(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 564 396**

(21) Número de solicitud: 201431248

(51) Int. Cl.:

C09K 19/12 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
H01L 41/047 (2006.01)
H01L 41/09 (2006.01)
H01L 41/193 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

22.08.2014

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

22.03.2016

(56) Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2015/070621

(71) Solicitantes:

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)
C/ Serrano, 117
28006 Madrid ES

(72) Inventor/es:

VERDEJO MÁRQUEZ, Raquel;
JIMENEZ ROMASANTA, Laura y
MORA VALVO, Luis Ignacio

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

(54) Título: **ACTUADOR DE CRISTAL LÍQUIDO DISPERSADO EN ELASTÓMERO**

(57) Resumen:

Actuador de cristal líquido dispersado en elastómero.
La presente invención se refiere a un material que comprende un cristal líquido tipo termotrópico dispersado en forma de gotas en una matriz elastomérica y sus procedimientos de obtención. Además, la presente invención se refiere a un actuador de elastómero dieléctrico que comprende el material y a sus usos para la fabricación de dispositivos robóticos, electrónicos, industriales y componentes biomédicos. Asimismo, la presente invención se refiere a un generador de elastómero dieléctrico que comprende el material y a sus usos para la fabricación de generadores de energía olamotroz o undimotriz. Por tanto, la invención se podría encuadrar en los sectores de la robótica, la electrónica, la industria y la biomedicina.

ES 2 564 396 A1

Actuador de cristal líquido dispersado en elastómero

DESCRIPCIÓN

La presente invención se refiere a un material que comprende un cristal líquido tipo termotrópico dispersado en forma de gotas en una matriz elastomérica y sus procedimientos de obtención.

Además, la presente invención se refiere a un actuador de elastómero dieléctrico que comprende el material y a sus usos para la fabricación de dispositivos robóticos, electrónicos, industriales y componentes biomédicos.

Asimismo, la presente invención se refiere a un generador de elastómero dieléctrico que comprende el material y a sus usos para la fabricación de generadores de energía olamotriz o undimotriz.

Por tanto, la invención se podría encuadrar en los sectores de la robótica, la electrónica, la industria y la biomedicina.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Los elastómeros dieléctricos son, esencialmente, condensadores blandos o flexibles, compuestos por una membrana delgada de elastómero intercalada entre dos electrodos de características elásticas o maleables. Los dispositivos o transductores formados por estos materiales son capaces de transducir energía eléctrica en energía mecánica, a los que se denomina actuadores, y de transducir energía mecánica en energía eléctrica, a los que se denomina, generadores.

Los actuadores de elastómeros dieléctricos o “DEA” por sus siglas en idioma inglés son un tipo de materiales con gran interés científico e industrial en la actualidad que se caracterizan por poseer un elevado grado de deformación mecánica mediante la aplicación de un campo eléctrico. Uno de los problemas que presentan es la necesidad de altos voltajes (del orden de kV), lo que dificulta su aplicación.

En general, la respuesta electro-mecánica de los elastómeros dieléctricos es directamente proporcional a la permitividad del material y al cuadrado del campo

eléctrico aplicado e inversamente proporcional al módulo. Por lo tanto, las estrategias para el desarrollo de actuadores dieléctricos efectivos que se han seguido en el estado del arte son la disminución del módulo y/o el aumento de la constante dieléctrica del material sin afectar de forma adversa al potencial de ruptura ni a las propiedades elásticas del sistema. Este aumento de la permitividad dieléctrica ha sido la vía más estudiada y puede realizarse a través de la incorporación de cargas metálicas o cerámicas dentro de las matriz elastomérica para combinar los altos valores de permitividad dieléctrica de estas cargas con el alto valor de ruptura dieléctrica de los elastómeros. Sin embargo, la incorporación de estas cargas produce un incremento en paralelo de la componente de pérdidas dieléctricas, reduciendo el potencial de ruptura, así como el refuerzo del elastómero, reduciendo el porcentaje de actuación.

En el estado del arte se pueden encontrar numerosas divulgaciones sobre elastómeros dieléctricos basados en matrices poliméricas con cargas conductoras. Algunos ejemplos son:

G. Gallone et al (Polymer International, Special Issue: Electromechanically Active Polymers, Volume 59, Issue 3, pages 400–406, March 2010) que describe elastómeros dieléctricos con propiedades mejoradas de transducción que comprenden al menos un polímero de constante dieléctrica baja seleccionado de entre polidimetilsiloxano (PDMS o dimeticona), poliuretano (PU) o su combinación, y modificadores conductores tales como el titanato de bario $BaTiO_3$, dióxido de titanio TiO_2, $Mg_{1/3}Nb_{2/3}O_{3-0,15}PbTiO_3$ (PMN-PT) y poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).

L. J. Romasanta et al (J. Mater. Chem., 2012, 22, 24705-24712) que describe un actuador formado por un elastómero dieléctrico de titanato de cobre y calcio $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) y polidimetilsiloxano (PDMS o dimeticona) que exhibe propiedades electromecánicas mejoradas con respecto aquellos presentes al estado del arte.

Y, la solicitud de patente internacional WO2014049102, que describe una composición polimérica que presenta una alta permitividad eléctrica y buenas propiedades mecánicas para su uso como elastómero dieléctrico. La composición polimérica está formada por una matriz polimérica elastomérica de polidimetilsiloxano (fase continua) y unas partículas modificadoras encapsuladas en el mismo elastómero que se usa

como matriz (fase discontinua). Entre las partículas modificadoras encapsuladas en la matriz elastomérica se citan un material conductor eléctrico (polímero conductor de polianilina o polipiridina, hilos o fibras formados por algodón, poliéster o poliamida y recubiertos con metales), una sustancia magnética (ferroceno, nanopartículas magnéticas) o una trazador biológico (cobre, titanio, oro, plata un trazador luminiscente o fluorescente).

Además, en el estado del arte se encuentran también documentos que describen elastómeros dieléctricos que incluye un cristal líquido. El término cristal líquido (CL) engloba un estado de agregación intermedio entre el sólido cristalino y el líquido amorfo. Generalmente las sustancias en este estado presentan una fuerte anisotropía en varias de sus propiedades (especialmente en la geometría molecular en forma de varilla o disco) pero a la vez muestran un alto grado de fluidez comparable a la de un líquido común.

Un ejemplo de elastómero dieléctrico que comprende CL se puede encontrar en la solicitud de patente internacional WO2011/036080. Esta solicitud de patente describe materiales que resultan del entrecruzamiento de los grupos mesogénicos que constituyen el CL con las cadenas elastoméricas. En estos materiales los grupos mesogénicos del CL forman parte de la cadena principal o están anclados en las cadenas laterales de la matriz elastomérica. Sin embargo, el problema que presentan estos materiales es que presentan un porcentaje de actuación modesto.

Por tanto, es de interés encontrar nuevos actuadores de elastómeros dieléctricos que presenten mejores porcentajes de actuación.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un material que comprende un cristal líquido (CL) tipo termotrópico dispersado en forma de gotas en una matriz de elastómero. Se trata de actuadores que responden de modo reversible y controlable ante un estímulo externo.

El material de la presente invención es una mezcla inmiscible de CL y matriz elastomérica, donde el CL no reacciona con las cadenas poliméricas de la matriz elastomérica. El CL forma una segunda fase en forma de gotas. El porcentaje de

actuación no se ve afectado por la presencia de estas gotas de CL, y viene determinado por la matriz elastomérica empleada. La separación de las dos fases que componen el material no afecta de manera adversa la respuesta electro-mecánica del sistema.

El material de la presente invención mejora el porcentaje de actuación gracias a, por un lado, el aumento de permitividad dieléctrica del sistema y, por otro, la reducción de módulo elástico manteniendo o incluso aumentando el potencial de ruptura del sistema.

