

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 077**

51 Int. Cl.:

C08J 5/04	(2006.01) H01L 41/193	(2006.01)
C08J 5/22	(2006.01) C08L 21/00	(2006.01)
C08K 3/04	(2006.01)	
H01B 1/22	(2006.01)	
H01B 1/24	(2006.01)	
H01L 41/09	(2006.01)	
C09D 5/24	(2006.01)	
C08J 9/00	(2006.01)	
C09D 183/04	(2006.01)	
H01L 41/45	(2013.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.09.2013** **PCT/EP2013/070153**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014** **WO14049102**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2013** **E 13770895 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016** **EP 2900737**

54 Título: **Revestimientos poliméricos mecánicamente invisibles**

30 Prioridad:

28.09.2012 EP 12186519

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

15.12.2016

73 Titular/es:

DANMARKS TEKNISKE UNIVERSITET (100.0%)
Anker Engelunds Vej 101 A
2800 Kgs. Lyngby, DK

72 Inventor/es:

SKOV, ANNE LADEGAARD

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 594 077 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

Revestimientos poliméricos mecánicamente invisibles

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición que comprende partículas encapsuladas en un material polimérico. La invención se refiere en particular a una composición que comprende partículas encapsuladas en elastómeros para uso en polímeros electroactivos (EAP, por sus siglas en inglés) a fin de obtener revestimientos poliméricos mecánicamente invisibles.

Antecedentes de la invención

- 10 Los polímeros electroactivos (EAPs) son polímeros que exhiben un cambio en tamaño o forma cuando son estimulados por un campo eléctrico, o generan energía de manera reversible cuando son excitados. Típicamente, un EAP es capaz de sufrir una deformación importante mientras soporta fuerzas grandes.

El desarrollo de materiales elastoméricos con alta permitividad dieléctrica ha atraído un creciente interés durante los últimos años, debido a su uso en p.ej. polímeros electroactivos dieléctricos (DEAPs).

- 15 Los polímeros electroactivos dieléctricos son materiales en los que se causa una activación por fuerzas electrostáticas sobre una película de DEAPs intercalada entre dos electrodos que presionan los polímeros, tras la aplicación de un campo eléctrico. Cuando se aplica un voltaje eléctrico, se ejerce una presión electrostática sobre la película, reduciendo su grosor y expandiendo su área debido al campo eléctrico aplicado. Son ejemplos de DEAPs los elastómeros dieléctricos. Los polímeros electroactivos dieléctricos se usan p.ej. como los llamados “músculos artificiales”, y en recolección de energía.

- 20 A fin de mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros electroactivos, tales como polímeros electroactivos dieléctricos, una técnica bien conocida para mejorar la resistencia al desgarro de los mismos es añadir cargas. Sin embargo, la adición de partículas de carga conduce a menudo a una dispersión no homogénea y a la consiguiente aglomeración. A fin de obtener una mejor dispersión de las partículas de carga, la encapsulación de partículas en materiales poliméricos es un método bien conocido para la dispersión, en donde la percolación (aglomeración o más bien formación de trayectorias a través del material) de las partículas de carga causaría fallo, o en donde se desee una protección extra de las partículas de carga. Este puede ser el caso en, p.ej., polímeros electroactivos que comprenden partículas de material conductor en donde se desea una permitividad tan alta como sea posible, pero en donde la conductividad debida a la percolación de las partículas conductoras significa que el sistema está en cortocircuito y por consiguiente dañado de manera permanente.

- 30 La dispersión de partículas mediante mezcla mecánica a fin de aumentar la permitividad no permite una dispersión suficientemente homogénea de las partículas en cuestión.

Opris et al., “New Silicone Composites for Dielectric Elastomer Actuator Applications in Competition with Acrylic Foil”, Advanced Functional Materials, 2011, XXI, 3531, describe varios elastómeros de polidimetilsiloxano que contienen partículas de polianilina conductoras.

- 35 Kussmaul et al., “Matrix stiffness dependent electro-mechanical response of dipole grafted silicones”, Smart Materials and Structures, 2012, 21, 064005, describe la modificación de las propiedades dieléctricas y mecánicas de activadores elastómeros dieléctricos en una red de elastómero de silicona que comprende reticulador, cadenas y dipolos moleculares injertados.

