(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 442 765**

(21) Número de solicitud: 201231103

(51) Int. CI.:

C01B 31/02 (2006.01)
C08J 7/06 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

13.07.2012

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

13.02.2014

(71) Solicitantes:

UNIVERSIDAD DEL PAIS VASCO - EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA (100.0%)
Bº Sarriena, s/n
48940 LEIOA (Bizkaia) ES

(72) Inventor/es:

GUNKO, Yuri;
MONDRAGON EGAÑA, Iñaqui;
FERNANDEZ D'ARLAS BIDEGAIN, Borja y
ECEIZA MENDIGUREN, Arantxa

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

(54) Título: **MÉTODO DE RECUBRIMIENTO DE SUPERFICIES POLIMÉRICAS CON UN RECUBRIMIENTO QUE CONTIENE CARBONO Y PRODUCTO OBTENIDO POR DICHO MÉTODO**

(57) Resumen:

Método de recubrimiento de superficies poliméricas con un recubrimiento que contiene carbono y producto obtenido por dicho método.

La presente invención se refiere a un método de recubrimiento de superficies poliméricas con un recubrimiento que contiene carbono y el producto obtenido por dicho método, el polímero recubierto obtenido por el método de la invención es especialmente aplicable al refuerzo mecánico, como revestimiento protector y al aumento de conductividad en materiales.

ES 2 442 765 A1

DESCRIPCIÓN

Método de recubrimiento de superficies poliméricas con un recubrimiento que contiene carbono y producto obtenido por dicho método.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método de recubrimiento de superficies poliméricas con un recubrimiento que contiene material carbono y el producto obtenido por dicho método. El polímero recubierto obtenido por el método de la invención es especialmente aplicable al refuerzo mecánico de materiales, revestimiento protector y como conductor eléctrico.

Antecedentes de la invención

Existe una demanda creciente de nuevos materiales poliméricos mejorados debido a sus propiedades únicas que los hacen adecuados para un amplio rango de aplicaciones.

De entre los polímeros reforzados, los polímeros reforzados que contienen carbono son especialmente atractivos debido a su bajo peso y propiedades mecánicas y eléctricas excelentes. Por ejemplo, los polímeros reforzados cargados con grafito, debido a su conductividad eléctrica, propiedades antiestáticas y también buena conducta térmica, se han utilizado en campos como electroquímica, envasado e industria aeronáutica.

Actualmente todas las aproximaciones existentes para la fabricación de polímeros mejorados conteniendo carbono utilizan técnicas estándar de procesado como preparación en solución, fundido, moldeo, extrusión y polimerización *in situ*.

En la mayoría de estas técnicas los materiales compuestos poliméricos modificados con carbono se producen mezclando los materiales poliméricos originales con polvos de grafito o negro de carbono. Por ejemplo, la solicitud de patente con número de publicación US 2009/0189125 muestra un proceso por mezclado en solución para preparar un polímero reforzado eléctricamente conductor con una relación en peso de carbono al polímero superior a 0,11. El proceso comprende las etapas de mezclar el carbono no-pre-dispersado con una emulsión que contiene el polímero en un solvente líquido para conseguir la dispersión del carbono en la matriz polimérica y posterior eliminación del solvente líquido de la dispersión. La solicitud de patente con número de publicación US 2010/0190924 se refiere a materiales poliméricos reforzados eléctricamente que se producen por polimerización *in situ* en presencia de cargas basadas en carbono.

En todas estas técnicas el carbono o el grafito deben ser incorporados en la solución del polímero, el polímero fundido o mezclados con el monómero inicial antes de la formación del producto final.

Son también conocidos los recubrimientos de grafito en materiales no poliméricos, como el descrito en la solicitud de patente con número de publicación US2004/0129313, donde se describe un recubrimiento de grafito para lubricar elementos de un motor. En la patente con número de publicación US6841194 se describe un proceso para aplicar un recubrimiento de grafito en el interior de una carcasa de una pila.