Debido a los altos valores de deformación que presentan estos materiales, éstos presentan aplicaciones directas de interés público en diversos sectores, tales como robótica, industria, electrónico y biomédico.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un material que comprende un cristal líquido dispersado en una matriz elastomérica.

El término “cristal líquido” (CL) engloba en la presente invención a un estado de agregación intermedio entre el sólido cristalino y el líquido amorfo.

Se conoce la existencia de miles de compuestos orgánicos capaces de sufrir el mesomorfismo hacia el estado CL y dependiendo de detalles en la estructura molecular un determinado compuesto podrá experimentar diversos cambios mesomórficos antes de alcanzar el estado de líquido isotrópico. La transición entre estos estados mesomórficos puede depender puramente de la temperatura (mesomorfismo termotrópico) o de la temperatura y el efecto de disolvente (mesomorfismo liotrópico).

La gran mayoría de cristales líquidos pertenecen al grupo de termotrópico compuesto por moléculas con forma de varilla. Este tipo de cristales líquidos se clasifican en tres sub-grupos: nemáticos, smécticos y colestéricos. El grupo de CL nemáticos se identifican por presentar una orientación de los ejes largos de las moléculas aproximadamente paralelas entre sí. La fluidez de esta mesofase se origina de la relativa facilidad de deslizamiento que existe entre moléculas paralelas.

En una realización preferida, el CL que comprende el material de la invención es un CL termotrópico o una mezcla de cristales líquidos termotrópicos. Más preferiblemente, el CL termotrópico es un CL nemático.

En otra realización preferida, la concentración de CL en el material es de entre 1 y 30 partes por cien (ppc) con respecto al material final.

En otra realización preferida, el CL tiene una anisotropía dieléctrica Δε mayor de 5. Más preferiblemente, el CL tiene una anisotropía dieléctrica Δε entre 5 y 16. Más preferiblemente entre 8 y 12.

En otra realización preferida, el CL se selecciona de entre compuestos de cianobifenilo (nCB), una mezcla eutéctica de 4-n-pentil-4´-cianobifenilo (5CB), 4-n-heptil-4'-cianobifenilo (7CB), 4-n-octil-4'-cianobifenilo (80CB) y 4,4'-pentil-cianoterfenil (51/25/16/8), y una mezcla eutéctica de tres fenilciclohexanos. Más preferiblemente el CL es 4-n-pentil-4´-cianobifenilo.

A la mezcla eutéctica de 4-n-pentil-4´-cianobifenilo (5CB), 4-n-heptil-4'-cianobifenilo (7CB), 4-n-octil-4'-cianobifenilo (80CB) y 4,4'-pentil-cianoterfenil (51/25/16/8) se la conoce como E7.

La mezcla eutéctica de tres fenilciclohexanos se conoce como ZLI 1083.

En otra realización preferida, el CL está disperso en forma de gotas de tamaño entre 5 y 15 μm en la matriz elastomérica. Más preferiblemente de tamaño entre 5 y 10 μm.

En la presente invención se entiende por “matriz elastomérica” aquella matriz formada por polímeros que se caracterizan por su elevada elasticidad, es decir, experimentan deformaciones considerables a bajos esfuerzos y recuperan rápidamente su forma y dimensiones al cesar la fuerza deformante. El origen de la elasticidad en los elastómeros se basa en la formación de una red tridimensional basada en la creación de uniones químicas entre las cadenas del elastómero durante el proceso de entrecruzamiento o vulcanización.

La matriz elastomérica se selecciona de entre un acrílico, y un caucho en otra realización preferida. Más preferiblemente, el caucho se selecciona de entre una

silicona, un poliuretano (PU), poli(estireno-etileno-butileno-estireno) (SEBS) y caucho acrilonitrilo butadieno (NBR). Aún más preferiblemente la silicona se selecciona de entre polimetilsiloxano y fluorosiliconas. Preferiblemente es polidimetilsiloxano.

Un segundo aspecto de la invención se refiere al procedimiento de obtención del material descrito anteriormente mediante métodos convencionales de procesado de cauchos.

En una realización preferida, el procedimiento comprende las siguientes etapas:
a) mezclar la matriz elastomérica con al menos un agente de entrecruzamiento, el cristal líquido y, opcionalmente, un aditivo, en una extrusora o un mezclador abierto o cerrado.
b) llevar a cabo la vulcanización de la mezcla resultante en a), a una temperatura de entre 80 y 160 ºC, a una presión de entre 150 y 250 bars y a un tiempo óptimo de curado t_{op} en una prensa hidráulica .

En otra realización preferida, el procedimiento comprende las siguientes etapas:
a) mezclar la matriz elastomérica con al menos un agente de entrecruzamiento, el cristal líquido y un aditivo, en una extrusora o un mezclador abierto o cerrado.
b) llevar a cabo la vulcanización de la mezcla resultante en a), a una temperatura de entre 80 y 160 ºC, a una presión de entre 150 y 250 bars y a un tiempo óptimo de curado t_{op} en una prensa hidráulica.

El fin de la etapa a) del procedimiento es mezclar todos los ingredientes en una extrusora, por ejemplo una extrusora de doble husillo, o un mezclador abierto o cerrado hasta lograr una dispersión homogénea y posteriormente llevar a cabo la vulcanización de la mezcla obtenida en la etapa a).

En la presente invención el término “proceso de vulcanización, curado o entrecruzamiento” o simplemente el término “vulcanización, curado o entrecruzamiento” se entiende como aquel proceso químico para la conversión de materiales plásticos en materiales elásticos o elastoméricos a través de la adición de azufre u otros equivalentes, otros agentes de entrecruzamiento. Estos aditivos modifican el polímero mediante la formación de enlaces cruzados (puentes) entre las distintas cadenas de polímeros. El material “vulcanizado, curado o entrecruzado” tiene propiedades mecánicas superiores.

En este sentido se puede definir el término “agente de entrecruzamiento” o “agente de vulcanización” como aquel compuesto que crea las uniones covalentes entre las cadenas elastoméricas de la matriz.

En una realización preferida, el agente de entrecruzamiento de la etapa a) se selecciona de entre peróxido orgánico, peróxido inorgánico, azufre, diazida, radiaciones ionizantes o cualquiera de sus combinaciones.

En la presente invención se entiende el término “aditivo” como aquellas sustancias que se incluyen convencionalmente en tecnología de caucho, como por ejemplo cargas, plastificantes, acelerantes y activadores, pigmentos, o antidegradantes.

En una realización preferida, el aditivo de la etapa a) se selecciona de entre pigmentos, antidegradantes, estabilizadores, y acelerantes.

La etapa b) del procedimiento se refiere a la vulcanización de la mezcla obtenida en la etapa a) a una temperatura de entre 80 y 160 ºC, a una presión de entre 150 y 250 bars y a un tiempo óptimo de curado t_{op} en una prensa hidráulica.

En la presente invención se entiende “el tiempo óptimo de curado t_{op}” como el tiempo para alcanzar el 90% del torque máximo durante el proceso de vulcanización o entrecruzamiento.

Un tercer aspecto de la invención se refiere al procedimiento de obtención del material descrito anteriormente mediante métodos de procesado de elastómeros en colada cuyo término en inglés es casting.

En la presente invención se entiende por “métodos de procesado de elastómeros en colado” al vertido de un material polimérico en un molde para que se endurezca o polimerice.

En una realización preferida, el procedimiento anteriormente descrito comprende las siguientes etapas:

a) mezclar una matriz elastomérica, un cristal líquido y, opcionalmente, un disolvente orgánico, agentes de entrecruzamiento y/o un catalizador mediante agitación mecánica o ultrasonidos,

b) desgasificar la mezcla obtenida en a) mediante vacío o ultrasonidos,
c) verter la mezcla obtenida en b) en el molde,
d) opcionalmente evaporar el disolvente que contiene la mezcla obtenida en c),
e) curar la mezcla obtenida en c) o d) a una temperatura de entre 10 y 100 ºC, en presencia o ausencia de un campo magnético.