- 40 La patente de EE.UU. 4.777.205 describe composiciones de organopolisiloxano conductoras de la electricidad que contienen partículas de mica revestidas con plata, en donde está colocado un material conductor sobre un soporte.

La solicitud de patente de EE.UU. 2012/0128960 A1 describe un montaje de película electrocambiable que tiene una primera y una segunda cara superficial, que comprende al menos un par de electrodos y una matriz polimérica, en donde pueden ser incrustadas en la matriz polimérica partículas estructurantes, y la matriz polimérica o las partículas estructurantes consisten en un polímero electroactivo.

- 45 Para el uso como polímeros electroactivos, tales como polímeros electroactivos dieléctricos, tanto las propiedades aislantes de la electricidad como las propiedades mecánicas del polímero tienen que ser controladas estrechamente, a fin de no destruir las propiedades mecánicas por la adición de partículas.

- 50 Los métodos de la técnica anterior para encapsular partículas dan como resultado típicamente que el polímero pierde resistencia mecánica debido al gran área superficial total de las partículas, y por tanto una resistencia débil del polímero. Por consiguiente, el polímero se romperá a estrés bajo, o puede incluso licuarse.

Objeto de la invención

Es un objeto de las realizaciones de la presente invención proporcionar una composición de un material polimérico

que tiene alta permitividad dieléctrica sin comprometer la resistencia mecánica del mismo.

Compendio de la invención

5 El (los) presente(s) inventor(es) ha(n) encontrado que encapsulando un material de carga en un material polimérico sustancialmente similar al material polimérico de la fase continua circundante, haciendo de este modo a la encapsulación sustancialmente similar químicamente a la fase continua circundante, las propiedades mecánicas de la composición resultante son mejoradas, dado que la encapsulación se hace mecánicamente “invisible”.

10 Así, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición que comprende una fase continua y una fase discontinua incorporada en la misma, en donde la fase continua comprende un primer material polimérico, y en donde la fase discontinua comprende partículas, comprendiendo dichas partículas un material de carga y un revestimiento encapsulante de un segundo material polimérico, en donde las cadenas principales del primer y segundo materiales poliméricos son las mismas.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un método para la preparación de una composición según la presente invención, que comprende las etapas:

- i) preparar partículas que comprenden un material de carga;
- 15 ii) Encapsular dichas partículas, opcionalmente con calentamiento, con un segundo material polimérico para obtener partículas encapsuladas;
- iii) Mezclar las partículas encapsuladas obtenidas en ii), opcionalmente con calentamiento, con un primer material polimérico para obtener una composición que comprende una fase continua y una fase discontinua.

20 En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un uso de la composición según la presente invención como polímero electroactivo.

En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a un uso de la composición según la presente invención para la preparación de espumas de celdas cerradas.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

25 En el presente contexto, el término “elastómero” se refiere a composiciones de materia que tienen una temperatura de transición vítrea, T_g , en la que hay un aumento en el coeficiente de expansión térmica, e incluyen tanto elastómeros poliméricos amorfos como elastómeros termoplásticos (termoplásticos). Un elastómero exhibe una elasticidad que se deriva de la capacidad de las cadenas poliméricas del elastómero de reconfigurarse a sí mismas para distribuir un estrés aplicado.

30 En el presente contexto, la expresión “primer material polimérico” y “segundo material polimérico”, respectivamente, se refiere a un material polimérico, que en cada caso puede consistir en un único polímero o una mezcla de más que una entidad polimérica, que tiene los mismos o diferentes grupos sustituyentes pero que tiene la misma cadena principal.

35 En el presente contexto la expresión “cadena principal” del primer y segundo material polimérico, respectivamente, significa la cadena continua de la molécula polimérica en cuestión.

En el presente contexto, la expresión “las cadenas principales de los primer y segundo materiales poliméricos son las mismas” significa que las cadenas continuas de las moléculas poliméricas en cuestión son de la misma composición química pero pueden variar en longitud.

