

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 671**

21 Número de solicitud: 201730309

51 Int. Cl.:

C10M 105/56 (2006.01)

C10M 113/02 (2006.01)

C10M 125/02 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

09.03.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

21.04.2017

Fecha de concesión:

27.09.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

04.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AVILÉS GONZÁLEZ, María Dolores;
BERMÚDEZ OLIVARES, María Dolores;
CARRIÓN VILCHES, Francisco José;
ESPINOSA RODRÍGUEZ, Tulia y
PAMIES PORRAS, Ramón Francisco**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

54 Título: **Dispersión de grafeno en un líquido iónico cuya viscosidad aumenta con la temperatura.**

57 Resumen:

Dispersión de grafeno en un líquido iónico cuya viscosidad aumenta con la temperatura.

La presente invención se refiere a una dispersión que comprende el líquido iónico dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio y partículas de grafeno sin modificar dispersas en dicho líquido iónico. La dispersión de las partículas de grafeno sin modificar en el líquido iónico da lugar a un fluido libre de elementos tóxicos y cuya viscosidad aumenta con la temperatura bajo la acción de un gradiente de cizalla elevado. La adición de grafeno disminuye la fricción entre superficies, de forma preferida en contactos metal/cerámico o metal/metal.

ES 2 609 671 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP 11/1986.

DESCRIPCIÓN

Dispersión de grafeno en un líquido iónico cuya viscosidad aumenta con la temperatura

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones lubricantes. En particular contempla composiciones que comprenden dispersiones de grafeno en líquidos iónicos cuya viscosidad aumenta con el incremento de temperatura. De forma específica, se refiere a composiciones lubricantes compuestas de nanopartículas de grafeno dispersas en dicianamida de 1-etil-3-
10 metilimidazolio, y sus aplicaciones.

Antecedentes de la invención

15 Un lubricante es un fluido que reduce la interacción entre dos superficies sometidas a deslizamiento. Algunas de las aplicaciones en las que es necesario tener un buen comportamiento lubricante a elevadas temperaturas son la extracción de petróleo (US20120015852 A1) y en lubricación en general de metales como catenarias (US3213024 A) y aceros de herramientas (US4052323 A).

20 Existe una gran variedad de aditivos para lubricantes. En los últimos años el grafeno ha atraído la atención de la comunidad científico-técnica debido a sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas (*Stankovich, S. et al. "Graphene based composite materials". Nature 442, 282-286 (2006); Berman, D. et al. "Graphene: a new emerging lubricant". Mater. Today 17, 31-42 (2014)*). Su uso como aditivo en lubricación ya ha sido descrito con anterioridad (CN104593130A y US2014113844A1). Su adición a mezclas con líquidos iónicos ha provocado nuevos usos en las tecnologías energéticas (US20110080689A1) y también de lubricación (US20110046027A1 y US2016160148A1), incluso utilizando sales de imidazolio (CN102533406A y CN104927971A).

30 Existen, no obstante, muy pocos precedentes del empleo de grafeno en la reducción de fricción y desgaste (*Berman, D. et al. (2014); Penkov, O. et al. "Tribology of graphene: a review. Int. J. Precis Eng. Manuf. 15, 577-585 (2014)*). En Choudhary et al ("*Dispersion of*

alkylated graphene in organic solvents and its potential for lubrication application". *J. mater. Chem. 22, 21032-21039 (2012)*) se emplea hexadecano que contiene grafeno químicamente modificado como agente lubricante en superficies de acero. En Saurín N. et al. ("*Effect of graphen and ionic liquid additives on the tribological performance of epoxy resin*" *Tribol Lett (2014) 56:133-142*) se lleva a cabo un estudio de la propiedades tribológicas de nanocomposiciones de grafeno-epoxi-resina o grafeno modificado-líquido iónico epoxi-resina.

En ciertas aplicaciones industriales, como la extracción de petróleo y la lubricación, la viscosidad del fluido que se emplea es de vital importancia, así como su comportamiento frente a la temperatura. Si un fluido está siendo sometido a un flujo de cizalla, el comportamiento de aclaramiento de cizalla, o *shear thinning*, supone una disminución de la viscosidad (US6599353B2), aunque en algunos casos puede producirse un espesamiento de cizalla, o *shear thickening* (US4503170 y US4442241). El comportamiento general de un fluido ante la temperatura es disminuir su viscosidad y las excepciones son muy raras (*Gokul C. Kalur et al. "Viscosity increase with temperature in cationic surfactant solutions due to the growth of wormlike micelles" Langmuir, 2005, 21, pp. 10998-11004*). Así, en algunos sistemas de lubricación, como motores, el incremento de la temperatura provoca una disminución de la viscosidad que reduce la capacidad del agente de lubricación.

