

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 391**

21 Número de solicitud: 201630046

51 Int. Cl.:

C08L 55/02 (2006.01)

C08L 31/00 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

C08L 9/02 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

18.01.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.05.2016

Fecha de la concesión:

18.08.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

25.08.2016

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA
(100.0%)
Ed. "La Milagrosa" Plaza Cronista Isidoro
Valverde, s/n
30202 Cartagena (Murcia) ES**

72 Inventor/es:

**GAGO VELASCO, Israel;
IBARRA BERROCAL, Isidro Jesús;
LEÓN ALBERT, Gerardo y
MIGUEL HERNÁNDEZ, Beatriz**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

54 Título: **ABS dopado con grafeno**

57 Resumen:

ABS dopado con grafeno.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un polímero de ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) dopado con grafeno que comprende dispersar el grafeno en un disolvente, adicionar a la dispersión anterior el ABS, reflujo de la dispersión la etapa anterior y evaporación del disolvente para obtener un gel. La presente invención se refiere también al polímero obtenido por dicho procedimiento.

ES 2 570 391 B2

DESCRIPCIÓN

ABS DOPADO CON GRAFENO.

Campo de la invención

La presente invención se encuadra en general en el campo de la química de los materiales y en particular, se refiere a un material polimérico dopado con grafeno.

5 Estado de la técnica

El acrilonitrilo-butadieno-estireno (comúnmente conocido por sus siglas en inglés ABS), o plástico de ingeniería, es el nombre dado a una familia de termoplásticos cuya elaboración y procesamiento es más complejo que los plásticos comunes.

Se trata de un copolímero, concretamente un terpolímero de tres monómeros: acrilonitrilo, butadieno y estireno, cuyas iniciales forman el acrónimo que le da nombre. El acrilonitrilo le proporciona, dureza, resistencia a los ataques químicos y estabilidad a altas temperaturas. El butadieno, que es un elastómero, proporciona tenacidad a cualquier temperatura y el estireno aporta resistencia mecánica y rigidez. Esta sinergia hace que el ABS posea mejores propiedades que la suma de las propiedades individuales de sus monómeros constituyentes.

15 El grafeno destaca sobre todo por las propiedades que le postulan a ser el material por antonomasia en la electrónica y la informática del futuro, pero cuenta también con propiedades mecánicas sorprendentes y con otras, entre las que se puede destacar aquella que podría definirse como polaridad programable, que le permite imitar la distribución electrónica de carga del líquido en el que es dispersado y conservarla, lo que capacita que
20 pueda presentar comportamiento superhidrófilo o superhidrófobo.

Existen numerosos estudios que prueban que la adición de pequeñas cantidades de grafeno, mejora sensiblemente las propiedades mecánicas de diversos polímeros termoestables, termoplásticos o elastómeros, de amplia utilización en el sector aeroespacial y de defensa. Este hecho podría redundar en plataformas de mayor resistencia mecánica, más ligeras, rápidas y económicas que además, serían resistentes a la corrosión. Recientemente se ha comprobado experimentalmente que algunos materiales compuestos basados en polímeros dopados con grafeno poseen propiedades Stealth y por tanto las plataformas construidas con ellos tendrían capacidad furtiva.

La patente china **CN102827315A** presenta el método de obtención de un nanocompuesto de óxido de grafeno / poliestireno. El método parte de la preparación de láminas de óxido de grafeno, utilizando óxido de grafeno como un tensioactivo sólido y adicionando una sal para la obtención de una emulsión de Pickering estable. Al sistema dispersado con ultrasonidos se le adiciona estireno para obtener el nanocompuesto de óxido de grafeno /

poliestireno.

La patente china **CN103254400A** presenta el método de obtención de un nanocompuesto de óxido de grafeno / poliuretano utilizando γ -aminopropil trietoxisilano que modifica la superficie del óxido de grafeno, para disminuir la oxidación de las láminas de grafeno, y
5 mejorar su dispersión en el disolvente orgánico y en el polímero, mejorando la polimerización in situ del nanocomposite.

La Solicitud de Patente **CN103805046A** da a conocer, el método para sintetizar un revestimiento conductor formado por un material compuesto de poliuretano con óxido de grafeno.

