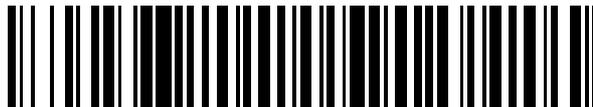


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 251**

51 Int. Cl.:

H01L 41/193 (2006.01)

H01L 41/257 (2013.01)

H01L 41/18 (2006.01)

B29C 47/00 (2006.01)

H01L 41/333 (2013.01)

H02N 2/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2011 E 11776823 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.10.2014 EP 2617075**

54 Título: **Elemento polimérico piezoeléctrico y método y aparato para su producción**

30 Prioridad:

15.09.2010 GB 201015399

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.02.2015

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF BOLTON (100.0%)
Deane Road
Bolton, Lancashire BL3 5AB, GB**

72 Inventor/es:

**SIORES, ELIAS;
HADIMANI, MAGUNDAPPA L (RAVI) y
VATANSEVER, DERMAN**

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 529 251 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

Elemento polimérico piezoeléctrico y método y aparato para su producción.

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a elementos poliméricos piezoeléctricos tales como fibras o películas. La invención también se refiere a métodos para formar elementos poliméricos piezoeléctricos y a aparatos para formar elementos poliméricos piezoeléctricos. La invención se refiere además a productos piezoeléctricos que comprenden capas conductoras y fibras poliméricas piezoeléctricas y a sistemas de transformación de energía que incorporan dichos productos piezoeléctricos.

Antecedentes de la invención

10 Los materiales piezoeléctricos han sido ampliamente utilizados en diversas aplicaciones. Ya se han hecho diversos intentos de uso de los mismos en el campo de la generación de energía, utilizando materiales piezoeléctricos cerámicos con un éxito mínimo. Desde el descubrimiento de la piezoelectricidad en los polímeros en 1969, se ha informado de diversos estudios basados en aplicaciones. Actualmente son bien conocidos polímeros candidatos para materiales piezoeléctricos que tienen un coeficiente de desplazamiento de cargas, d_{33} , de aproximadamente 35 pC/N. Los
15 polímeros y mezclas poliméricas son fáciles de extrudir por fusión formando películas delgadas o fibras. Tienen una temperatura de fusión relativamente baja (por ejemplo, el fluoruro de polivinilideno (PVDF) se funde a aproximadamente 175°C), lo que hace que sean más fáciles de procesar que las cerámicas. La capacidad de los polímeros flexibles para mostrar un comportamiento altamente piezoeléctrico, junto con nuestra necesidad creciente de energía renovable, hace que la generación de energía eléctrica mediante el uso de materiales piezoeléctricos sea ahora una opción atractiva.

20 Un trabajo previo sobre polímeros como materiales piezoeléctricos ha informado de desarrollos en muestras de película delgada o a granel. Las fibras poliméricas pueden tener diversas aplicaciones potenciales, como sensores, accionadores y dispositivos de recuperación de energía. Cuando las fibras se utilizan en forma de estructuras bidimensionales, como en textiles, o unidimensionales, como cables, el potencial para una nueva aplicación de
25 recuperación de energía es enorme. Las posibles aplicaciones textiles de recuperación de energía pueden incluir estructuras para recoger energía mecánica del viento, la lluvia, las mareas y las olas para la generación de energía eléctrica.

Un trabajo previo ha incluido una prueba de concepto para una técnica de recogida de energía que utiliza un material compuesto de macrofibras (MFC). El MFC utilizado en este trabajo era un material compuesto de fibras piezoeléctricas de titanato-circonato de plomo (PZT). Dado que las fibras de PZT no son flexibles, es necesario prepararlas como
30 materiales compuestos para su uso como materiales piezoeléctricos de recuperación de energía. Por otro lado, las fibras poliméricas son flexibles y pueden emplearse para producir materiales compuestos y estructuras compuestas bidimensionales y tridimensionales. Por tanto, pueden utilizarse en aplicaciones más amplias, en especial si se pueden producir con mayor rentabilidad que las cerámicas piezoeléctricas. Un trabajo previo ha incluido un proceso complejo multi-etapa para la preparación de una fibra copolimérica piezoeléctrica en un producto multicapa. Sin embargo, el
35 método de fabricación es complejo y requiere muchas etapas de procesamiento que no son fáciles de combinar en un proceso de producción continua racionalizado.