Se ha visto que, utilizando una concentración de grafeno modificado superior al 2% en peso, con una base de aceite mineral (MX2013010175A1), la viscosidad puede verse incrementada con la temperatura, pero en un rango muy limitado, próximo a la temperatura ambiente, entre 25 y 35 °C. Sin embargo, este comportamiento no ha sido descrito cuando la base del lubricante es un líquido iónico, ni con grafeno sin modificar.

Así, en base a los problemas y necesidades surgidos en el estado de la técnica, los autores de la presente invención han desarrollado una nueva composición lubricante con un novedoso comportamiento frente a la temperatura, basada en una dispersión de grafeno, sin modificar, en un líquido iónico, en particular dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio [EMIM][DCA]. La viscosidad de esta composición aumenta al incrementarse la temperatura, cuando se encuentra bajo la acción de un flujo de cizalla intenso. Esta nueva composición tiene importantes aplicaciones como agente lubricante ya que se ha observado una

disminución del coeficiente de fricción al aumentar la temperatura para contactos metal/cerámico o metal/metal.

5 De forma sorprendente, los autores de la invención han comprobado que el incremento de viscosidad de la nueva dispersión se mantiene al menos hasta 150 °C, temperatura que se alcanza en los lubricantes de motor. De esta manera, se da respuesta a un problema del funcionamiento de los lubricantes comerciales, puesto ya de manifiesto, por ejemplo, en las patentes US2978793A y US5922654A.

10 Por otra parte, existe una necesidad de reducir la toxicidad de los lubricantes para maquinaria, tal y como se comenta en las patentes americanas US6090761A y US4043924A. También existen mecanismos de corrosión acelerados por la presencia de ciertos elementos, como haluros, boro, fósforo o azufre en la composición del lubricante (US4427560A). A este respecto, las sales de imidazolio han sido ampliamente utilizadas
15 como lubricantes en el estado de la técnica. Los aniones de estas sales más típicos y ampliamente usados tienen B, P o S. En este sentido, la base de la composición lubricante desarrollada por los autores de la presente invención es el líquido iónico [EMIM][DCA] que está libre de elementos potencialmente corrosivos o contaminantes, ya que sólo contiene en su composición carbono, hidrógeno y nitrógeno, a diferencia de las combinaciones grafeno-
20 líquido iónico anteriormente descritas en el estado de la técnica.

Finalmente, el grafeno es un producto muy caro. En la patente MX2013010175A1, como se ha comentado anteriormente, composiciones que emplean como base un aceite mineral, con una cantidad de grafeno de entre el 2 y el 3 %, parece que presentan un
25 comportamiento reopéctico. Sin embargo, en la presente invención, el incremento de la viscosidad con el aumento de la temperatura se produce a concentraciones de grafeno incluso menores al 2%, con el consiguiente ahorro económico.

Breve descripción de las figuras

30

Figura 1. Gráfica que muestra la relación entre el incremento de la viscosidad de la composición lubricante de la invención y el aumento de la temperatura a un gradiente de cizalla constante de 50 s⁻¹.

Figura 2. Gráfica que representa los coeficientes de fricción (μ) obtenidos para la dispersión de [EMIM][DCA] y grafeno al 1% (en negro) y [EMIM][DCA] (en gris), como lubricante en el contacto metal/cerámico, durante el desplazamiento del punzón de zafiro sobre la superficie de acero (distancia en metros (m)).

5

Descripción detallada de la invención

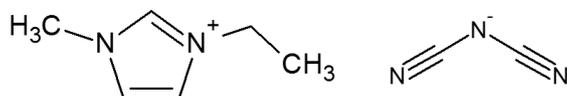
En base a las necesidades del estado de la técnica, en relación, por una parte, con la reducción de las propiedades de lubricación de las composiciones lubricantes actualmente disponibles frente al aumento de la temperatura en ciertas aplicaciones, y, por otra, con los problemas de toxicidad derivados de dichas composiciones, los autores de la presente invención han desarrollado una nueva composición lubricante alternativa a las actualmente disponibles.

La composición de la invención presenta un novedoso comportamiento frente a la temperatura y está libre de elementos tóxicos.

