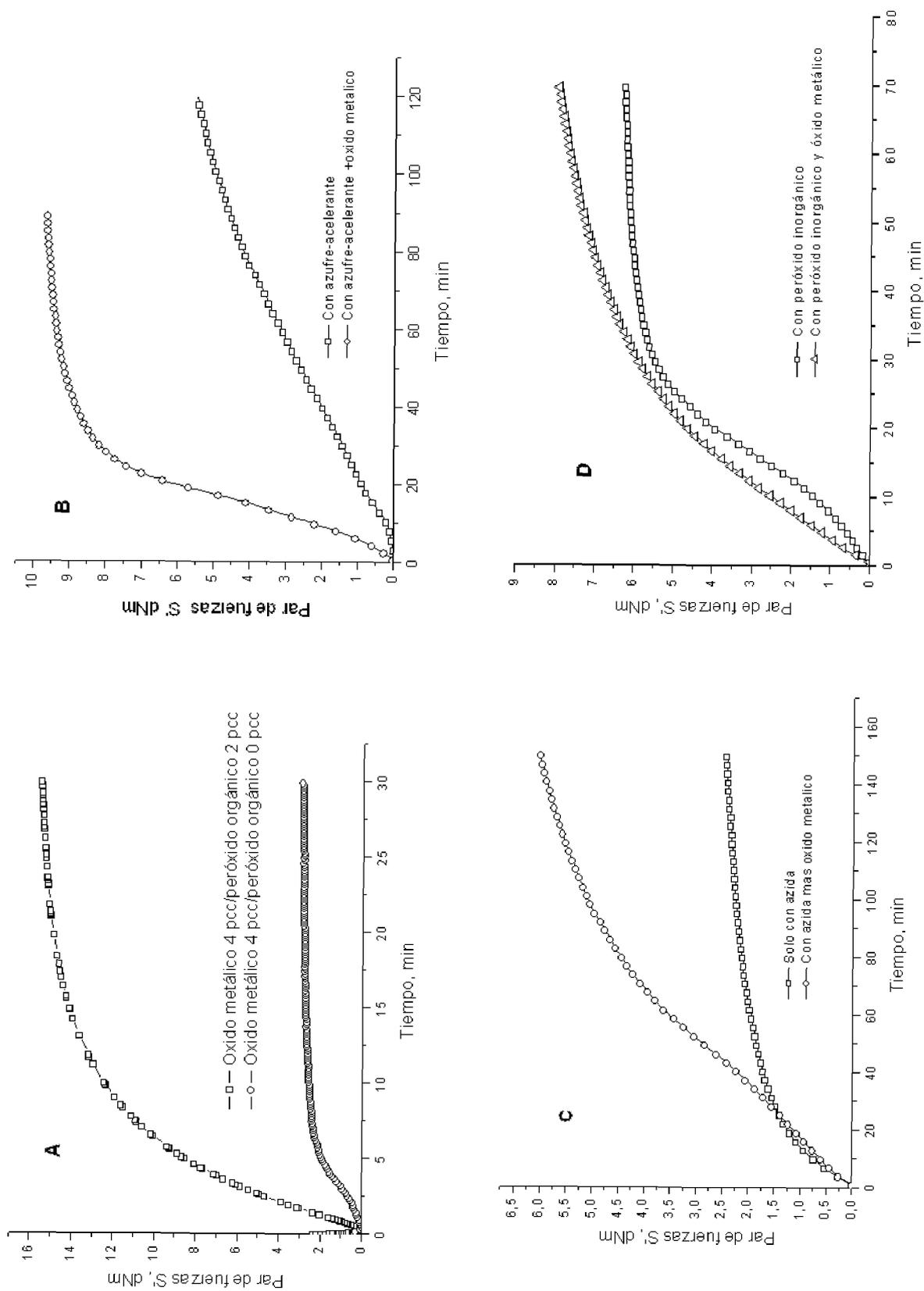


FIG. 5

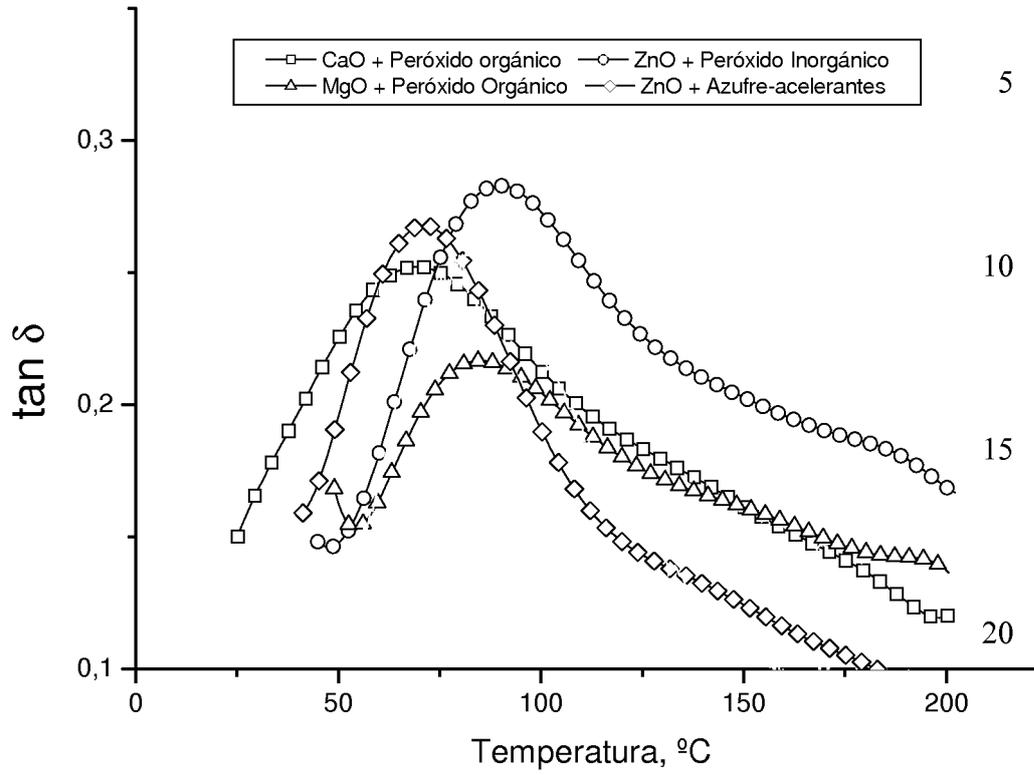


FIG. 6

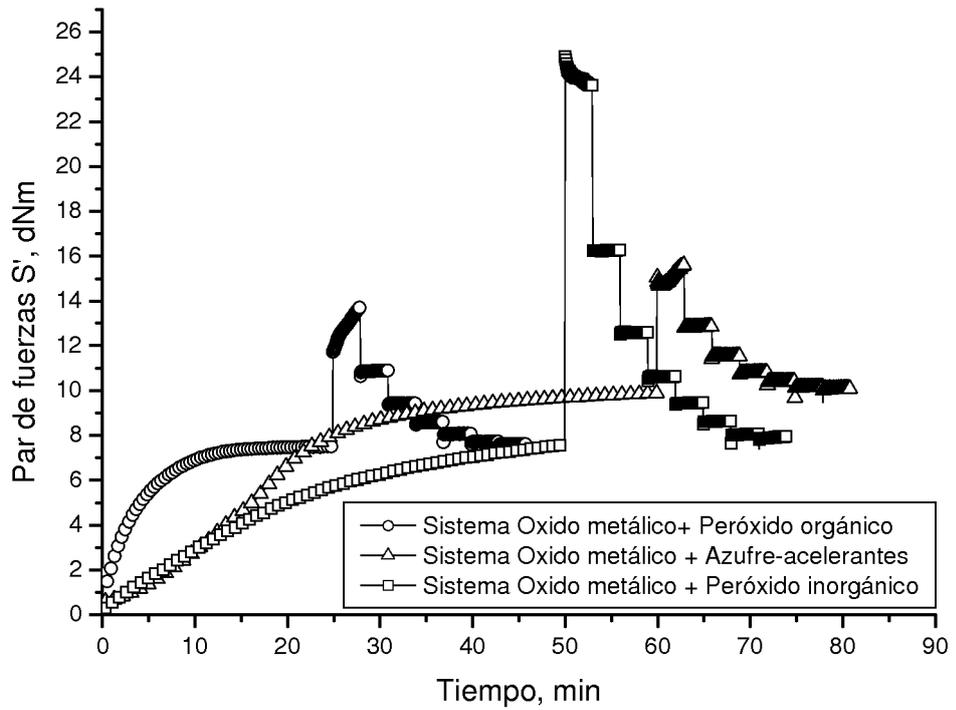


FIG. 7

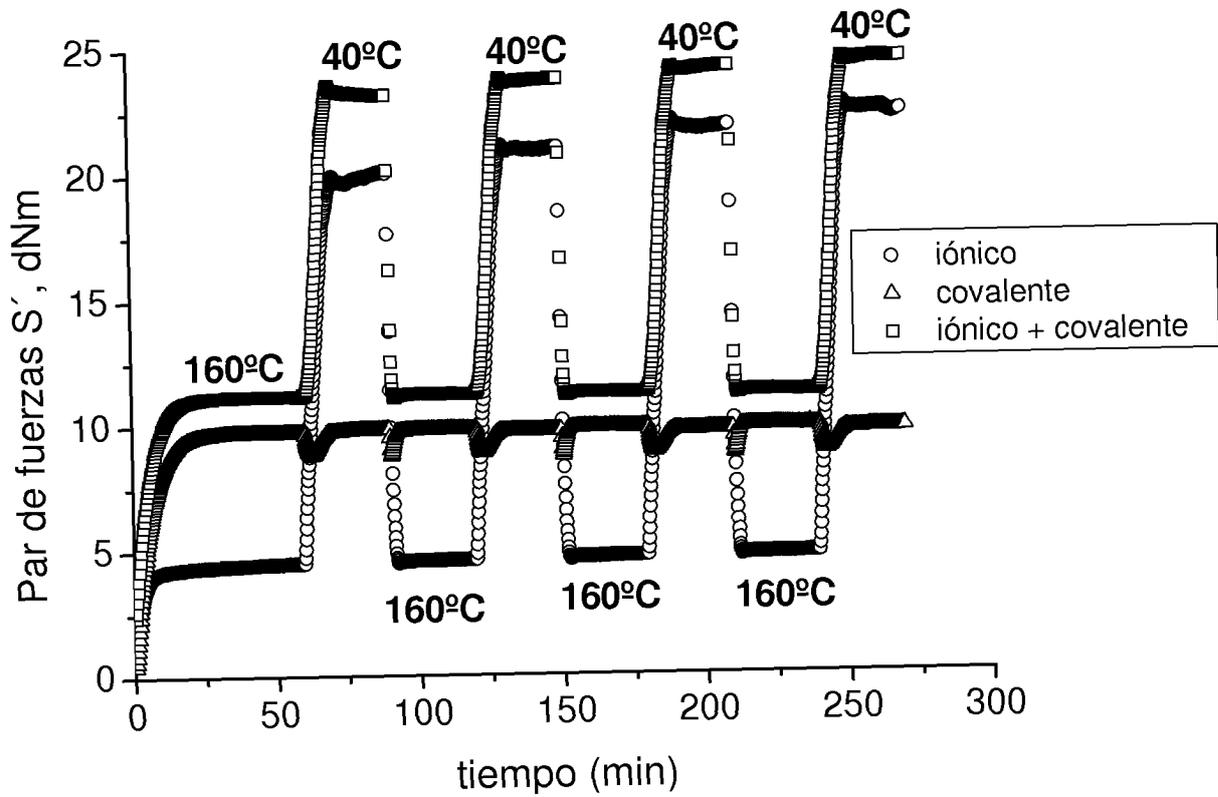


FIG. 8

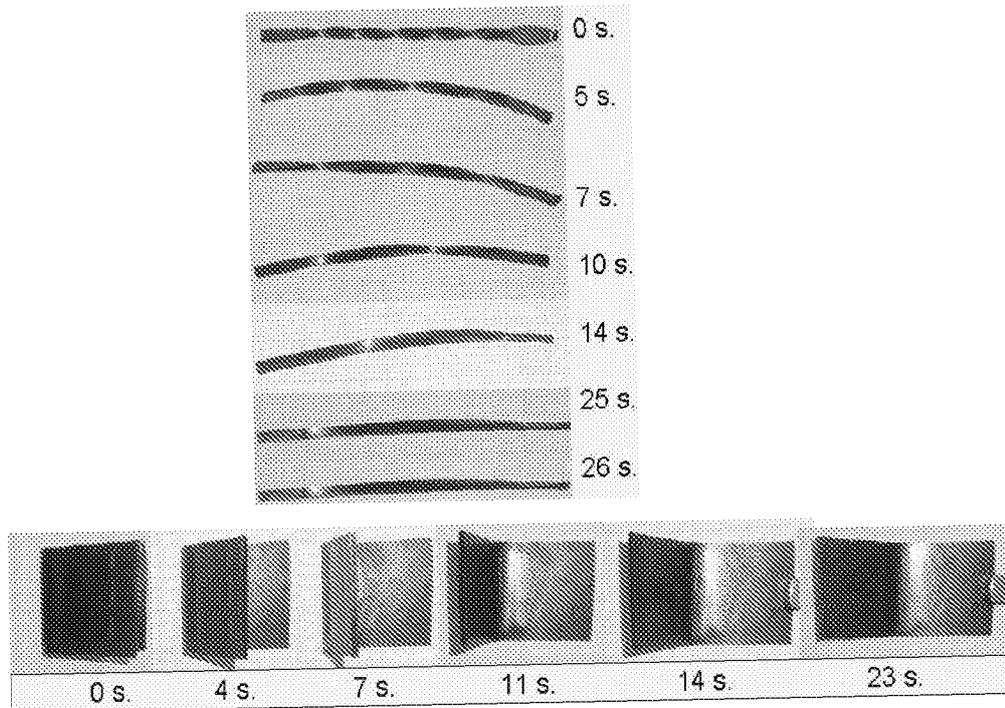


FIG. 9

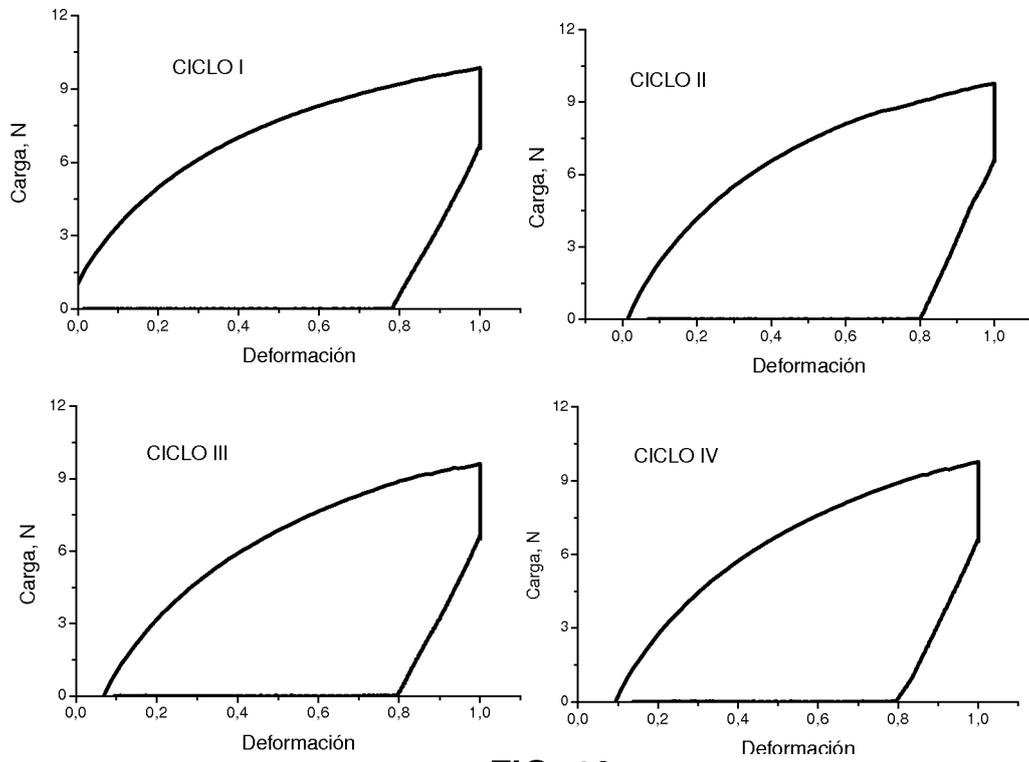