En el documento GB 2 123 602 A se describe un método y un aparato para extrudir y polarizar un transductor polimérico piezoeléctrico.

40 Así, un objetivo de las realizaciones de la presente invención es proporcionar un elemento polimérico piezoeléctrico mejorado, como una fibra o película, que presente una estructura simple. Otro objetivo de las realizaciones de la presente invención es proporcionar un método mejorado para producir un elemento polimérico piezoeléctrico de tal tipo mediante un proceso en continuo. Otro objetivo de las realizaciones de la presente invención es proporcionar aparatos para producir un elemento polimérico piezoeléctrico utilizando dicho método mejorado. Otros objetivos de las
45 realizaciones de la invención son proporcionar un producto piezoeléctrico que comprenda un elemento polimérico piezoeléctrico mejorado del tipo indicado para transformar energía mecánica en energía eléctrica y proporcionar un sistema de transformación de energía que incluya dicho producto piezoeléctrico.

Sumario de la invención

50 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para formar un elemento polimérico piezoeléctrico que incluye los pasos de extrudir un material polimérico y al mismo tiempo polarizar una zona del material extrudido, siendo estirada dicha zona mediante uno o más rodillos calientes antes de la polarización.

Esto puede ofrecer un proceso de formación conveniente, ya que la extrusión y la polarización se llevan a cabo al mismo tiempo.

Preferentemente, el elemento es una fibra. Alternativamente, el elemento es una película.

El elemento se extrude preferentemente a partir de una alimentación de gránulos poliméricos. Los gránulos pueden comprender fluoruro de polivinilideno, polipropileno o polietileno. Los gránulos pueden comprender un polímero con partículas cerámicas piezoeléctricas dispersas. Las partículas cerámicas piezoeléctricas pueden ser PZT o PMT-PT.

5 Preferentemente, el elemento se extrude en una extrusora de fusión. La extrusora de fusión puede mantener el polímero a una primera temperatura por encima de su punto de fusión en un tornillo de alimentación y puede mantener el polímero a una segunda temperatura, más alta, en una boquilla de extrusión. En una realización preferente, la primera temperatura puede ser 20 grados superior al punto de fusión y la segunda temperatura puede ser 30 grados superior al punto de fusión.

10 El elemento extrudido se puede enfriar mediante un ventilador. La zona se puede estirar mediante uno o más rodillos enfriados antes de la polarización.

La zona se puede calentar preferiblemente a una temperatura superior a su temperatura de transición vítrea e inferior a su temperatura de fusión. La zona se puede calentar a una temperatura entre 60 y 90 grados C. De forma especialmente preferente, la zona se puede calentar esencialmente a 70 grados C.

15 La zona se estira preferentemente bajo una tensión que sobrepasa su tensión de fluencia para extender plásticamente dicha zona antes de la polarización. La zona se puede extender plásticamente hasta alcanzar una proporción de extensión de al menos 2:1. De forma especialmente preferente, la proporción de extensión puede ser de al menos 3:1. De forma especialmente preferente, la proporción de extensión puede ser de al menos 4:1. De forma especialmente preferente, la proporción de extensión es esencialmente igual a 4:1. Ventajosamente, la zona se puede extender hasta alcanzar antes de la polarización un espesor de un cuarto de su espesor original inmediatamente después de la extrusión.

20 La polarización comprende aplicar un campo eléctrico a través de dicha zona. Preferentemente, el campo eléctrico puede oscilar entre 0,5 MV/m y 1,5 MV/m. De forma especialmente preferente, el campo eléctrico puede oscilar entre 1,0 MV/m y 1,3 MV/m. En una realización, el campo eléctrico puede ser esencialmente igual a 1 MV/m.