Cuando la matriz elastomérica es de SEBS, TPU o NBR es necesario disolver la matriz en el disolvente orgánico mencionado en la etapa a) del procedimiento. El disolvente es preferiblemente orgánico y debe ser tal que pueda disolver al elastómero que forma la matriz elastomérica mediante agitación mecánica o ultrasonidos.

Preferiblemente el disolvente de la etapa a) se selecciona de entre la lista que comprende acetato de etilo, acetona, cloroformo, diclorometano, dimetilformamida, tetrahidrofurano, tolueno y xileno.

Cuando la matriz elastomérica tiene una viscosidad comprendida entre 40 mPa.s y 15.000 mPa.s, no es necesario disolver la matriz en el disolvente. Ejemplos de matrices elastoméricas con esta baja viscosidad son algunas siliconas y aquellos poliuretanos formados por polioles e isocianatos con vistosidades de entre 40 mPa.s y 15.000 mPa.s.

En otra realización preferida, cuando se utiliza una matriz elastomérica de silicona la etapa a) del procedimiento se realiza en presencia de un catalizador de Pt.

La adición de los componentes de la mezcla de la etapa a) se lleva a cabo en agitación constante o mediante ultrasonidos, con el fin de obtener una dispersión homogénea del CL en la matriz elastomérica.

La mezcla obtenida en la etapa a) se desgasifica en la etapa b) sometiendo la solución a vacío o a ultrasonidos. Para ello, se puede introducir la mezcla obtenida en la etapa a) en una estufa a vacío o una campana de vacío. A nivel industrial la desgasificación descrita en la etapa b) se llevaría a cabo en un autoclave o en un baño de ultrasonidos.

La etapa c) del procedimiento se refiere a la etapa de colado donde la mezcla obtenida en la etapa b) se vierte en un molde. Esta operación se realiza preferiblemente a una temperatura de entre 10 y 100 ºC.

La etapa d) del procedimiento se refiere a la evaporización del disolvente. Esta etapa es opcional.

En el caso de que la matriz elastomérica tenga una viscosidad comprendida entre 40 mPa.s y 15.000 mPa.s, no es necesario disolver la matriz en el disolvente, por lo que no es necesario llevar a cabo la etapa d) del procedimiento de evaporización del disolvente.

La etapa e) del procedimiento se refiere a la etapa de “curado” de la mezcla obtenida en la etapa c) o en la etapa d). Esta etapa e) de curado se realiza a una temperatura de entre 10 y 100 ºC en presencia o ausencia de un campo magnético.

En el caso de utilizar matrices poliméricas de SEBS, TPU o NBR es necesario disolver la matriz en el disolvente orgánico mencionado en la etapa a) del procedimiento, por lo que también es necesario evaporar este disolvente. Por tanto, en otra realización preferida, el procedimiento anteriormente descrito comprende las siguientes etapas:

a) mezclar una matriz elastomérica, un cristal líquido y un disolvente orgánico, y, opcionalmente, agentes de entrecruzamiento y/o un catalizador mediante agitación mecánica o ultrasonidos,

b) desgasificar la mezcla obtenida en a) mediante vacío o ultrasonidos,

c) verter la mezcla obtenida en b) en el molde,

d) evaporar el disolvente que contiene la mezcla obtenida en c),

e) curar la mezcla obtenida en d) a una temperatura de entre 10 y 100 ºC, en presencia o ausencia de un campo magnético.

Preferiblemente, la etapa d) del procedimiento se lleva a cabo a una temperatura capaz de evaporar el disolvente utilizado en la etapa a) del procedimiento.

En otra realización preferida, el procedimiento descrito anteriormente comprende una etapa adicional c´), entre la etapa c) y la etapa d) o e) que consiste en desgasificar la mezcla obtenida en c).

El molde con la mezcla obtenida en la etapa c) del procedimiento puede someterse de nuevo al proceso de desgasificación para eliminar posibles burbujas generadas durante el vertido de la mezcla.

En otra realización preferida, el curado de la etapa e) se lleva a cabo a una temperatura de entre 25 y 100 ºC.

En otra realización preferida, el curado de la etapa e) se realiza en ausencia de un campo magnético.

En otra realización preferida, el curado de la etapa e) se realiza en presencia de un campo magnético.

Cuando la etapa e) de curado se lleva a cabo en presencia de campo magnético se induce un alineamiento de la mesofase del CL termotrópico con el campo magnético aplicado. La capacidad de actuación se mejora de forma drástica con el contenido de CL, siendo especialmente evidente para la muestra con aplicación de un campo magnético durante el proceso de curado o entrecruzamiento como consecuencia de la mayor orientación molecular del CL.

El cuarto aspecto de la invención se refiere un actuador de elastómero dieléctrico que comprende el material descrito anteriormente.

El término “actuador de elastómero dieléctrico” en la presente invención se refiere a dispositivos o transductores formados por elastómeros dieléctricos capaces de transducir energía eléctrica en energía mecánica. En la presente invención, los elastómeros dieléctricos están formados por una membrana delgada del material de la presente invención intercalado entre dos electrodos de características elásticas y maleables.

El quinto aspecto de la invención se refiere al uso del actuador de elastómero dieléctrico para la fabricación de dispositivos robóticos. Preferiblemente el dispositivo robótico es un robot mimético.

El sexto aspecto de la invención se refiere al uso del actuador de elastómero dieléctrico para la fabricación de dispositivos electrónicos. Preferiblemente el

dispositivo electrónico es una interfaz táctil, unos altavoces ultraplanos o un posicionador de lentes.

El séptimo aspecto de la invención se refiere al uso del actuador de elastómero dieléctrico para la fabricación de dispositivos industriales. Preferiblemente el dispositivo industrial es una microválvula o un brazo articulado.

El octavo aspecto de la invención se refiere al uso del actuador de elastómero dieléctrico para la fabricación de componentes biomédicos. Preferiblemente una prótesis o un vendaje activo.

El noveno aspecto de la invención se refiere a un generador de elastómero dieléctrico que comprende el material descrito anteriormente.

El término “generador de elastómero dieléctrico” en la presente invención se refiere a dispositivos o transductores formados por elastómeros dieléctricos capaces de transducir energía mecánica en energía eléctrica. En la presente invención, los elastómeros dieléctricos están formados por una membrana delgada del material de la presente invención intercalado entre dos electrodos de características elásticas y maleables.

El último aspecto de la invención se refiere al uso del generador de elastómero dieléctrico, según la reivindicación anterior, para la fabricación de generadores de energía olamotriz o undimotriz, preferiblemente para la fabricación de dispositivos móviles articulados.

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 figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1 Curvas esfuerzo-deformación para mezclas de PDMS: (arriba) mezclas silicona sólida MF620U; (abajo) mezclas silicona líquida RTV.

FIG. 2 Permitividad dieléctrica (ε') en función de la frecuencia aplicada para: (arriba) mezclas silicona sólida MF620U, (abajo) mezclas silicona líquida RTV.

FIG. 3 Porcentaje de actuación en función del tiempo para muestra MF620U CL-0.

FIG. 4: Porcentaje de actuación en función del campo eléctrico aplicado para actuadores de silicona sólida MF620U.

FIG. 5 Porcentaje de actuación en función del campo eléctrico aplicado para actuadores de silicona líquida RTV.

FIG. 6 Imágenes SEM 250x de mezclas RTV: CL-1; CL-5; CL-20.