10 La Patente **CN 102390830 B** describe la preparación in situ de materiales de amina poliamida con grafeno polimerizados in situ, obteniéndose una amina de poliamida con láminas intercaladas de grafeno.

La patente china **CN 102786614 B** presenta la obtención de un nanocompuesto mediante la polimerización de PVC en una emulsión con grafeno, en este método se prepara primero
15 una dispersión de óxido de grafeno, a la que se añade cloruro de vinilo e in situ se polimeriza la mezcla de monómeros.

La invención **CN 103788323 A** da a conocer un método de preparación de un nanocompuesto de óxido de grafeno a base de agua de poliuretano. En el método de preparación, después de la deshidratación del poliéterpoliol en vacío, se añade
20 difenilmetanodiisocianato para generar un prepolímero. Posteriormente se adiciona ácido 2-hidroxipropiónico, acetona, trietilamina y solución acuosa de óxido de grafeno y etilendiamina para llevar a cabo una reacción en emulsión bajo la condición de agitación a alta velocidad, que dará el óxido de grafeno / poliuretano.

La solicitud **CN 104194247 A** recoge un método para preparar un material compuesto de
25 ABS dopado con grafeno mediante polimerización. El método comienza disolviendo caucho en un disolvente, a la disolución se le añaden monómeros de estireno y acrilonitrilo y grafeno; así se lleva a cabo la polimerización del nanomaterial de ABS con grafeno.

La solicitud de patente china **CN 104194248**, es una modificación de la anterior. En ella se recoge un método para la modificación in situ de resina de ABS (acrilonitrilo-butadieno-
30 estireno) con grafeno, El método parte de una emulsión de polibutadieno a la cual se le inyecta estireno y se polimeriza con acrilonitrilo, obteniendo ABS, proponiendo la adición de grafeno en pasos concretos del proceso de síntesis del ABS.

La solicitud de patente **WO2009069164** presenta la adicción de nanotubos, nanofibras,

fulerenos y nanopartículas en proporción 1% al 20% a polímeros conductores, como polipirroles y polidiaminas, para preparar nanocomposites híbridos y porosos que sirvan para almacenamiento de hidrógeno.

5 Existe pues la necesidad de proporcionar un procedimiento técnicamente sencillo, fácil de implementar y adecuado para producir a escala industrial un material polimérico que mejore las propiedades mecánicas del ABS.

Breve descripción de la invención

10 La presente invención soluciona los problemas descritos en el estado de la técnica ya que proporciona un polímero de ABS dopado con grafeno y un procedimiento para la preparación de dicho polímero.

Así pues, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un polímero de ABS dopado con grafeno (de aquí en adelante, polímero de la presente invención), que comprende las siguientes etapas:

- a) dispersión del grafeno en disolvente
- 15 b) adicionar el ABS a la dispersión de la etapa a)
- c) reflujo de la dispersión obtenida en la etapa b)
- d) obtención de una disolución en estado gel por evaporación del disolvente.

En una realización en particular de la presente invención, el ABS se adiciona a la dispersión de la etapa a) en forma de polvo.

20 En otra realización en particular de la presente invención la etapa c) de reflujo se realiza con sonicación y agitación mecánica.

En otra realización en particular de la presente invención, la relación ABS/disolvente es del 15-20% en masa.

25 En otra realización en particular de la presente invención, la relación grafeno/ABS es del 0.1-10% en masa.

En una realización en particular de la presente invención, el disolvente es la acetona.

En una realización particular, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 40-60°C.

30 En una realización en particular comprende una etapa adicional posterior a la etapa d) de secado del gel obtenido en dicha etapa y posterior troceado. Más en particular, el gel es molido hasta obtener un polvo.

En otra realización en particular, el gel obtenido en la etapa d) se deposita directamente en forma de lámina de plástico.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un polímero de ABS dopado con grafeno obtenido por el procedimiento de la presente invención.

5 **Breve descripción de las figuras**

La figura 1 muestra micrográficas electrónicas de una lámina delgada de ABS (figura 1A) y micrografía electrónica de una lámina delgada de ABS dopado con grafeno (figura 1B).

Descripción detallada de la invención.

10 En esta patente se recoge la preparación de un material compuesto con propiedades mecánicas mejoradas, obtenido a partir de copolímero ABS, dopado con un 0,1-10% en peso de grafeno.