25 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un aparato para formar un elemento polimérico piezoeléctrico, que incluye una extrusora para extrudir dicho elemento polimérico a partir de una alimentación granular, al menos un rodillo caliente, un par de electrodos para aplicar un campo eléctrico a través de una zona de dicho elemento simultáneamente con la extrusión del elemento.

30 La extrusora preferentemente es una extrusora de fusión. Preferentemente, la extrusora de fusión mantiene en su husillo de alimentación una primera temperatura superior al punto de fusión de la alimentación granulada y una segunda temperatura, más alta, en una boquilla de extrusión. En una realización preferente, la primera temperatura puede ser 20 grados superior al punto de fusión y la segunda temperatura puede ser 30 grados superior al punto de fusión. Preferentemente, el aparato incluye un soplador. El aparato puede incluir rodillos refrigerados por agua. Ventajosamente, los rodillos calientes pueden mantener una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea e inferior al punto de fusión de la alimentación granular. Preferentemente, la temperatura oscila entre 60 y 90 grados C.

35 De forma especialmente preferente, la temperatura oscila entre 70 y 80 grados C. De forma totalmente preferente, la temperatura es esencialmente igual a 75 grados C. Los electrodos pueden aplicar ventajosamente un campo eléctrico entre 0,5 MV/m y 1,5 MV/m a dicha zona. De forma especialmente preferente, los electrodos pueden aplicar ventajosamente un campo eléctrico entre 1,0 MV/m y 1,3 MV/m a dicha zona. En una ejecución, los electrodos pueden aplicar un campo eléctrico esencialmente igual a 1 MV/m a dicha zona. Convenientemente, los electrodos se conectan a una fuente de alimentación de alta tensión.

40 El segundo aspecto de la invención puede incorporar cualquiera de las características del primer aspecto de la invención, según se desee o se requiera.

45 De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un elemento polimérico piezoeléctrico que está formado tal como se ha descrito anteriormente y que tiene una sección transversal maciza y una composición esencialmente homogénea a lo largo de toda esta sección transversal.

Preferentemente, el elemento comprende fluoruro de polivinilideno, polipropileno o polietileno. El elemento puede comprender un polímero con partículas cerámicas piezoeléctricas dispersas. Las partículas cerámicas piezoeléctricas pueden ser PZT o PMT-PT.

Ventajosamente, el elemento puede ser una fibra. Alternativamente, el elemento puede ser una película.

50 El tercer aspecto de la invención puede incorporar cualquiera de las características del primer o el segundo aspecto de la invención, según se desee o se requiera.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un producto piezoeléctrico que comprende dos capas conductoras y uno o más elementos poliméricos piezoeléctricos interpuestos entre las capas conductoras.

Ventajosamente, las capas conductoras son de metal. Convenientemente, las capas conductoras son de aluminio. Preferentemente, una o las dos capas conductoras consisten en una lámina, película u hoja delgada. Convenientemente el o los elementos poliméricos piezoeléctricos comprenden múltiples fibras. Alternativamente, el o los elementos poliméricos piezoeléctricos comprenden al menos una lámina o película delgada.

- 5 El cuarto aspecto de la invención puede incorporar cualquiera de las características del primer, el segundo o el tercer aspecto de la invención, según se desee o se requiera.

De acuerdo con un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona un sistema para transformar energía mecánica en energía eléctrica que comprende un producto piezoeléctrico que tiene cada una de sus dos capas conductoras conectada con un terminal de un circuito rectificador.

- 10 Ventajosamente, el circuito rectificador puede estar conectado con un dispositivo de almacenamiento de energía. Convenientemente, el circuito rectificador puede estar conectado con una carga eléctrica.

El quinto aspecto de la invención puede incorporar cualquiera de las características del primer, el segundo el tercer o el cuarto aspecto de la invención, según se desee o se requiera.