Las aproximaciones actualmente existentes para los recubrimientos basados en grafito o carbono incluyen: esprayado, pintado, recubrimiento por inmersión, deposición a alta temperatura y con vacío. Sin embargo, estas técnicas no son adecuadas para recubrir polímeros, por ejemplo, la deposición a alta temperatura no es adecuada debido a los bajos puntos de fusión y a la baja estabilidad térmica de los polímeros. La mayoría de las técnicas existentes tienen problemas de adhesión o requieren aditivos de unión especiales si se quieren usar para el recubrimiento de polímeros. Por ejemplo, las técnicas de esprayado y recubrimiento requieren la preparación de suspensiones estables de partículas de grafito o carbono en solventes así como la adición de agentes de unión y estabilizantes específicos. Finalmente, la mayoría de estas técnicas son exigentes energéticamente y bastante costosas, requiriendo equipamiento especial caro así como una adecuada preparación del personal.

Por tanto, de lo que es conocido en el estado de la técnica, se deriva que es de gran interés el desarrollo de un método que permita la incorporación de carbono en productos poliméricos en la superficie de los mismos, sin afectar a las partes internas de la matriz polimérica, y que resulten en polímeros reforzados con propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas mejoradas y protegiéndolos de la oxidación de manera que se incrementa la durabilidad.

Objeto de la invención

Los inventores han encontrado un método de recubrimiento de superficies poliméricas con un recubrimiento de carbono, así como los productos obtenidos por dicho procedimiento y los usos dados a los mismos.

El método de la invención puede recubrir objetos poliméricos que presenten cualquier forma, el método de la invención proporciona muy buena adhesión entre la superficie polimérica y el recubrimiento, además de requerir mínimas cantidades de material carbono para poder llevar a cabo el recubrimiento.

No hay nada en la técnica que sugiera un método de recubrimiento de polímeros con carbono, que sea sencillo, que requiera mínimas cantidades de carbono, y que consiga la adhesión del recubrimiento adecuada al polímero.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un método de recubrimiento de un substrato polimérico con un recubrimiento de carbono, dicho método comprende las etapas de:
a) suspender un alótropo de carbono o derivado del mismo en un disolvente;
b) adicionar el substrato polimérico a la suspensión obtenida en la etapa a);
c) tratar con ultrasonidos la suspensión de la etapa b) que contiene el substrato polimérico;
d) aislar, lavar y secar el producto obtenido en la etapa c).

En el método de la invención no es necesario que la suspension del alótropo de carbono sea estable en solución. Se puede reciclar la suspension del alótropo de carbono y reutilizarla muchas veces para varios substratos poliméricos.

Con el método de la invención se obtiene un polímero recubierto con un recubrimiento de carbono. Por lo tanto, un segundo aspecto de la invención es el producto polimérico recubierto obtenido mediante el método del primer aspecto de la invención.

El método de recubrimiento de la invención mejora la conductividad eléctrica del polímero recubierto respecto al mismo polímero sin recubrir. Por tanto un tercer aspecto de la invención se refiere al uso del producto polimérico recubierto obtenido según el método de la invención como material conductivo eléctrico.

Por último con el método de recubrimiento de la invención se incrementa el módulo de Young y la resistencia de tracción a la rotura; las propiedades mecánicas reforzadas y mejoradas del polímero recubierto hacen que el producto polimérico de la invención sea adecuado para utilizarlo como refuerzo mecánico de materiales. Por tanto un cuarto aspecto de la invención se refiere a un uso del producto polimérico recubierto obtenido según el método de la invención para el refuerzo mecánico de materiales.

Breve descripción de las figuras

La FIG. 1A y la FIG. 1B muestran micrografías de microscopía de barrido electrónico de películas de poliuretano recubiertas con grafito obtenidas en el ejemplo 1.

La FIG. 2A y la FIG. 2B muestran micrografías de microscopía de barrido electrónico de películas de poli(vinil butiral) recubiertas con grafito obtenidas en el ejemplo 2.