Como materiales se emplean acetona, con una pureza del 99%, ABS comercial y grafeno prístino few-layer, sintetizado en nuestro laboratorio y caracterizado previamente por espectroscopía FTIR, UV-VIS-IRc, Raman y microscopía SEM.

15 El primer paso es la preparación de un volumen de acetona comercial del 99% para que la relación acetona /ABS sea de un 15-20% en masa. En ese volumen se dispersa el grafeno necesario para que el porcentaje grafeno/ABS sea del 0,1-10%. El grafeno se añade lentamente, en constante agitación mecánica y con ultrasonidos y a temperatura constante entre 40 y 60 °C.

20 El ABS comercial, molido mediante un molino, se añade lentamente a la dispersión acetona/grafeno, en constante agitación mecánica y con ultrasonidos.

Tras la total disolución del ABS, se mantiene la disolución final a reflujo en recipiente cerrado durante 1 hora con agitación mecánica y ultrasónica y temperatura constante entre 40 y 60 °C. Seguidamente se permite la evaporación parcial del disolvente. De esta manera
25 se obtiene un gel con la viscosidad necesaria para los tratamientos posteriores.

Si el producto deseado es polvo de nanocomposite (que puede tener múltiples usos posteriores como extrusado para impresión 3D, modelado para piezas mecánicas, etc...), se extiende el gel sobre una placa plana y se deja que se produzca el curado del mismo hasta que el material alcanza el estado sólido. Seguidamente, el sólido se trocea y se muele
30 hasta obtener un polvo fino que facilitará sus aplicaciones posteriores.

Si el producto deseado son láminas delgadas de plástico para recubrir un objeto, se introduce en esa disolución tipo gel, a temperatura constante de 50-60 °C y manteniendo la

agitación mecánica y los ultrasonidos, el objeto deseado para, mediante la técnica de deposición de *Langmuir-Blodgett* a una velocidad de 330 $\mu\text{m/s}$, obtener una deposición homogénea del ABS sobre el objeto. A continuación el objeto recubierto de ABS se deja a temperatura ambiente durante 24 horas para la curación completa del nanocomposite. La

5 capa de plástico depositada sobre el objeto es delgada, transparente, de rugosidad nanométrica, y con una dispersión homogénea de grafeno en la matriz.

Como ejemplo de preparación de un recubrimiento con esas láminas delgadas, se utilizó como objeto un cristal porta de microscopía. La caracterización de esta lámina delgada, en cuanto a espesor y rugosidad, se realiza mediante la medición sobre las imágenes de

10 microscopía electrónica que muestra la figura 1. En ellas se puede apreciar un espesor para las probetas de ABS de 29,1 μm , con una rugosidad de 1,2 μm (figura 1A), mientras que para las probetas de ABS dopado con grafeno el espesor obtenido es de 29,4 μm , con una rugosidad de 0,8 μm (figura 1B). Estos resultados muestran que la adición de grafeno a la matriz del polímero reduce la rugosidad superficial final del laminado en un 35,7%, lo que

15 significa un mejor control del espesor. Los resultados estadísticos que se obtienen de la medida de la energía de impacto de las láminas delgadas del material obtenido, mediante un ensayo de tenacidad por péndulo de Charpy, muestran que la adición de grafeno aumenta la tenacidad desde un 28,7 % a un 33,7 %, lo que supone una mejora relativa de un 5% entre usar ABS dopado o sin dopar, para la concentración de grafeno estudiada. Las

20 imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras obtenidas, tras haber recibido el impacto del péndulo de Charpy y haberse fracturado, permiten determinar un incremento en la elongación a rotura del 31,6 % para el caso de las láminas de ABS dopadas con grafeno al 0.5%, respecto a las de ABS sin dopar.

El ABS dopado con grafeno aumenta su resistencia a la fractura, reproduciendo resultados

25 similares a los obtenidos al dopar polímeros epoxi, pero además, se aprecia un incremento muy significativo en la elongación a rotura y en la estabilidad estructural de la zona de fractura. El borde de fractura de las láminas de ABS muestra un cambio muy brusco entre la zona que no presenta desgarros (elástica) y la que sí los presenta (plástica), mientras que en el caso del ABS dopado con grafeno al 0.5%, la transición entre ambas zonas es mucho

30 más progresiva y no aparecen desgarros en la matriz del polímero.