Descripción detallada de la invención

- 15 Para lograr un entendimiento más claro de la invención, a continuación se describen realizaciones de la misma, únicamente a modo de ejemplo, con referencia a las figuras adjuntas, en las que:

Figura 1: diagrama de flujo que muestra etapas de un método para producir un elemento polimérico piezoeléctrico de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención;

- 20 **Figura 2:** esquema que muestra un aparato de acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención para producir un elemento polimérico piezoeléctrico según el método de la Figura 1; y

Figura 3: esquema que muestra un sistema para transformar energía mecánica en energía eléctrica de acuerdo con otro aspecto de la presente invención.

- 25 En la Figura 1 se muestra una realización de la invención, que presenta un proceso que permite formar fibras y películas poliméricas piezoeléctricas a partir de gránulos de materia prima. En la Figura 2 se muestra otra realización, que presenta un aparato para llevar a cabo dicho proceso de forma continua. Este proceso puede posibilitar métodos menos costosos y/o que requieren menos tiempo para la preparación de fibras poliméricas piezoeléctricas en comparación con los métodos previamente conocidos. El proceso puede requerir la optimización de temperaturas de extrusión por fusión en diferentes etapas, del enfriamiento de las fibras extrudidas por fusión, de la velocidad de alimentación de gránulos poliméricos y de parámetros de polarización tales como la tensión aplicada, la proporción de extensión (tensión más allá de la tensión de fluencia) y la temperatura durante la polarización, tal como entenderán y realizarán los expertos en la técnica. Más abajo se describe detalladamente en varios pasos un ejemplo de un proceso de fabricación de este tipo. Las fibras poliméricas polarizadas se pueden utilizar para generar una tensión de salida cuando se aplica un estímulo mecánico a las mismas y viceversa.

- 35 En una realización preferente de la presente invención se utilizan gránulos poliméricos de alta pureza para alimentarlos (1) al husillo de alimentación (2) de una extrusora de fusión para extrudir una fibra o película. La velocidad del husillo se debe seleccionar con cuidado, ya que desempeña un papel importante en el diámetro final de la fibra o película producida. La forma granular del polímero de alimentación es preferible, ya que es la más adecuada para el husillo de alimentación; otras formas de material de alimentación, como el polvo, pueden atascar el husillo con más frecuencia. En una realización posible se utiliza una boquilla monofilamento (3) de 4 mm para extrudir una fibra de 2 mm de espesor. La temperatura de extrusión se mantiene 20°C por encima del punto de fusión dentro del husillo de alimentación (2) y 30°C por encima del punto de fusión en la boquilla (3) donde se extrude la fibra. Después, la fibra extrudida se enfría al aire con un soplador (4) mientras es estirado hacia adelante utilizando los rodillos. Los rodillos de la etapa inicial (5, 6) están enfriados con agua, lo que ayuda a enfriar adicionalmente la fibra extrudida. Tanto la velocidad del aire del soplador como la velocidad de flujo del agua de los rodillos enfriados con agua determinan la velocidad de enfriamiento de la fibra o película, y ambas deberían ajustarse para optimizar las propiedades mecánicas y microestructurales de las fibras extrudidas, como será evidente para los expertos en la técnica. En particular, para cualquier aumento dado del espesor de la fibra/película se puede incrementar cualquiera de las dos o ambas con el fin de mantener una velocidad de enfriamiento óptima.

- 45 La polarización piezoeléctrica (polarización) es necesaria para inducir el comportamiento piezoeléctrico en el polímero extrudido. En una realización preferente esto se logra transportando la fibra o película extrudida entre un par de electrodos cargados, simultáneamente con el proceso de extrusión y aguas abajo del mismo. La temperatura, la tensión (extensión más allá de la fluencia) y el campo eléctrico aplicado desempeñan en cada caso un papel crucial en el grado de polarización alcanzado. Por ejemplo, en una realización de la presente invención en la que se extrude una fibra o película a partir de PVDF granular, el coeficiente de carga de polarización más alto se puede obtener realizando la