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Materiales

Se utilizaron dos grados comerciales de polidimetilsiloxano (PDMS) y el cristal líquido que se especifica a continuación:

- PDMS Rhodosil MF-620U (Rhodia). Este grado comercial de apariencia física sólida se presenta con un sistema vulcanizante basado en peróxido (copolímero de dimetil, metilhidrógeno siloxano) y activado mediante la aplicación de altas temperatura (aproximadamente 10 min a 110ºC).

- PDMS RTV R31-2186 (Sigma Aldrich). Este grado comercial de apariencia física líquida (alta viscosidad, 80.000 mPa.s) y bicomponente (parte A y parte B) se presenta con un sistema vulcanizante basado en un complejo de platino que se encuentra en la parte B. El entrecruzamiento se consigue al mezclar

ambas partes A y B en proporción 1:1 a temperatura ambiente en un tiempo mínimo de 24 horas.

- 4-n-pentil-4´-cianobifenilo (5CB) (Sigma Aldrich). Cristal líquido (CL) polimérico del tipo termotrópico nemático con transición a 35ºC.

Preparación de mezclas mediante métodos convencionales basadas en PDMS sólido (MF620U)

Se prepararon mezclas basadas en silicona sólida MF620U con dos contenidos de cristal líquido: 0 y 1 parte por cien (ppc), denominadas CL-0 y CL-1 respectivamente. No se aplicó mayor concentración de CL en este tipo de siliconas por presentar una reducción moderada del torque durante el entrecruzamiento a mayores concentraciones. El desarrollo de las mezclas se efectuó mediante amasado en rodillos (Comerio Ercole MGN-300S), a temperatura ambiente durante 18 min.

A continuación se obtuvieron las curvas de vulcanización utilizando un Reómetro para análisis de cauchos (Alpha Technologies RPA-2000). De las curvas obtenidas se determinó el t_{90} que se define como el tiempo para alcanzar el 90% del torque máximo obtenido durante el proceso de vulcanización. Dicho t_{90} se utilizó como tiempo óptimo de curado para la vulcanización de las placas.

A continuación se procedió a la obtención de las placas vulcanizadas de diferentes espesores en una prensa hidráulica (Gumiz TP 300/450/1) aplicando una presión de 200 bar con temperatura de 100 ºC y un tiempo t_{90}. Cabe señalar que para la mezcla con CL, las placas obtenidas mostraron unas pobres propiedades mecánicas, por lo que se decidió utilizar para todas las muestras un tiempo óptimo de curado definido como $t_{óptimo} = 1{,}7 \times t_{90}$. Tras la correcta obtención de las placas, se troquelaron las probetas correspondientes para ensayos mecánicos, de conductividad dieléctrica y electro-mecánicos.

Preparación de mezclas mediante procesado en colada basadas en PDMS RTV (R31-2186)

Se optó por el método de colada o “casting” como método más adecuado para la obtención de placas sin defectos (burbujas de aire, etc…). Mediante esta técnica se

prepararon mezclas basadas en PDMS RTV con cuatro contenidos de cristal líquido: 0, 1, 5 y 20 ppc, denominadas CL-0, CL-1, CL-5, CL-20 respectivamente.

Adicionalmente, para las mezclas con mayores contenidos de CL (5 y 20 ppc), se prepararon unas muestras con aplicación de un campo magnético durante la evaporación del disolvente, con el fin de conseguir un mayor grado de orientación en las moléculas del cristal líquido y con ello facilitar el aumento de la permitividad dieléctrica de la mezcla final (denominada CL-5 y CL-20 mag).

El procedimiento de preparación de este tipo de materiales se efectuó pesando 1,7 gramos de cada parte de la silicona líquida en sendos recipientes. A continuación, se disolvió cada parte en aproximadamente 10 ml de cloroformo mediante agitación magnética a temperatura ambiente durante 2 horas, tras lo cual se mezcló el contenido de ambos en un recipiente sumergido en baño con ultrasonido para eliminar posibles burbujas durante 1 minuto. Finalmente se vertió la mezcla en un molde circular de teflón y se procedió a la evaporación del cloroformo a temperatura ambiente durante un periodo de 24 horas durante el cual se va produciendo el entrecruzamiento de la silicona. La realización de las mezclas con CL se produjo añadiendo la cantidad necesaria de cristal líquido en el recipiente con la parte de la silicona sin el catalizador (Parte A) durante la etapa de agitación y procediendo posteriormente tal y como se ha descrito con anterioridad.

Tras la evaporación del disolvente se obtuvieron placas con un espesor final entre 250 µm y 350 µm. Dichas placas se troquelaron para obtener las probetas correspondientes para ensayos mecánicos, de conductividad dieléctrica y electro-mecánicos.

Análisis de las propiedades mecánicas

Para la realización de los ensayos de tracción axial se utilizó un equipo de ensayos mecánicos universal Instron 3366. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, aproximadamente a 23ºC con una velocidad de ensayo de 200mm/min separación inicial entre mordazas de 20mm y empleando probetas tipo halterio con las dimensiones y especificaciones de la norma DIN-53504. Se ensayaron entre 9 y 14 probetas de cada mezcla para asegurar reproducibilidad de los resultados.

En la FIG.1. se presentan las curvas esfuerzo-deformación obtenidas para las diferentes mezcla desarrolladas. Observando el comportamiento mecánico para las mezclas de silicona sólida MF620U con diferente contenido de CL (0 y 1 ppc) se puede apreciar una disminución drástica de los valores del módulo elástico a diferentes deformaciones con el contenido de modificador CL. Este comportamiento muestra el efecto plastificante que aporta este modificador orgánico al elastómero empleado, produciendo así materiales con menor resistencia mecánica para un mismo valor de deformación.

De forma análoga, en el caso de las mezclas con silicona líquida RTV, se puede apreciar en la FIG.1. una disminución del módulo elástico a diferentes deformaciones con el contenido de CL, siendo en este caso la tendencia ligeramente menos acusada en comparación con las mezclas sólidas MF620U.

En el caso de la muestra curada mientras se aplica un campo magnético (CL-5 mag), los valores del módulo elástico no distan mucho del observado en CL-5 puesto que la orientación del CL ocurre a nivel molecular y, por tanto, no afecta la conformación de fases a escalas de mayor dimensión.

Dado el carácter elástico de los cauchos, no es correcto hablar de módulo de Young en este tipo de actuadores, sin embargo, nos referiremos como módulo 50 (Y_{50}) y módulo 100 (Y_{100}) a los esfuerzos registrados al 50% y al 100% de deformación respectivamente.

En la Tabla 1 se observan los valores obtenido de Y_{50} e Y_{100} para las mezclas de silicona desarrolladas. Se puede apreciar un descenso de ambos módulos con el contenido de CL, siendo esta disminución similar para ambas deformaciones.

<u>Análisis de las propiedades dieléctricas</u>

La permitividad dieléctrica de las muestras elastoméricas se determinó mediante Espectroscopía Dieléctrica de Banda Ancha utilizando un analizador de impedancia (Alpha Novocontrol Technologies). Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y en un rango de frecuencias de 10^{-1} a 10^{7} Hz. Se utilizaron muestras cilíndricas con espesores entre 200-250 μm y un diámetro de 2 y 3 cm para las muestras RTV y

MF620U respectivamente. De cada muestra se midieron 3 probetas para asegurar la reproducibilidad de resultados.

La FIG. 2. muestra las curvas promedio de la permitividad dieléctrica (ε´) en función de la frecuencia para las mezclas desarrolladas.

De las mezclas sólidas MF620U se puede observar una disminución de la permitividad dieléctrica con el contenido de CL. La causa más probable de la disminución del valor de permitividad podría estar relacionada con el sistema de curado de este tipo de silicona. De alguna manera, el peróxido puede estar reaccionando con el CL añadido produciendo una desactivación de su eficiencia como modificador polar.