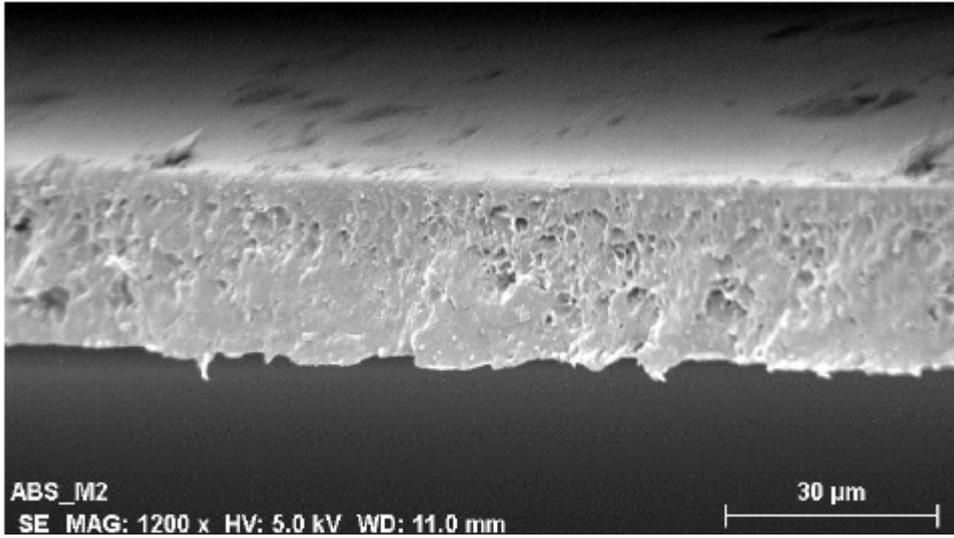
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un polímero de ABS dopado con grafeno, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
 - a) dispersión del grafeno en disolvente
 - 5 b) adición el ABS a la dispersión de la etapa a)
 - c) reflujo de la dispersión obtenida en la etapa b)
 - d) obtención de una disolución en estado gel por evaporación del disolvente.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el ABS se adiciona a la dispersión de la etapa a) en forma de polvo.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la etapa c) de reflujo se realiza con sonicación y agitación mecánica.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la relación ABS/disolvente es del 15-20% en masa.
5. Procedimiento según cualquiera de la reivindicaciones anteriores, donde la relación grafeno/ABS es del 0.1-10% en masa.
- 15 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el disolvente es la acetona.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la temperatura está comprendida entre 40-60°C.
- 20 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende una etapa adicional posterior a la etapa d) de secado del gel obtenido en dicha etapa y posterior troceado.
9. Polímero de ABS dopado con grafeno obtenido por un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-8.