40 En el presente contexto, la expresión “al menos 80% en moles de los grupos sustituyentes...son idénticos” significa que al menos 80% en moles de los grupos sustituyentes en las cadenas principales de dichos primer y segundo materiales poliméricos, tomados como un todo, son los mismos en el primer y segundo material polimérico. Por tanto, el orden de los sustituyentes individuales puede variar, siempre y cuando la composición global cumpla el criterio anterior.

El término “curado”, en el presente contexto, se refiere al proceso de reticulación de cadenas de polímeros.

45 Realizaciones específicas de la invención

En una realización de la presente invención al menos 80% en moles de los grupos sustituyentes en las cadenas principales de dichos primer y segundo materiales poliméricos son idénticos.

50 En otra realización de la presente invención al menos 85% en moles de los grupos sustituyentes en las cadenas principales de dichos primer y segundo materiales poliméricos son idénticos, preferiblemente al menos 90% en moles, más preferiblemente al menos 95% en moles de los grupos sustituyentes en las cadenas principales de

dichos primer y segundo materiales poliméricos.

Por tanto, encapsulando las partículas en un polímero similar en composición al polímero de la fase continua, la encapsulación tendrá sustancialmente las mismas propiedades que la fase continua, y por tanto se hace mecánicamente "invisible". De esta manera, las partículas encapsuladas están dispersadas en la fase continua a una distancia partícula-partícula de al menos dos veces el grosor de la capa de material encapsulante. Esto permite la encapsulación de p.ej. partículas conductoras sin riesgo de percolación.

Por otra parte, es claro para una persona experta en la técnica que diferencias menores en los grupos sustituyentes en las cadenas principales de dichos primer y segundo materiales poliméricos no comprenderán el objetivo de obtener una encapsulación de partículas mecánicamente invisible, siempre y cuando los cadenas principales de dichos primer y segundo materiales poliméricos sean las mismas.

En una realización de la invención el primer y segundo materiales poliméricos son elastómeros.

En una realización de la invención el primer y segundo materiales poliméricos se seleccionan del grupo que consiste en caucho de silicona, caucho de fluorosilicona, caucho de poli(met)acrilato, caucho de cloropreno, caucho de polibutadieno y caucho de poliuretano.

En una realización de la invención el primer y segundo materiales poliméricos son cauchos de silicona seleccionados del grupo que consiste en polisiloxanos, tales como polialquilsiloxanos, preferiblemente polidimetilsiloxano (PDMS). Los ejemplos de cauchos PDMS incluyen PDMS con funcionalidad vinilo reticulado con agentes de reticulación con funcionalidad hidruro, o PDMS con funcionalidad hidroxilo reticulados en presencia de Sn. Un ejemplo no limitante de un PDMS disponible en el mercado es Elastosil RT625, de Wacker Chemie, Alemania.

En una realización de la invención la fase discontinua comprende al menos 10% en volumen de la composición, preferiblemente al menos 20% en volumen, más preferiblemente al menos 30% en volumen, tal como al menos 40% en volumen de la composición.

En una realización de la invención el material de carga comprende un sólido que comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en un material conductor de la electricidad, una sustancia magnética y una sustancia trazadora.

En una realización de la invención el material de carga es un polímero conjugado, tal como polianilina y polipiridina, o hilos y fibras conductoras de la electricidad tales como algodón, poliéster o poliamida revestidos de metal, tal como algodón, poliéster o poliamida revestidos de carbono.

En una realización de la invención el material de carga es una sustancia magnética tal como nanopartículas de ferroceno, ferrita de cobalto o magnetita.

En una realización de la invención el material de carga es un trazador biológico, tal como cobre, titanio, oro o plata, o un trazador luminiscente tal como una etiqueta fluorescente. Un ejemplo no limitante de una etiqueta fluorescente comprende etiquetas fluorescentes a base de cumarina tales como 4-metil-7-(prop-2-en-1-iloxi)-2H-cromen-2-ona y 3-(4-hidroxifenil)-7-(prop-2-en-1-iloxi)-4H-cromen-4-ona.