En la FIG. 2 se observan también los resultados obtenidos para las mezclas con silicona líquida RTV. Las curvas muestran aumento de la permitividad dieléctrica con la concentración de CL siendo la muestra CL-5 mag la que mayor permitividad presenta. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta el carácter altamente polar del cristal líquido, de manera que la aplicación de un campo magnético produce cierto grado de orientación y polarización en su estructura durante el proceso de curado, lo cual se traduce en un aumento de la permitividad del material compuesto.

Análisis de las propiedades electro-mecánicas

Para determinar la capacidad de actuación de las muestras desarrolladas, se realizaron ensayos electro-mecánicos en donde se estudió la expansión dimensional de una membrana en función del voltaje aplicado. Para ello se troquelaron placas de 4 x 4 cm de dimensión y espesores entre 250 y 350 μm. Dichas placas se pre-estiraron biaxialmente en un marco acrílico al 50 %. A continuación se depositaron electrodos circulares de 1 cm de diámetro en el centro de la membrana en ambas caras mediante rocío por pistola utilizando una dispersión de grafito en etanol (2mg/ml).

Finalmente, para el ensayo se utilizó un programa de reconocimiento de imagen desarrollado en Labview (National Instruments) cuya función es medir y detectar el diámetro de una circunferencia (electrodo) de una imagen obtenida con la ayuda de una cámara digital. Para la determinación de las propiedades electro-mecánicas de las mezclas desarrolladas se aplicaron periodos de voltaje intercalados con periodos de relajación (voltaje 0 kV) de un minuto cada uno, aumentando el potencial en 0,5 kV

por cada intervalo hasta alcanzar la rotura dieléctrica del actuador o un máximo de 9,5 kV. En la FIG. 3 se puede observar una curva típica de la expansión del electrodo para los distintos voltajes aplicados.

Dividiendo los valores del grado de deformación del material base y sus correspondientes mezclas, es posible determinar de manera cualitativa la capacidad de actuación de las diferentes mezclas desarrolladas. Este valor se denomina factor electro-mecánico f y viene dado por la expresión:

$$f = \frac{S_c}{S_0} = \frac{\varepsilon'_c * Y_0}{\varepsilon'_0 * Y_c}$$

donde S_c y S_o son el grado de deformación electro-mecánica de la mezcla y la matriz base, respectivamente, ε' es la permitividad dieléctrica, e Y es la resistencia a la tracción.

De esta manera, para valores de f mayores a la unidad, se espera un aumento de la capacidad de actuación del elastómero (mayor grado de deformación para un mismo campo eléctrico), siendo el grado de deformación mayor cuanto mayor sea el valor del factor electro-mecánico f.

En caso contrario, si se obtienen valores del factor electro-mecánico f menores a la unidad, es de esperar deficiencia en la capacidad de actuación de la mezcla.

A continuación se presentan los valores de factor electro-mecánico f obtenidos tanto para la silicona sólida MF620U como para la líquida RTV al ser modificadas con CL.

Tabla 1: Factor electro-mecánico f y valores de Y_{50} e Y_{100} para las mezclas desarrolladas.

	ε' (10^3 Hz)	Y_{50} (MPa)	f (Y_{50})	Y_{100}(MPa)	f (Y_{100})
MW620U CL-0	2,90	0,31	-	0,42	-
MF620U CL-1	2,60	0,22	1,3	0,29	1,3
RTV CL-0	4,13	0,47	-	0,65	-

RTV CL-1	4,37	0,44	1,1	0,61	1,1
RTV CL-5	4,88	0,35	1,6	0,47	1,6
RTV CL-5 mag	5,50	0,31	2,0	0,42	2,0

Todos los valores de factor electro-mecánico f calculados superan la unidad de manera que, a priori, cabe esperar un aumento en el grado de actuación de todas las mezclas desarrolladas.

En el caso de las siliconas líquidas el aumento en el grado de actuación es más acusado para altas concentraciones de CL teniendo especial consideración la mezcla con 5 ppc de modificador y con aplicación de campo magnético durante el proceso de curado debido al efecto combinado del aumento de la permitividad y de la disminución del módulo *Y*.

En la FIG. 4 se muestran el porcentaje de actuación en función del campo eléctrico aplicado para las muestras de silicona solida MF620U. Se observa un importante aumento de la capacidad de actuación con la adición del CL como modificador orgánico incluso a bajos valores de campo eléctrico. Así, para un campo eléctrico de 50 V/μm la muestra CL-1 presenta un grado de deformación aproximadamente 2 veces superior al obtenido con la matriz base (10% de deformación frente a 5%), mientras que para un campo eléctrico de 75 V/μm alcanza una deformación de actuación aproximadamente 3 veces mayor (30% de deformación frente a 10%). El resultado demuestra una gran efectividad del CL como modificador para mejorar las propiedades como actuador.

Gallone et al [G. Gallone, F. Galantini and F. Carpi, *Polymer International*, 2010, 59, 400-406.], obtienen porcentajes de deformación de actuación de máximo 3,5 % para el PDMS crudo y hasta un 8% en la mezcla más prometedora de su trabajo basada en el mismo PDMS con poly(3-hexylthiophene) (P3HT) como modificador orgánico.

La FIG. 5 muestra los resultados electro-mecánicos obtenidos de las mezclas de silicona líquida RTV. Las curvas evidencian la eficiencia del CL para aumentar la capacidad actuadora de la silicona empleada, observándose no solo un aumento del porcentaje de actuación sino también del potencial de ruptura, aumentando así su resistencia a la ruptura dieléctrica.

De forma particular, la aplicación de campo magnético durante el proceso de curado ayuda a mejorar de manera sustancial la capacidad de actuación del actuador elastomérico, llegando a ser aproximadamente 10 veces mayor al obtenido con la matriz base para un campo eléctrico de 50 V/µm (35% de deformación frente a 3.5%). Este fenómeno es probablemente debido a la combinación de la orientación de las moléculas del cristal líquido polimérico (mejora grado de polarización del material compuesto), junto con la disminución del módulo elástico a diferentes deformaciones, produciendo así un material donde la tensión de Maxwell es mayor, y por ende, con mayor capacidad de deformación incluso a bajos voltajes.

Análisis morfológico

La morfología de las mezclas obtenidas se observó mediante un microscopio electrónico de barrido (ESEM, Philips XL30). Se observó la superficie de fractura tras la deposición de una capa delgada de 3-4 nm de una aleación Au/Pd (80/20).

El estudio de la morfología para las mezclas RTV mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) evidencia como el incremento de modificador induce una separación de fases. Así, en la FIG. 6, en el caso de muestra con mayor contenido de CL (CL-5 y CL-20) es posible visualizar la presencia de dicha fase minoritaria en forma de gotas esféricas con diámetro aproximados de 4,5 µm.

REIVINDICACIONES

1. Material que comprende un cristal líquido dispersado en una matriz elastomérica.

2. Material, según la reivindicación 1, donde el cristal líquido es un cristal líquido termotrópico o una mezcla de cristales líquidos termotrópicos.

3. Material, según la reivindicación anterior, donde el cristal líquido termotrópico es un cristal líquido nemático.

4. Material, según las reivindicaciones 1 a 3, donde la concentración de cristal líquido en el material es de entre 1 y 30 partes por cien (ppc) con respecto al material final.

5. Material, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el cristal líquido tiene una anisotropía dieléctrica Δε mayor de 5.

6. Material, según la reivindicación anterior, donde el cristal líquido tiene una anisotropía dieléctrica Δε de entre 5 y 16.

7. Material, según la reivindicación anterior, donde el cristal líquido tiene una anisotropía dieléctrica Δε de entre 8 y 12.