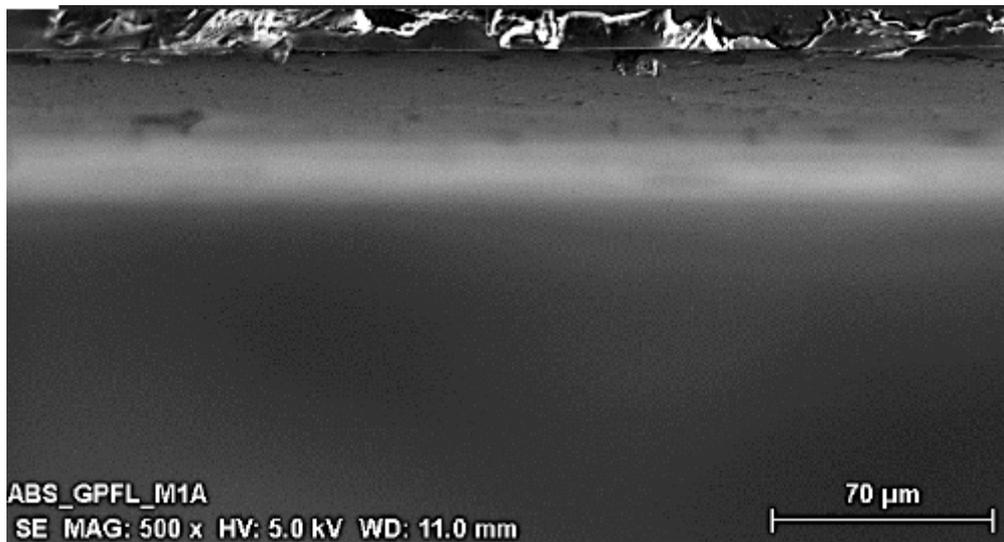
25

FIG.1

A



B





②① N.º solicitud: 201630046

②② Fecha de presentación de la solicitud: 18.01.2016

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2009069164 A1 (TERRANOVA MARIA LETIZIA et al.) 04.06.2009, todo el documento.	1-9
A	CN 104194248 A (XIAMEN KNANO GRAPHENE TECHNOLOGY CORP LTD) 10.12.2014, todo el documento.	1-9
A	US 2013062574 A1 (HSIAO AN-EN et al.) 14.03.2013, todo el documento.	1-9

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
06.05.2016

Examinador
C. Espejo Rodríguez

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08L55/02 (2006.01)

C08L31/00 (2006.01)

C08L9/06 (2006.01)

C08L9/02 (2006.01)

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

C08L, B29K

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 06.05.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-9	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-9	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 2009069164 A1 (TERRANOVA MARIA LETIZIA et al.)	04.06.2009
D02	CN 104194248 A (XIAMEN KNANO GRAPHENE TECHNOLOGY CORP LTD)	10.12.2014
D03	US 2013062574 A1 (HSIAO AN-EN et al.)	14.03.2013

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 procedimiento de preparación de un polímero de ABS dopado con grafeno a partir de las siguientes etapas:

- 1-dispersión del grafeno en acetona
 - 2-adición del ABS en polvo a la dispersión
 - 3-reflujo de la dispersión con sonicación y agitación mecánica
 - 4-obtención de una disolución en estado gel por evaporación de disolvente a una temperatura comprendida entre 40-60°C.
 - 5-etapa adicional de secado del gel y troceado.
- La relación ABS/disolvente es del 15.20% en masa y la relación grafeno/ABS es de 0.1-10% en masa.

El documento D01 se considera el más próximo al objeto de la invención, y divulga un procedimiento para la preparación de un nanocompuesto que presenta una matriz de poliethilendioxitiofeno (PEDOT), polipirrol (PPY), polioortoanisidina (POA), polidiaminaftaleno (PDAN) o polidiaminebenzeno (PDAB) con grafeno a partir de:

- 1-Mezcla con disolvente apropiado de la matriz polimérica
- 2-Tratamiento del grafeno con un ácido, base o mezclas de estos.
- 3-Adición del grafeno a la dispersión obtenida en la primera etapa
- 4-Refujo de la solución obtenida en un baño de ultrasonidos para homogeneizar la solución.
- 5-Secado del disolvente

La relación grafeno/matriz polimérica es del 1 al 20%.

El documento D02 divulga la preparación de ABS dopado con grafeno a partir de:

- 1- Preparar una emulsión de polibutadieno a partir de butadieno
- 2-Injerto de estireno, polimerización de acrilonitrilo, aglomeración y secado para obtener agregados de ABS
- 3-Preparación de partículas de estireno-acrilonitrilo (SAN)
- 4- Mezclar y granular el agregado de ABS con las partículas de SAN

El grafeno molido se puede añadir indistintamente en cualquiera de las etapas anteriores para conseguir el ABS dopado. La relación grafeno/ABS es del 0,1 al 10%. El producto resultante presenta buenas propiedades conductoras y mecánicas conductividad.

El documento D03 divulga la preparación de ABS dopado a partir de las siguientes etapas:

- 1-Dispersar polvo de nanotubos de carbono en un disolvente orgánico, secado y reducción a polvo.
- 2- Mezclar con una resina de ABS en una relación nanotubos de carbono/ABS 0.5:100 a 50:100.

Ninguno de los documentos D01 a D03 se consideran lo suficientemente relevantes como para afectar al novedad y la actividad inventiva de las reivindicaciones 1 a 9 de la solicitud, sino que tan solo reflejan el estado de la técnica del campo al que pertenece la invención. Por ello el objeto de las reivindicaciones 1 a 9 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva según los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley 11/1986, de 20 de marzo de Patentes.