La FIG. 3A y la FIG. 3B muestran micrografías de microscopía de barrido electrónico de fibras de poli(p-fenilen tereftalamida), fibras Kevlar, recubiertas con grafito obtenidas en el ejemplo 3.

La FIG.4 muestra un espuma de poliuretano sin recubrir (0 mg/ml) y espumas de poliuretano recubiertas con suspensiones de grafito de diferente.

Descripción detallada de la invención

Como se ha mencionado arriba el primer aspecto de la invención es un método de recubrimiento de una superficie polimérica con un recubrimiento de carbono, dicho método comprende las etapas de:
a) suspender un alótropo de carbono o derivado del mismo en un disolvente;
b) adicionar el substrato polimérico a la suspensión obtenida en la etapa a);
c) tratar con ultrasonidos la suspensión de la etapa b) que contiene el substrato polimérico;
d) aislar, lavar y secar el producto obtenido en la etapa c).

El término “substrato polimérico” como se utiliza aquí se refiere al material polimérico sobre el que se deposita el recubrimiento de carbono. El substrato polimérico puede ser sólido o poroso.

El término “polímero hinchable” como se utiliza aquí se refiere a un polímero que se puede hinchar en presencia de un disolvente. Cuando el polímero se hincha incrementa el tamaño y facilita la penetración parcial de los alótropos de carbono suspendidos en el disolvente en la superficie del polímero de manera que se mejora la adhesión del alótropo de carbono a la superficie del polímero.

Ejemplos no limitantes del alótropo de carbono o derivado del mismo que puede ser utilizado en la presente invención son carbono amorfo, grafito, grafeno, óxido de grafeno y negro de carbono o mezclas de ellos. En una materialización particular el alótropo de carbono es grafito.

Ejemplos no limitantes del disolvente que pueden ser utilizados en la etapa a) del método de la invención son agua, ciclohexano, heptano, tolueno, n-metil pirrolidona (NMP), dimetil formamida (DMF), xileno y en general amidas orgánicas, aminas, éteres, ésteres, aldehídos, cetonas y mezclas de ellos. En una materialización particular el disolvente es ciclohexano.

El substrato polimérico utilizado en el método de la invención tiene que ser insoluble en el disolvente. El substrato polimérico puede ser hinchable en el disolvente. Ejemplos no limitantes del substrato polimérico que pueden ser utilizados en la presente invención son: poliuretano, poli(vinil butiral), poliolefina, poliéster, poliamida y poli(p-fenilen tereftalamida). En una materialización particular el substrato polimérico se selecciona del grupo consistente en poliuretano, poli(vinil butiral) y poli(p-fenilen tereftalamida). En una materialización preferente del primer aspecto de la invención el polímero es un polímero hinchable en el disolvente.

El substrato polimérico puede presentarse en cualquier forma como por ejemplo hilos, fibras, cintas, películas, esponjas, espumas.

En una materialización preferente de la invención la etapa de lavado se realiza con un alcohol o con un éter.

Preferentemente el tratamiento con ultrasonidos del polímero se realiza a temperatura comprendida entre 25 ºC y 300 ºC. En una materialización más preferente el tratamiento con ultrasonidos del polímero se realiza a una temperatura comprendida entre 25 ºC y 100 ºC.

Preferentemente el tratamiento con ultrasonidos se realiza en un tiempo comprendido entre 1 segundo y 4 semanas. En una materialización más preferente el tratamiento con ultrasonidos se realiza en un tiempo comprendido entre 1 minuto y 12 horas.

El espesor del recubrimiento puede controlarse por la concentración del alótropo de carbono en la suspensión o por el tiempo del tratamiento de ultrasonidos. Preferentemente la concentración del alótropo de carbono en el disolvente es de hasta el 50% en masa respecto a la masa total.

El equipamiento ultrasónico para el tratamiento puede incluir baño ultrasónico, sonda ultrasónica u horno.