En una realización de la invención el sólido comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en grafito, incluyendo grafito expandido, negro de humo, polímeros conjugados tales como polianilina, polipiridina y polvo de Ag, preferiblemente grafito expandido. El grafito expandido se emplea ventajosamente como material de carga, dado que es abundante en la naturaleza, tiene alta conductividad y es de bajo coste.

En una realización de la invención el material de carga comprende un líquido seleccionado del grupo que consiste en agua, una solución salina, un líquido iónico y una red iónica. Son ejemplos no limitantes de una red iónica los polietilenglicoles telequéricos, tales como polietilenglicoles telequéricos de ácidos carboxílicos, opcionalmente protonados con aminas.

En una realización de la invención el material de carga comprende un líquido iónico. Ejemplos no limitantes del mismo incluyen sales de imidazolio y sales de piridinio.

En una realización de la invención el material de carga comprende uno o más gases. Ejemplos no limitantes de un gas para uso como carga según la presente invención son CO₂, aire, retardantes de llama tales como haluros orgánicos o mezclas de los mismos.

En una realización de la invención el material de carga es una combinación de uno o más sólidos, líquidos y/o gases.

En una realización de la invención la composición tiene una permitividad dieléctrica a 1 Hz de al menos 3, preferiblemente al menos 3,5, tal como al menos 4,5.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de esferas de silicona que contienen grafito conductor como material de carga

5 Se usó Elastosil RT625, de Wacker Chemie, que es un caucho de silicona de vulcanización a temperatura ambiente de dos componentes (A+B), como matriz para partículas de grafito conductoras.

Se mezclaron 0,5 g de partículas de grafito expandido suministradas como TIMREX® BNB90 obtenidas en Timcal con 5 g de premezcla A de Elastosil RT625. La mezcla se realizó en un Speed Mixer™ en una DAC (Centrífuga Asimétrica Dual) 150 FVZ-K, que funciona en el intervalo de 500-3500 rpm. Posteriormente la mezcla se trató con ultrasonidos durante 5 minutos. Esto dio como resultado lo que se denotó como Elastosil A'.

10 Después se mezcló Elastosil A'+B en la relación prescrita de 9:1 en peso después de tener en cuenta la densidad cambiada de la mezcla, lo que significa que se mezcló en una relación de 9:1,1.

La mezcla se transfirió gota a gota a una disolución acuosa de tensioactivo, 1% de PVA+1% de SDS, a temperatura ambiente con un agitador magnético que funcionó a 1.000 rpm. La velocidad se mantuvo durante dos minutos y después se redujo a 200 rpm, después de lo cual la disolución se calentó hasta 50 grados para facilitar el curado. La mezcla se dejó durante una noche para formar partículas reticuladas de material de carga que comprendían grafito expandido.

Se preparó una nueva mezcla de Elastosil (A:B = 9:1) y se añadió gota a gota a la disolución acuosa anterior (a 1.000 rpm durante 2 minutos) y después se redujo a 200 rpm, después de lo cual la disolución se calentó hasta 50 grados para facilitar el curado. La mezcla se dejó durante una noche.

20 Las partículas obtenidas consistieron principalmente en partículas revestidas (grises claras) con una cantidad muy pequeña de partículas transparentes, indicando que el segundo procedimiento causó un revestimiento encapsulante transparente de las partículas grises oscuras de Elastosil A'.

Se transfirieron 1,8 g de las partículas encapsuladas obtenidas a 4 g de una mezcla de Elastosil RT625 A:B 1:10 y se mezclaron en un Speed Mixer. La mezcla resultante se revistió sobre una cubierta desprendible y la película se curó en la estufa a 80°C durante 2 horas.

Ejemplo 2

Preparación de esferas de silicona que contienen agua salina como material de carga (doble emulsión O/W (aceite/agua))

30 Se preparó un baño de silicona a partir de Elastosil RT625 (Wacker Chemie) disuelto en aceite de silicona (os20 de Dow Corning). La relación de mezcla de componentes A y B de Elastosil RT625 y aceite fue A:B:aceite=1,2:9:5, y la masa total fue 20 g. La mezcla se agitó a 2.000 rpm a temperatura ambiente y se añadieron gota a gota 10 g de agua salina (NaCl al 1%). Cuando las gotas se hubieron añadido, la mezcla se agitó durante 30 segundos antes de ser transferida gota a gota a un baño de tensioactivo (250 ml) que consistía en agua con 1% de SDS y 1% de PVA. La mezcla se agitó a 2.000 rpm, y la velocidad se redujo a 200 rpm cuando se hubieron añadido las gotas. Después la mezcla se calentó hasta 50°C y las partículas se dejaron reaccionar durante 5 horas antes de filtrar.