8. Material, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el cristal líquido se selecciona de entre compuestos de cianobifenilo (nCB), una mezcla eutéctica de 4-n-pentil-4´-cianobifenilo (5CB), 4-n-heptil-4’-cianobifenilo (7CB), 4-n-octil-4’-cianobifenilo (80CB) y 4,4'-pentil-cianoterfenil (51/25/16/8), y una mezcla eutéctica de tres fenilciclohexanos.

9. Material, según la reivindicación anterior, donde el cristal líquido es 4-pentil-4´-cianobifenilo .

10. Material, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el cristal líquido está dispersado en forma de gotas de tamaño entre 5 y 15 μm en la matriz elastomérica.

11. Material, según la reivindicación anterior, donde el cristal líquido está dispersado en forma de gotas de tamaño entre 5 y 10 μm.

12. Material, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde la matriz elastomérica se selecciona de entre un acrílico, y un caucho.

13. Material, según la reivindicación anterior, donde el caucho se selecciona de entre una silicona, un poliuretano (PU), poli(estireno-etileno-butileno-estireno) (SEBS) y caucho acrilonitrilo butadieno (NBR).

14. Material, según la reivindicación anterior, donde la silicona se selecciona de entre polimetilsiloxano y fluorosiliconas.

15. Material, según la reivindicación anterior, donde la silicona es polidimetilsiloxano.

16. Procedimiento de obtención del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, mediante métodos convencionales de procesado de cauchos.

17. Procedimiento de obtención del material según la reivindicación anterior, que comprende las siguientes etapas:
a) mezclar la matriz elastomérica con al menos un agente de entrecruzamiento, el cristal líquido y, opcionalmente, un aditivo, en una extrusora o un mezclador abierto o cerrado.
b) llevar a cabo la vulcanización de la mezcla obtenida en la etapa a), a una temperatura de entre 80 y 160 ºC, a una presión de entre 150 y 250 bars y a un tiempo óptimo de curado t_{op} en una prensa hidráulica.

18. Procedimiento de obtención del material según cualquiera de las reivindicaciones 16 o 17, que comprende las siguientes etapas:
a) mezclar la matriz elastomérica con al menos un agente de entrecruzamiento, el cristal líquido y un aditivo, en una extrusora o un mezclador abierto o cerrado.
b) llevar a cabo la vulcanización de la mezcla obtenida en la etapa a), a una temperatura de entre 80 y 160 ºC, a una presión de entre 150 y 250 bars y a un tiempo óptimo de curado t_{op} en una prensa hidráulica.

19. Procedimiento de obtención del material según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, donde el agente de entrecruzamiento de la etapa a) se selecciona de entre peróxido orgánico, peróxido inorgánico, azufre, diazida, radiaciones ionizantes o cualquiera de sus combinaciones.

20. Procedimiento de obtención del material según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, donde el aditivo de la etapa a) se selecciona de entre pigmentos, antidegradantes, estabilizadores, y acelerantes.

21. Procedimiento de obtención del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, mediante métodos de procesado de elastómeros en colada.

22. Procedimiento de obtención del material según la reivindicación anterior, que comprende las siguientes etapas:
    a) mezclar una matriz elastomérica, un cristal líquido y, opcionalmente, un disolvente orgánico, agentes de entrecruzamiento y/o un catalizador mediante agitación mecánica o ultrasonidos,
    b) desgasificar la mezcla obtenida en a) mediante vacío o ultrasonidos,
    c) verter la mezcla obtenida en b) en el molde,
    d) opcionalmente evaporar el disolvente que contiene la mezcla obtenida en c),
    e) curar la mezcla obtenida en c) o d) a una temperatura de entre 10 y 100 ºC, en presencia o ausencia de un campo magnético.

23. Procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones 21 o 22, que comprende las siguientes etapas:
    a) mezclar una matriz elastomérica, un cristal líquido y un disolvente orgánico, y, opcionalmente, agentes de entrecruzamiento y/o un catalizador mediante agitación mecánica o ultrasonidos,
    b) desgasificar la mezcla obtenida en a) mediante vacío o ultrasonidos,
    c) verter la mezcla obtenida en b) en el molde,
    d) evaporar el disolvente que contiene la mezcla obtenida en c),
    e) curar la mezcla obtenida en d) a una temperatura de entre 10 y 100 ºC, en presencia o ausencia de un campo magnético.

24. Procedimiento de obtención, según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23, donde entre la etapa c) y la etapa d) o e) existe una etapa adicional c´) que consiste en desgasificar la mezcla obtenida en c).

25. Procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24, donde el disolvente de la etapa a) se selecciona de entre la lista que comprende acetato de etilo, acetona, cloroformo, diclorometano, dimetilformamida, tetrahidrofurano, tolueno y xileno.

26. Procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 25, donde la etapa e) de curado se lleva a cabo a una temperatura de entre 25 y 100 ºC.

27. Procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 26, donde la etapa e) de curado se lleva a cabo en ausencia de un campo magnético.

28. Procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 26, donde la etapa e) de curado se lleva a cabo en presencia de un campo magnético.

29. Actuador de elastómero dieléctrico que comprende el material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

30. Uso del actuador de elastómero dieléctrico según la reivindicación anterior para la fabricación de dispositivos robóticos.

31. Uso del actuador de elastómero dieléctrico según la reivindicación anterior donde el dispositivo robótico es un robot mimético.

32. Uso del actuador de elastómero dieléctrico, según la reivindicación 29, para la fabricación de dispositivos electrónicos.

33. Uso del actuador de elastómero dieléctrico según la reivindicación anterior donde el dispositivo electrónico es una interfaz táctil, unos altavoces ultraplanos o un posicionador de lentes.

34. Uso del actuador de elastómero dieléctrico, según la reivindicación 29, para la fabricación de dispositivos industriales.

35. Uso del actuador de elastómero dieléctrico según la reivindicación anterior donde el dispositivo industrial es una microválvula o un brazo articulado.

36. Uso del actuador de elastómero dieléctrico, según la reivindicación 29, para la fabricación de componentes biomédicos

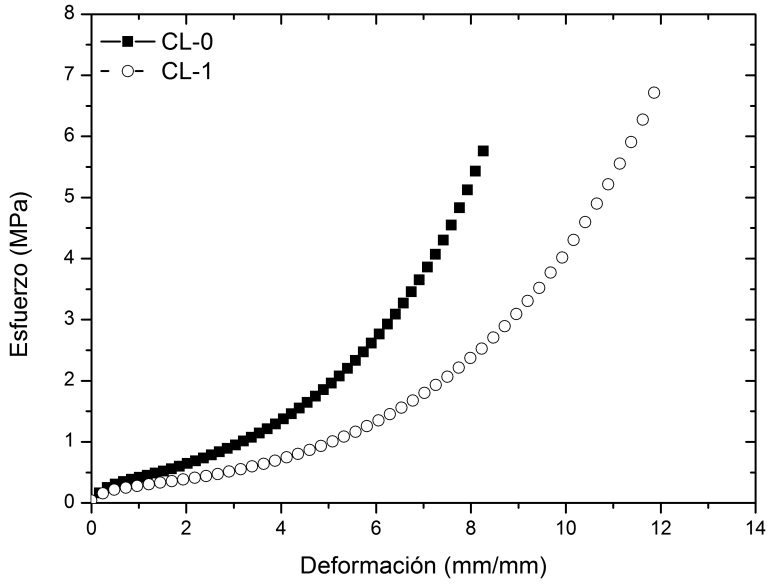
37. Uso del actuador de elastómero dieléctrico según la reivindicación anterior donde el componente biomédico es una prótesis o un vendaje activo.

38. Generador de elastómero dieléctrico que comprende el material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

39. Uso del generador de elastómero dieléctrico, según la reivindicación anterior, para la fabricación de generadores de energía olamotriz o undimotriz.

40. Uso del generador de elastómero dieléctrico según la reivindicación anterior para la fabricación de dispositivos móviles articulados.