Como se ha dicho más arriba un tercer aspecto de la invención se refiere al uso del producto polimérico recubierto obtenido según el método de la invención como material conductivo. El material conductivo de la invención puede utilizarse como un embalaje electrónico o como electrodos flexibles en pantallas y baterías. Por tanto forman parte de la invención un embalaje electrónico hecho con el polímero recubierto obtenido según el método de la invención, un electrodo hecho con el polímero recubierto obtenido según el método de la invención y una batería hecha con el polímero recubierto obtenido según el método de la invención.

Las propiedades mecánicas reforzadas y mejoradas del polímero recubierto hacen que el producto polimérico de la invención sea adecuado para utilizarlo como refuerzo de materiales. Por tanto un cuarto aspecto de la invención se refiere a un uso del producto polimérico recubierto obtenido según el método de la invención para el refuerzo de materiales. Una materialización de la invención es un vidrio laminado antibalas hecho del polímero recubierto obtenido según el método de la invención, así como un traje antibalas hecho del polímero recubierto obtenido según el método de la invención.

Ejemplos

A continuación se detallan unos ejemplos concretos de realización de la invención que sirven para ilustrar la invención.

Ejemplo 1: recubrimiento de muestras de poliuretano

Se trataron muestras de espuma de poliuretano (PU) conteniendo 30% y 40% de segmento rígido en una suspensión de grafito (1 mg/mL) en ciclohexano durante 15 min cada una, empleando un baño de ultrasonidos.

Despues cada muestra se lavó con etanol y se secó en aire. Se encontró que las piezas con 30 y 40% de segmento rígido estaban bien recubiertas por el grafito.

Se repitió para suspensiones de grafito con concentraciones de 0.05mg/ml, 0.1 mg/ml, y 0.5 mg/ml. La FIG. 4 muestra espumas de poliuretano sin recubrimiento de gratito (0 mg/ml) y recubiertas con las suspensiones de grafito de las diferentes concentraciones. La cantidad de grafito en la espuma final aumenta al aumentar la concentración de grafito en la suspensión.

En la FIG. 1A y en la FIG. 1B se muestran micrografías de microscopía de barrido electrónico para PU con 30% de segmento rígido recubierto con grafito para el caso en que la suspensión de grafito es 1mg/ml. Se encontró que la conductividad de la pieza de PU recubierta con grafito se incrementaba significativamente (la resistencia de las muestras despues del recubrimiento era del orden de 9 kOhm). Este ejemplo demuestra que se puede utilizar la invención para producir un recubrimiento antiestático en polímeros o ser utilizada para galvanizado - electrochapeado de la superficie del polímero. Estos materiales se pueden emplear en embalaje electrónico o como electrodos flexibles en pantallas, baterías y otros dispositivos.

Ejemplo 2: recubrimiento de películas de poli(vinil butiral)

Se trataron películas de poli(vinil butiral) (PVB) con suspensión de grafito (1 mg/mL) en ciclohexano durante 15 min utilizando un baño ultrasónico.

El polímero modificado se limpió con etanol y se secó.

Se comprobó que el PVB recubierto presentaba un incremento de 1,5 veces en el módulo de Young y de 1,4 veces en la resistencia de tracción a rotura. La FIG. 2A y la FIG. 2B muestran micrografías de microscopía de barrido electrónico para el PVB recubierto con grafito. Por otra parte, la muestra control de PVB, ultrasonicada en hexano puro sin grafito mostraba un decrecimiento del orden del 20% tanto en el módulo de Young como en la resistencia de tracción a la rotura. Este ejemplo muestra que esta invención se puede emplear para producir materiales mecánicamente reforzados para su uso en aplicaciones diversas, que incluyen vidrio laminado antibalas (el PVB es un material común para la laminación de vidrios) o ropa protectora (trajes antibalas).

Ejemplo 3: recubrimiento de hilos y fibras de poli(p-fenilen tereftalamida)

Se realizó también un experimento similar con hilos y fibras de poli(p-fenilen tereftalamida). Se trató un hilo de poli(p-fenilen tereftalamida), Kevlar 129, con suspensión de grafito (1 mg/mL) en ciclohexano durante 15 min. Posteriormente se limpió el hilo con etanol y se secó. La FIG. 3A y la FIG. 3B muestran micrografías de microscopía de barrido electrónico de las fibras de Kevlar tratadas con grafito.