Las esferas de corteza de silicona y núcleo de agua (WS) se filtraron y se lavaron con agua.

Se transfirieron 2 g de WS a 4 g de una mezcla de Elastosil RT625 A:B 1:10 y se mezclaron en un Speed Mixer. La mezcla resultante se revistió sobre una cubierta desprendible y la película se curó en la estufa a 80°C durante 2 horas.

40 Lista de referencias

Opris et al., "New Silicone Composites for Dielectric Elastomer Actuator Applications in Competition with Acrylic Foil", Advanced Functional Materials, 2011, XXI, 3531

Kussmaul et al., "Matrix stiffness dependent electro-mechanical response of dipole grafted silicones", Smart Materials and Structures, 2012, 21, 064005

45 US 4.777.205

US 2012/0128960 A1

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende una fase continua y una fase discontinua incorporada en la misma, en donde la fase continua comprende un primer material polimérico y en donde la fase discontinua comprende partículas, comprendiendo dichas partículas un material de carga y un revestimiento encapsulante de un segundo material polimérico, en donde las cadenas principales del primer y segundo materiales poliméricos son las mismas.
2. La composición según la reivindicación 1, en donde al menos 80% en moles de los grupos sustituyentes en las cadenas principales de dichos primer y segundo materiales poliméricos son idénticos.
3. La composición según la reivindicación 1 o 2, en donde al menos 85% en moles de los grupos sustituyentes en las cadenas principales de dichos primer y segundo materiales poliméricos son idénticos, preferiblemente al menos 90% en moles, más preferiblemente 95% en moles de los grupos sustituyentes en las cadenas principales de dichos primer y segundo materiales poliméricos.
4. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el primer y segundo materiales poliméricos son elastómeros.
5. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el primer y segundo materiales poliméricos se seleccionan del grupo que consiste en caucho de silicona, caucho de fluorosilicona, caucho de poli(met)acrilato, caucho de cloropreno, caucho de polibutadieno y caucho de poliuretano.
6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el primer y segundo materiales poliméricos son cauchos de silicona seleccionados del grupo que consiste en polisiloxanos, tales como polialquilsiloxanos, preferiblemente poldimetilsiloxano (PDMS).
7. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la fase discontinua comprende al menos 10% en volumen de la composición, preferiblemente al menos 20% en volumen, más preferiblemente al menos 30% en volumen, tal como al menos 40% en volumen de la composición.
8. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material de carga comprende un sólido que comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en un material conductor de la electricidad, una sustancia magnética y una sustancia trazadora.
9. La composición según la reivindicación 8, en donde el sólido comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en grafito, incluyendo grafito expandido, negro de humo, polímeros conjugados tales como polianilina, polipiridina y polvo de Ag, preferiblemente grafito expandido.
10. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el material de carga comprende un líquido seleccionado del grupo que consiste en agua, una solución salina, un líquido iónico y una red iónica.
11. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el material de carga comprende uno o más gases.
12. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene una permitividad dieléctrica a 1 Hz de al menos 3, preferiblemente al menos 3,5, tal como al menos 4,5.
13. Un método para la preparación de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende las etapas:
 - i) preparar partículas que comprenden un material de carga;
 - ii) Encapsular dichas partículas, opcionalmente con calentamiento, con un segundo material polimérico para obtener partículas encapsuladas;
 - iii) Mezclar las partículas encapsuladas obtenidas en ii), opcionalmente con calentamiento, con un primer material polimérico para obtener una composición que comprende una fase continua y una fase discontinua.
14. Un uso de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12 como polímero electroactivo.
15. Un uso de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12 para la preparación de espumas de celdas cerradas.