5 polarización a una temperatura de 70°C y una proporción de extensión de 4:1; y aplicando una intensidad de campo eléctrico de aproximadamente 1 MV/m. La temperatura de polarización se alcanza mediante el uso de rodillos (7, 8) que contienen en cada caso un serpentín calentador controlado por termostato para alcanzar una temperatura deseada. En una realización preferente, los rodillos (7, 8) se mantienen a una temperatura de 75°C para obtener una temperatura de fibra/película polimérica de 70°C cuando ésta pasa por los rodillos inmediatamente antes de la etapa de polarización. En una realización, se aplica una tensión de 13 kV a través de una fibra o película polimérica utilizando una fuente de alimentación de alta tensión cuando una zona de la fibra o película pasa entre dos electrodos metálicos (9, 10). La fibra o película polimérica se somete a una tensión más allá de su punto de fluencia para obtener una proporción de extensión de 4:1, manteniendo una relación de velocidad de 4:1 en los rodillos de bobinado. Cuando un filamento de 4 mm se estira en una proporción de 4:1, el diámetro final de la estructura polimérica (12) se reduce de 4 mm a 2 mm en el punto de salida de la boquilla. Cuando una película de 4 mm de espesor se estira en una proporción de extensión de 4:1, el espesor final de la película se reduce de 4 mm a 1 mm en el punto de salida de la boquilla. Estos parámetros se dan únicamente a modo de ejemplo, pudiendo también ser adecuados otros. Además, para cualquier combinación de parámetros adecuados, la proporción de extensión, la temperatura de polarización y la tensión aplicada se pueden variar individualmente variando cualquiera de las otras dos propiedades restantes o ambas (por ejemplo, la temperatura de polarización se puede reducir unos grados aumentando la tensión aplicada o aumentando la proporción de extensión, o aumentando ambos parámetros).

20 Las fibras o películas producidas mediante un proceso de este tipo pueden estar embebidas entre dos capas de electrodo para formar un producto piezoeléctrico. En la práctica, un producto de este tipo puede utilizarse para transformar la energía mecánica en energía eléctrica. En una realización preferente, las fibras poliméricas piezoeléctricas (12) están embebidas entre dos láminas finas de aluminio, que sirven como electrodos (13, 14). Las fibras están densamente empaquetadas para impedir que el electrodo superior (13) entre en contacto con el electrodo inferior (14). Los electrodos superior e inferior actúan como terminales positivos y negativos para el dispositivo piezoeléctrico polimérico generador de energía. En una realización preferente se emplea un circuito rectificador (15), tal como un puente rectificador que comprende cuatro diodos y un condensador, para rectificar la tensión fluctuante de diversas frecuencias producidas por el producto piezoeléctrico bajo estímulos mecánicos variables, con el fin de producir una tensión de salida CC más regular. La tensión de salida rectificada puede alimentar después un dispositivo de almacenamiento eléctrico (16), tal como una o más baterías o supercondensadores, o se puede utilizar en línea mediante conexión directa a una carga eléctrica, o se puede usar para ambos fines.