FIG. 10

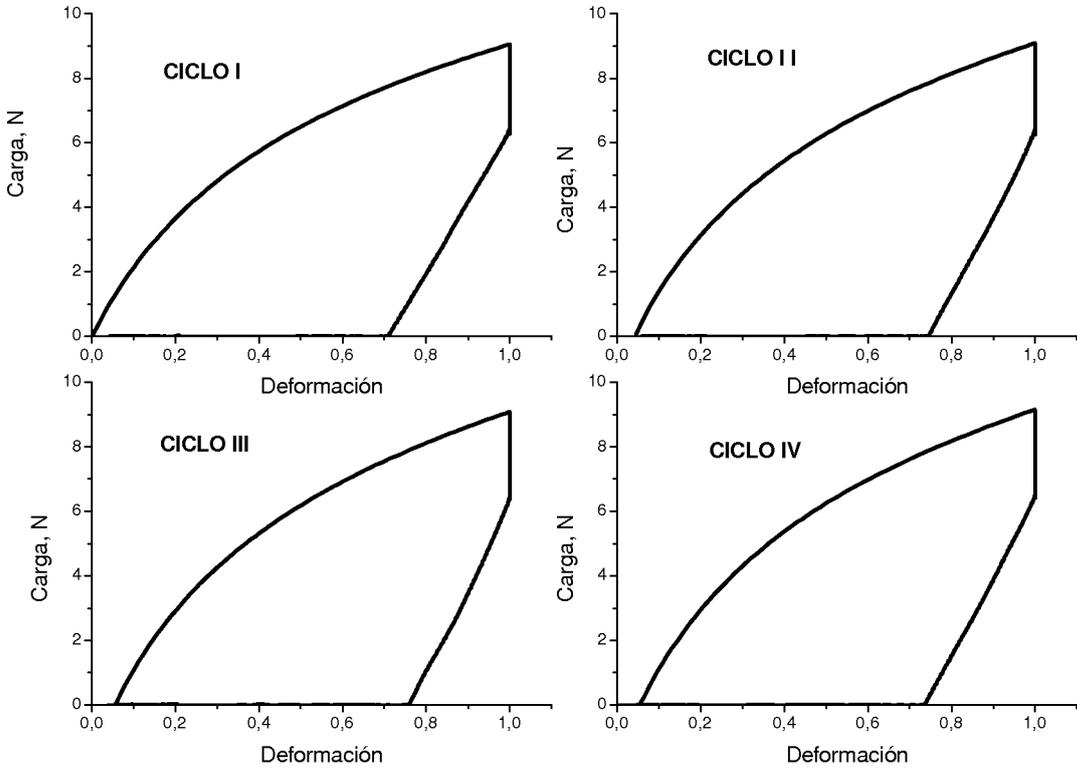


FIG. 11



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201030891

②② Fecha de presentación de la solicitud: 09.06.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 02083786 A1 (HONG C. S. et al.) 24.10.2002, página 3, líneas 14-24; página 4, líneas 23-27; ejemplo 1.	1-12
X	IBARRA, L. et al. Mechanistic approach to the curing of carboxylated nitrile rubber (XNBR) by zinc peroxide/zinc oxide. Polymer, 2002, Vol. 43, pp. 1649-1655. Ver resumen y página 1650: Experimental.	1-10
X	IBARRA, L. et al. Vulcanization of carboxylated nitrile rubber (XNBR) by a mixed zinc peroxide-sulphur system. Polymer International, 2000, Vol. 49, pp. 115-121. Página 115, experimental.	1-10
X	RADHESH KUMAR, C. et al. Curing and mechanical behavior of carboxylated NBR containing hygrothermally decomposed polyurethane. European Polymer Journal, 2002, Vol. 38, pp. 2231-2237. Ver Tabla 1.	1-10
X	US 5014362 A (TILLOTSON NEIL E et al.) 14.05.1991, tabla 1.	1-10
A	JP 11140303 A (DAINICHISEIKA COLOR CHEM et al.) 25.05.1999, (resumen) [en línea] [recuperado el 24.09.2011]. Recuperado de: base de datos EPODOC/EPO.	1-12