REIVINDICACIONES

1. Método de recubrimiento de un substrato polimérico con un recubrimiento de carbono, dicho método comprende las etapas de:

a) suspender un alótropo de carbono o derivado del mismo en un disolvente;
b) adicionar el substrato polimérico a la suspensión obtenida en la etapa a);
c) tratar con ultrasonidos la suspensión de la etapa b) que contiene el substrato polimérico;
d) aislar, lavar y secar el producto obtenido en la etapa c).

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque el substrato polimérico se selecciona entre poliuretano, poli (vinil butiral) y poli (p-fenilen tereftalamida).

3. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2 caracterizado porque el alótropo del carbono o el derivado del mismo se selecciona entre grafito, grafeno, negro de carbono, óxido de grafeno o mezclas de ellos.

4. Método de acuerdo con la reivindicación 3 caracterizado porque el alótropo de carbono es grafito.

5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4 caracterizado porque el disolvente es ciclohexano.

6. Producto polimérico recubierto obtenido mediante el método de las reivindicaciones 1-5.

7. Uso del producto polimérico recubierto según reivindicación 6 como material conductivo eléctrico.

8. Uso del producto polimérico recubierto según reivindicación 6 para el refuerzo mecánico de materiales.

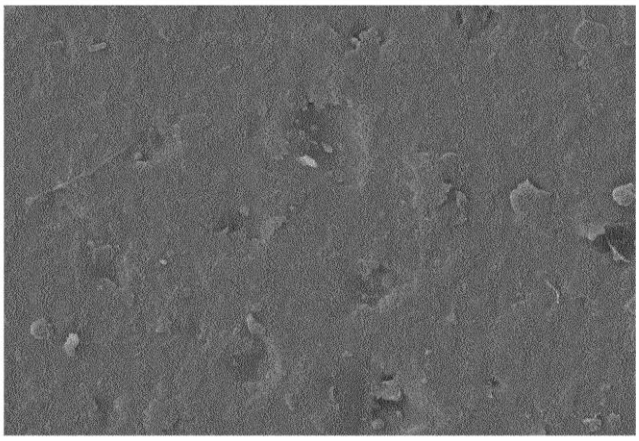


FIG. 1A

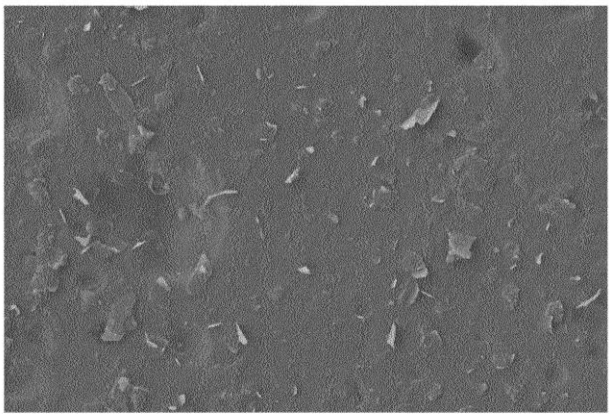


FIG. 1B

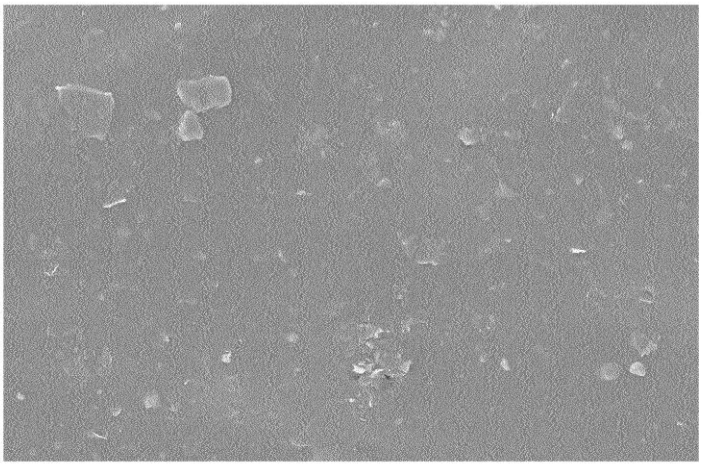


FIG. 2A

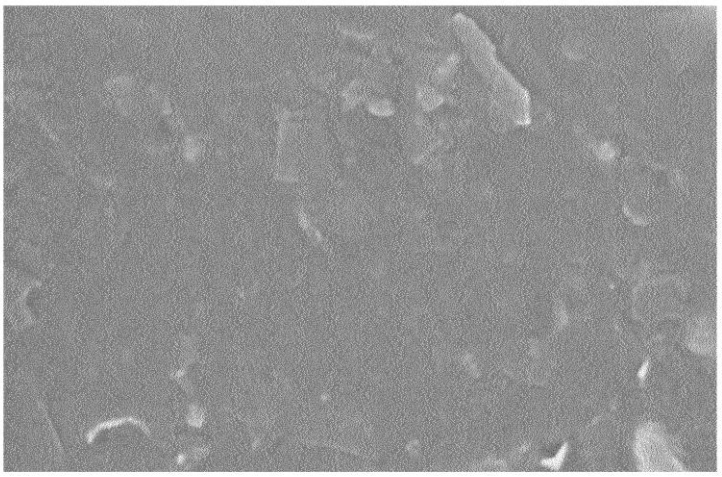


FIG. 2B

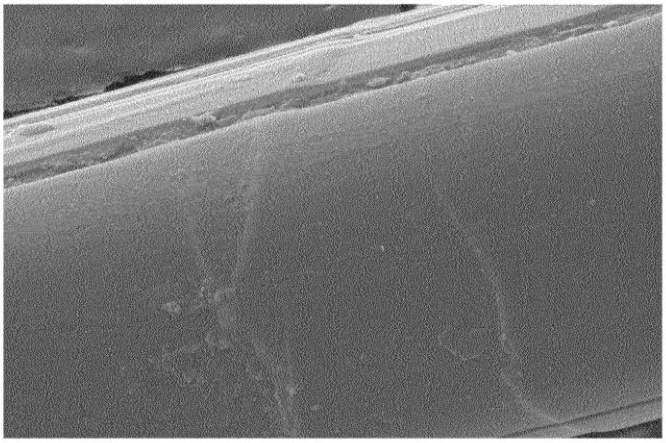


FIG. 3A

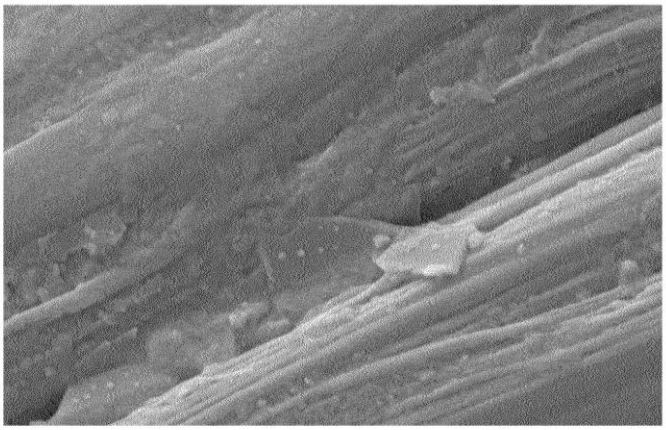


FIG. 3B

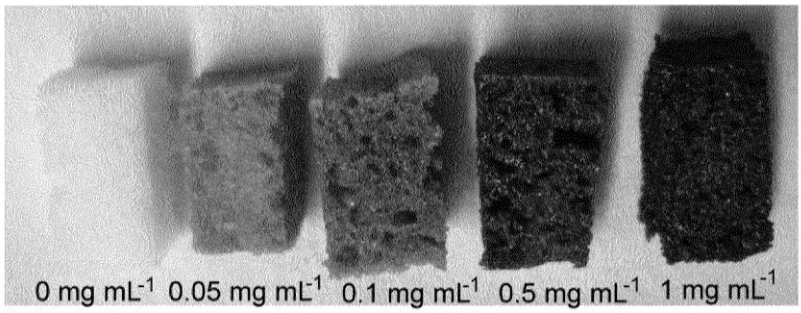


FIG. 4