30 Estas realizaciones se describen únicamente a modo de ejemplo. Como será evidente para los expertos en la técnica, existen muchas variaciones posibles sin salirse del alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Método para formar un elemento polimérico piezoeléctrico (12), que tiene los pasos de extrudir un material polimérico y al mismo tiempo polarizar una zona del material extrudido, caracterizado porque la zona se estira a través de uno o más rodillos calientes (7, 8) antes de la polarización.
- 5 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el elemento es una fibra o una película.
3. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el elemento se extrude a partir de una alimentación de gránulos poliméricos.
4. Método según la reivindicación 3, caracterizado porque los gránulos comprenden un polímero con partículas cerámicas piezoeléctricas dispersas.
- 10 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la zona se calienta a una temperatura entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión del polímero, o entre 60 y 90 grados C.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la zona se estira bajo una tensión que sobrepasa su tensión de fluencia para extender plásticamente dicha zona antes de la polarización con una proporción de extensión de al menos 2:1.
- 15 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque incluye el paso de transportar la zona entre un par de electrodos (9, 10).
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polarización comprende la aplicación de un campo eléctrico entre 0,5 MV/m y 1,5 MV/m a través de dicha zona.
- 20 9. Elemento polimérico piezoeléctrico (12) formado de acuerdo con el método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un polímero piezoeléctrico con partículas cerámicas piezoeléctricas dispersas y que presenta una sección transversal maciza y una composición esencialmente homogénea a lo largo de toda esta sección transversal.
- 25 10. Producto piezoeléctrico que comprende uno o más elementos poliméricos piezoeléctricos (12) según la reivindicación 9 interpuestos entre dos capas conductoras (13, 14).
11. Sistema para transformar energía mecánica en energía eléctrica, que comprende un producto piezoeléctrico según la reivindicación 10 donde cada una de las dos capas conductoras está conectada con un terminal respectivo de un circuito rectificador (15).
- 30 12. Aparato para formar un elemento polimérico piezoeléctrico, comprendiendo el aparato una extrusora (2) para extrudir dicho elemento polimérico a partir de una alimentación granular (1) y un par de electrodos (9, 10) para aplicar un campo eléctrico a través de una zona de dicho elemento simultáneamente con la extrusión del elemento, caracterizado porque el aparato incluye uno o más rodillos calientes (7, 8) situados delante del par de electrodos.
- 35 13. Aparato según la reivindicación 12, caracterizado porque los rodillos calientes se pueden mantener a una temperatura entre la temperatura de transición vítrea y el punto de fusión de la alimentación granular, o entre 60 y 90 grados C.
14. Aparato según la reivindicación 12 o 13, caracterizado porque los electrodos permiten aplicar a dicha zona un campo eléctrico de entre 0,5 MV/m y 1,5 MV/m.