FIG.1.:


CL-0
CL-1
Esfuerzo (MPa)
Deformación (mm/mm)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
0
2
4
6
8
10
12
14

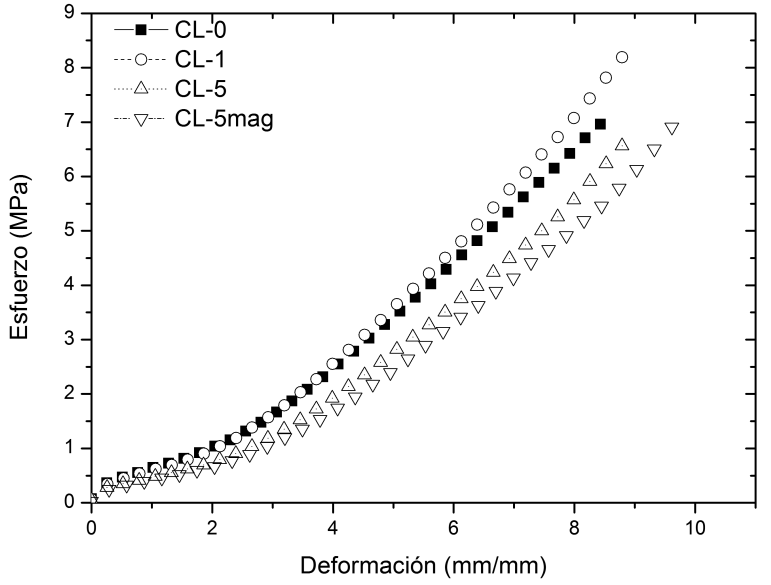
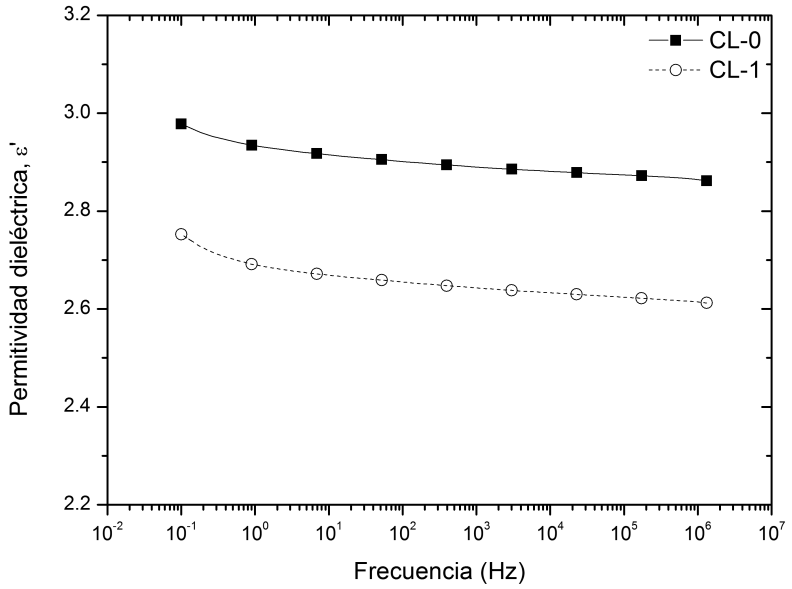

CL-0
CL-1
CL-5
CL-5mag
Esfuerzo (MPa)
Deformación (mm/mm)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
0
2
4
6
8
10

FIG. 2.


CL-0
CL-1
Permitividad dieléctrica, ε'
Frecuencia (Hz)

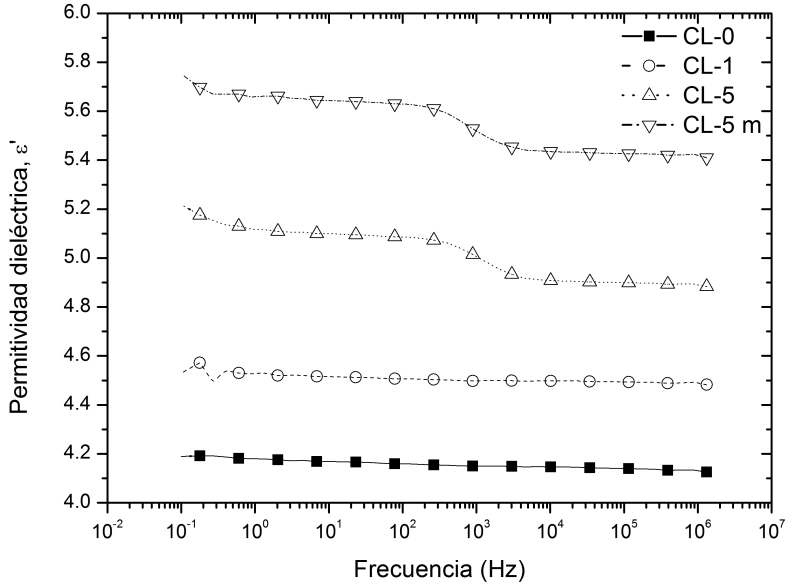

CL-0
CL-1
CL-5
CL-5 m
Permitividad dieléctrica, ε'
Frecuencia (Hz)

FIG. 3

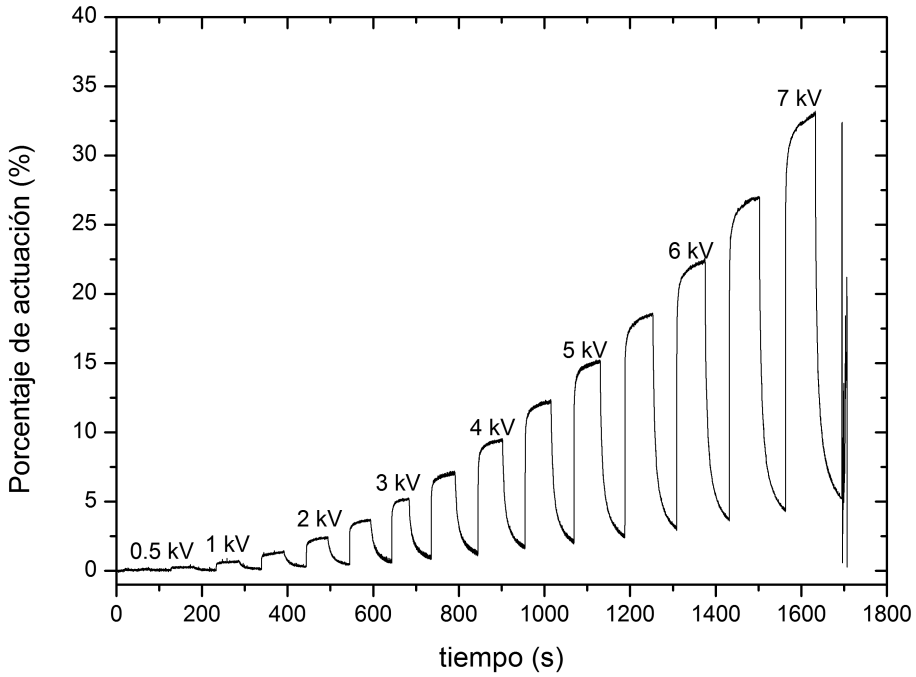

Porcentaje de actuación (%)
tiempo (s)
0.5 kV
1 kV
2 kV
3 kV
4 kV
5 kV
6 kV
7 kV
0
5
10
15
20
25
30
35
40
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800