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201231103

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 13.07.2012

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** ***C01B31/02*** (2006.01)
C08J7/06 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) **Documentos citados**	**Reivindicaciones afectadas**
A	WO 2007136559 A2 (UNIV MICHIGAN STATE ET AL.) 29/11/2007, (párrafos [0003], [0014], [0053].	1-8
A	US 2012012796 A1 (CHEN YONGSHENG ET AL.) 19/01/2012, Ejemplos 7 y 8.	1-8
A	KR 20050024541 A (MAN TO MAN TECHNOLOGY CO LTD) 10/03/2005, (resumen) World Patent Index [en línea]. Thompson Publications, Ltd. [recuperado el 29-07-2013]. Recuperado de EPOQUE, Base de Datos WPI. DW200682, Número de Acceso 2005-0539498.	1-8
A	SU 1098946 A1 (VNI PT I ELEKTROUGOLN IZDELIJ) 23/06/1984, (resumen) World Patent Index [en línea]. Thompson Publications, Ltd. [recuperado el 26-07-2013]. Recuperado de EPOQUE, Base de Datos WPI. DW198503, Número de Acceso 1985-018019.	1-8

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	**Examinador**	**Página**
30.07.2013	**M. C. Bautista Sanz**	1/4

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

C01B, C08J

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, COMPENDEX, INSPEC, BD TXT, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.07.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-8	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	1-8	**SI**
	Reivindicaciones		**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 2007136559 A2 (UNIV MICHIGAN STATE et al.)	29.11.2007
D02	US 2012012796 A1 (CHEN YONGSHENG et al.)	19.01.2012
D03	KR 20050024541 A (MAN TO MAN TECHNOLOGY CO LTD)	10.03.2005
D04	SU 1098946 A1 (VNI PT I ELEKTROUGOLN IZDELIJ)	23.06.1984