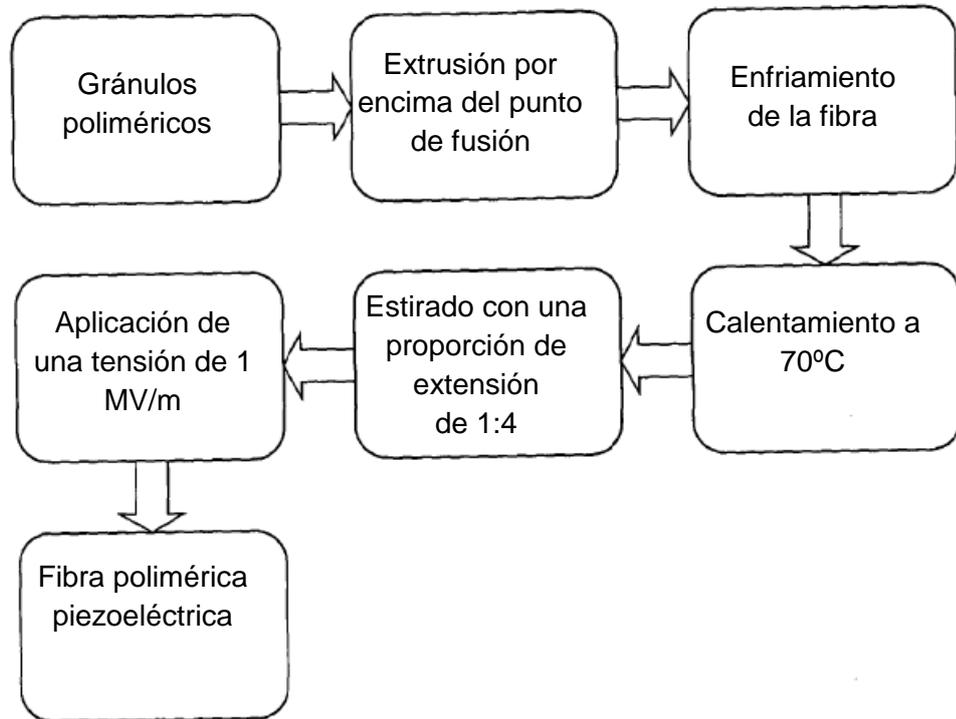


Figura 1

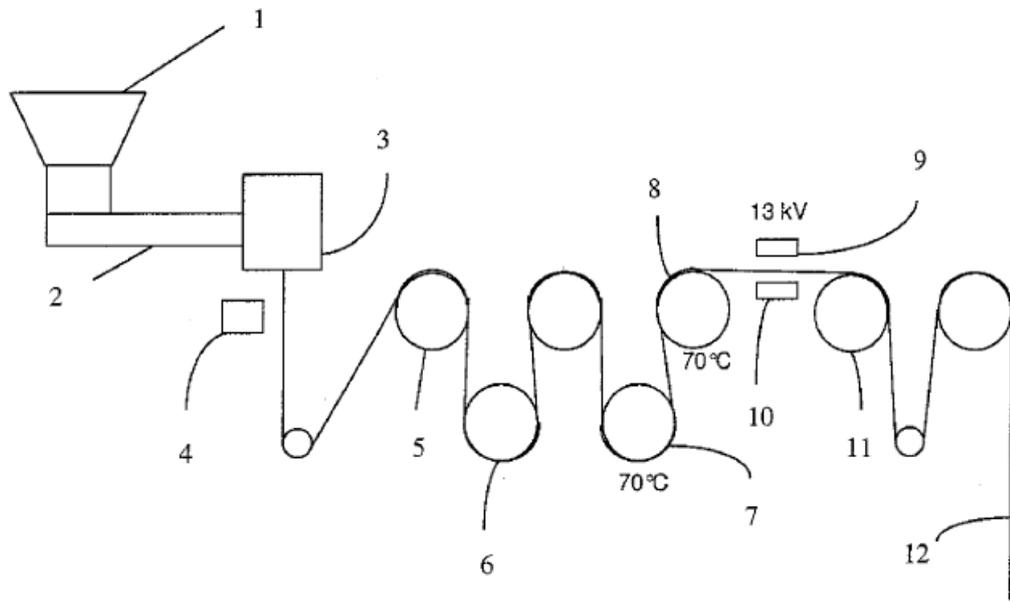


Figura 2

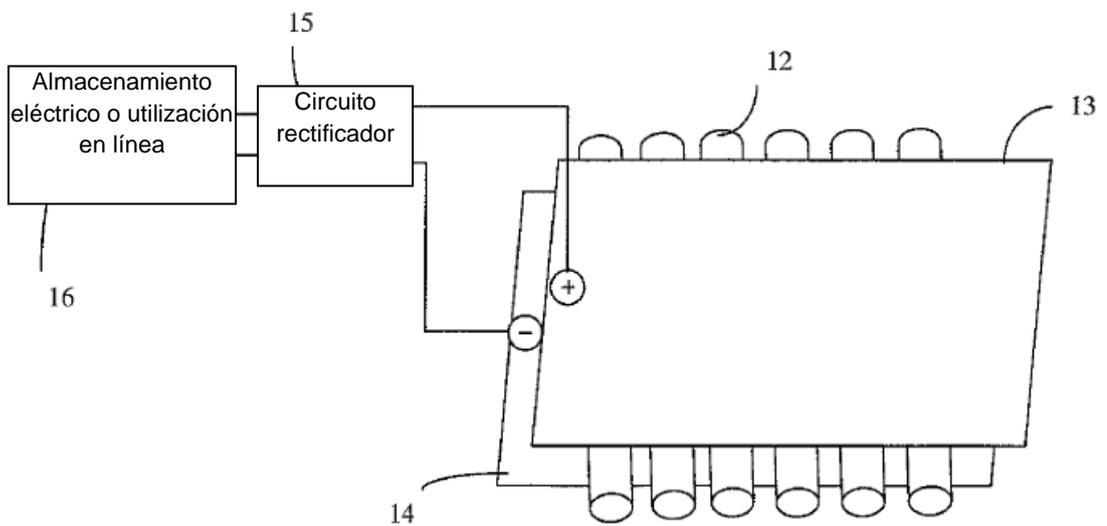


Figura 3