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
30.09.2011

Examinador
M. Bautista Sanz

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08L9/02 (2006.01)

C08L13/00 (2006.01)

C08L15/00 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08L, B29C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.09.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-12	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-12	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 02083786 A1 (HONG C. S. et al.)	24.10.2002
D02	IBARRA, L. et al. Polymer, Vol. 43, pp. 1649-1655.	2002
D03	IBARRA, L. et al.. Polymer International, Vol. 49, pp. 115-121.	2000
D04	RADHESH KUMAR, C. et al. European Polymer Journal, Vol. 38, pp. 2231-2237.	2002
D05	US 5014362 A (TILLOTSON NEIL E et al.)	14.05.1991

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un material formado por redes poliméricas (elastoméricas) de naturaleza iónica y covalente interpenetradas, su procedimiento de obtención y su uso como material con memoria de forma en distintos dispositivos (actuadores, sensores, etc).

El documento D01 divulga una composición elastomérica para materiales con memoria de forma constituido por un polialquileno y un elastómero con grupos carboxilos, epoxi o halógeno que permiten el entrecruzamiento con óxidos metálicos tales como óxidos de cinc, de magnesio etc (página 3, líneas 14-24; Ejemplo 1). El elastómero se elige entre caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado, caucho natural epoxidado, caucho de estireno-butadieno carboxilado, cloropreno, etc (página 4, líneas 23-27). La vulcanización o entrecruzamiento del material se lleva a cabo a 150°C después de haber mezclado todos los componentes y aditivos (Ejemplo 1).

La reivindicación 8, relativa a los posibles agentes entrecruzantes covalentes (peróxidos, azufre, diazidas, radiación), a pesar de no estar explícitamente divulgada en el documento D01, es ampliamente conocida en el estado de la técnica de procesamiento de cauchos (Ver documentos D02-D05).

Por lo tanto, en vista a lo divulgado en el documento D01, la invención tal y como se define en las reivindicaciones 1 a 12 carecen de novedad (Art. 6.1. de la ley 11/1986 de patentes).

El documento D02 divulga un material formado por redes poliméricas de naturaleza iónica y covalente constituido por un caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado curado con un entrecruzante iónico (óxido de cinc) y covalente (peróxido de cinc), que proporcionan una red de enlaces covalentes e iónicos en el material resultante tras la vulcanización (resumen). El procedimiento de preparación consiste en el mezclado del elastómero con una preparación (Struktol ZP1014) que contiene los entrecruzantes iónico y covalente así como con otros aditivos y posterior vulcanización a distintas temperaturas entre 140°C y 170°C (página 1650: Experimental).

En vista a lo divulgado en el documento D02, la invención tal y como se define en las reivindicaciones 1 a 10 carecen de novedad (Art. 6.1. de la ley 11/1986 de patentes).

De igual forma, en los documentos D03 a D05 se divulgan materiales constituidos por caucho de nitrilo carboxilado sólo o mezclado con otros elastómeros vulcanizados con una mezcla de entrecruzantes iónicos y covalentes y vulcanizados a temperaturas entre 100 y 200°C (Ver D03:página 115, experimental ; D04:Tabla 1; D05: Tabla 1).

En vista a lo divulgado en los documentos D03 a D05, considerados independientemente, las reivindicaciones 1 a 10 carecen de novedad (Art. 6.1. de la ley 11/1986 de patentes).

En consecuencia, la invención definida en las reivindicaciones 1 a 12 no cumple con el requisito de novedad según el artículo 6.1. de la ley 11/1986 de patentes.