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 método de recubrimiento de un sustrato polimérico con carbono, el producto polimérico recubierto y sus usos como material conductor eléctrico y refuerzo mecánico.

El documento D01 divulga un procedimiento para recubrir fibras con grafito mediante inmersión de las mismas en una solución de grafito, lavado posterior con agua para eliminar el exceso de grafito y secado. La fibras (de vidrio o de polímero) así recubiertas se utilizan como refuerzo para mejorar las propiedades eléctricas de los materiales compuestos obtenidos (párrafos [0003], [0014], [0053]).

El documento D02 divulga un procedimiento de recubrimiento de películas poliméricas (poli-imida y poliéster) con grafeno que consiste en la inmersión de la película polimérica en una dispersión de grafeno, reducción química y calcinación (Ejemplos 7 y 8).

Los documentos D03 y D04 recogen métodos para recubrir sustratos poliméricos con grafito mediante la inmersión de los mismos en soluciones de grafito, posterior secado y tratamiento térmico (D03: resumen; D04: Resumen).

Ninguno de los documentos citados ni cualquier combinación relevante de los mismos divulga ni dirige al experto en la materia a llevar a cabo un procedimiento de recubrimiento de un sustrato polimérico con una solución de un precursor de carbono en el que exista una etapa de tratamiento con ultrasonidos de la suspensión de carbono que contiene el sustrato como la recogida en la reivindicación 1 de la solicitud.

En consecuencia, la invención tal y como se define en las reivindicaciones 1 a 8 cumple con los requisitos de novedad y actividad inventiva según los artículos 6.1. y 8.1. de la Ley 11/1986 de patentes.