FIG. 4

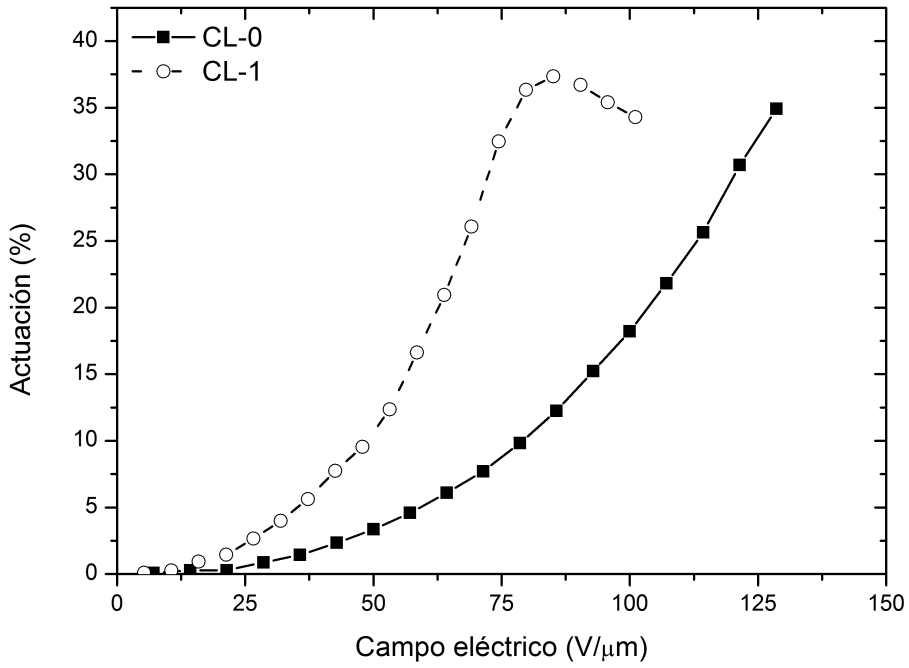

CL-0
CL-1
Actuación (%)
Campo eléctrico (V/μm)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
0
25
50
75
100
125
150

FIG. 5

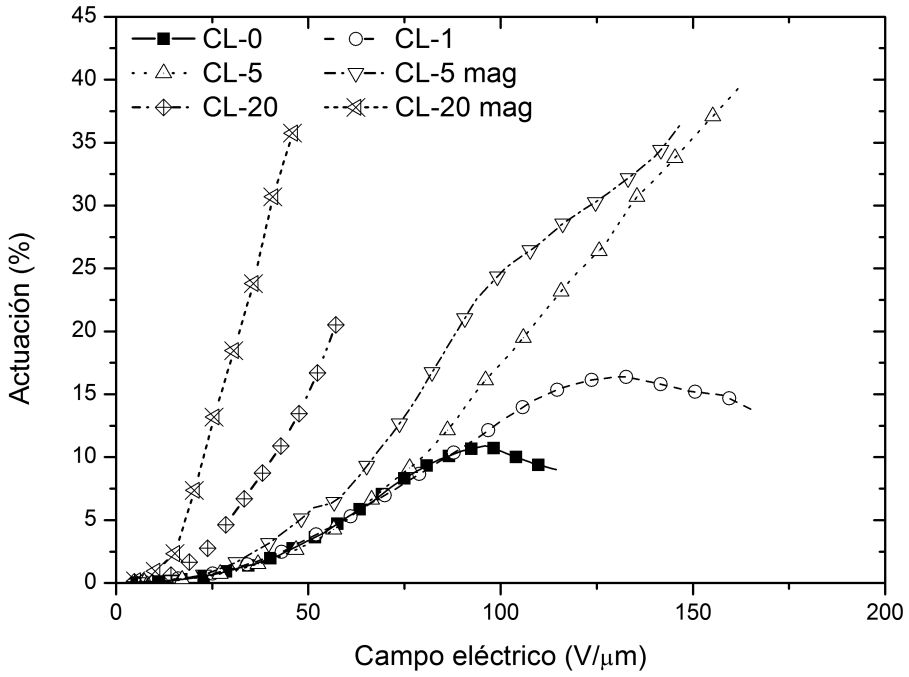
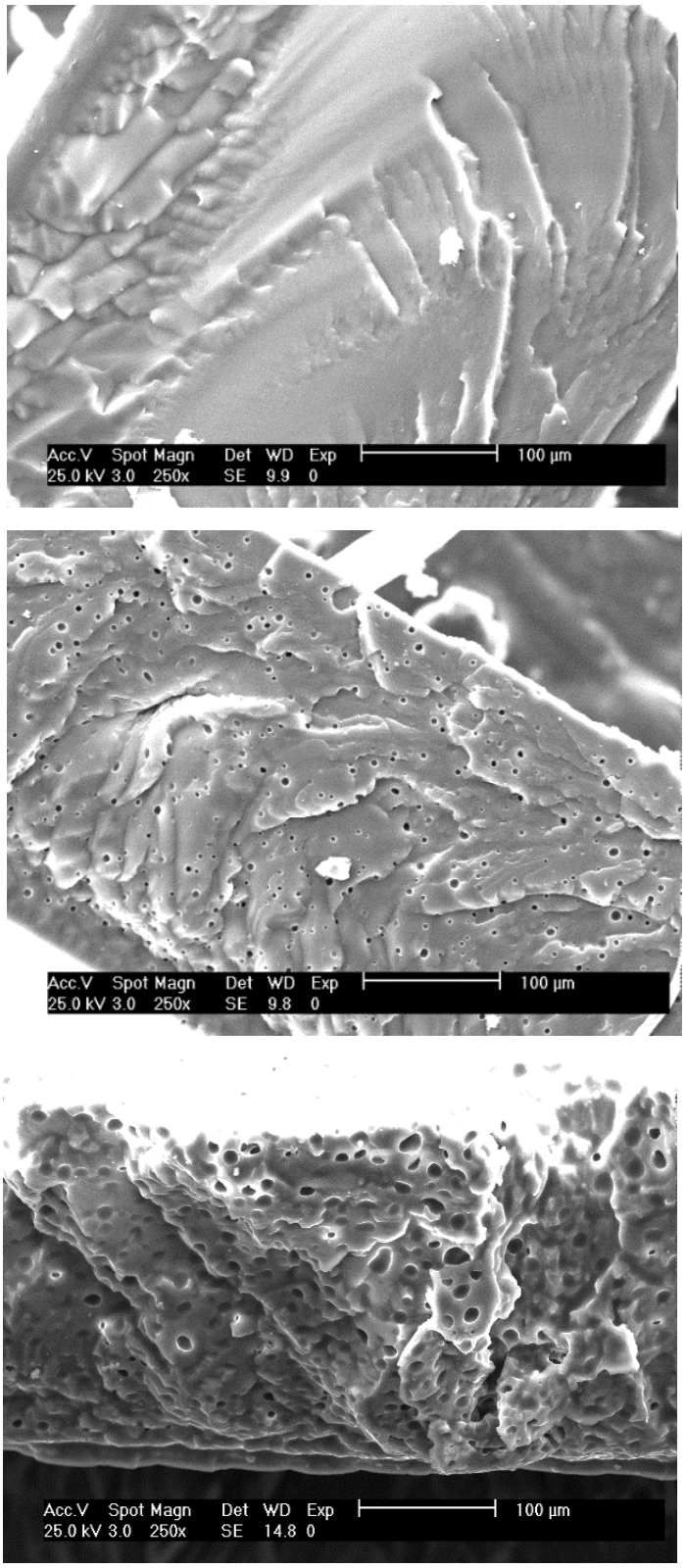

CL-0
CL-1
CL-5
CL-5 mag
CL-20
CL-20 mag
Actuación (%)
Campo eléctrico (V/μm)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
0
50
100
150
200

FIG. 6


Acc.V Spot Magn Det WD Exp 100 µm
25.0 kV 3.0 250x SE 9.9 0
Acc.V Spot Magn Det WD Exp 100 µm
25.0 kV 3.0 250x SE 9.8 0
Acc.V Spot Magn Det WD Exp 100 µm
25.0 kV 3.0 250x SE 14.8 0