En una realización principal de la invención se contempla una composición lubricante que comprende a) un líquido iónico y b) partículas de grafeno sin modificar dispersas en dicho líquido iónico, donde el líquido iónico empleado es dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio [EMIM][DCA] (de aquí en adelante, composición de la invención).

El líquido iónico, [EMIM][DCA], está libre de elementos potencialmente corrosivos o contaminantes, ya que sólo contiene en su composición carbono, hidrógeno y nitrógeno (I).

25



(I)

El líquido iónico puede encontrarse en estado puro, o mezclado con otros disolventes no contaminantes como el agua.

30

Algunos ejemplos de grafeno empleado en la composición de la invención son los obtenidos mediante los métodos descritos en las patentes americanas US20080206124A1, US20110070146A1 y US20100323164A1.

5 En realizaciones preferidas de la composición de la invención, las partículas de grafeno sin modificar presentan de 1 a 10 capas, un espesor inferior a 10 nm, preferiblemente de 0,6 a 3,8 nm, una superficie específica de 500 a 1000 m²/g y una pureza superior al 99%.

10 El empleo de grafeno sin modificar permite aumentar la pureza del mismo, ya que ciertas impurezas presentes en partículas de grafeno modificadas (por ejemplo, partículas de óxido de grafeno) pueden dar lugar a reacciones adversas, perjudiciales para las aplicaciones lubricantes de la composición de la invención.

15 Las concentraciones de grafeno en la composición de la invención pueden ser variables, desde el 0,5% en peso. En realizaciones particulares de la invención, las características de la composición de la invención permiten que las partículas de grafeno estén presentes en un porcentaje inferior al 2% del peso total de la composición, preferiblemente en un porcentaje comprendido entre ≥ 0.5 y $< 2\%$ del peso total de la composición.

20 La composición de la invención está libre de elementos químicos corrosivos o contaminantes, como haluros, boro, fósforo y azufre, ya que los elementos que forman parte de la composición son exclusivamente carbono, hidrógeno y nitrógeno. Por esta razón, la composición de la invención no representa ningún peligro para la salud ni para el medio ambiente.

25 La dispersión de las partículas de grafeno sin modificar en el líquido iónico da lugar a un fluido cuya viscosidad aumenta con la temperatura bajo la acción de un gradiente de cizalla elevado y que disminuye la fricción entre superficies, de forma preferida en contactos metal/cerámico o metal/metal.

30 En particular, los valores de viscosidad dinámica que presenta la composición de la invención, a una velocidad de cizalla de 50 s⁻¹, están comprendidos entre 0,11 Pa·s a 25 °C y 0,21 Pa·s a 150 °C.

La obtención de la composición de la invención se puede llevar a cabo por métodos convencionales conocidos por el experto en la materia para la dispersión de nanofases de carbono en líquidos iónicos, más en particular de nanopartículas de grafeno (p.ej. *Meltem T. et al "Carbon nanomaterial ionic liquid hybrids" (2012) Carbon 50 (4) 4303-4334*). En realizaciones particulares, las nanopartículas de grafeno se dispersan en el líquido iónico mediante molienda manual y posteriormente la dispersión obtenida se somete a un proceso de sonicación, mediante la aplicación de ultrasonidos.

Las nanopartículas de grafeno forman así dispersiones estables y uniformes en el líquido iónico, alcanzando unas propiedades tribológicas adecuadas para los fines lubricantes de la invención.

En otro aspecto principal de la invención se contempla el uso de la composición de la invención como agente lubricante, preferiblemente en contactos entre superficies metálicas y cerámicas (contactos metal/cerámicos), como en el caso de herramientas de corte para mecanizado de aceros o en la extracción de petróleo o de engranajes de esta naturaleza, o metal/metal, como en el caso de aplicaciones en motores. El empleo de nanopartículas de grafeno dispersas en [EMIM][DCA] permite disminuir el coeficiente de fricción en este tipo de superficies de contacto y aumentar su viscosidad, al ser sometidas a un flujo de cizalla.

Las interacciones intermoleculares en el líquido iónico se debilitan por el aumento de la temperatura, facilitando así la interacción con el grafeno. Esto produce una reorganización molecular y la formación de un gel cuya viscosidad es mucho mayor, llegando a duplicarse su valor desde los 25 °C a los 150 °C (ver figura 1). Como consecuencia, las propiedades tribológicas, como el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste, mejoran con la adición de grafeno.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se empleó una composición compuesta por grafeno de 1 a 10 capas y dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIM][DCA]), sintetizada según la referencia de Yukihiro Yoshida et al "1-

Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids Containing Cyano Groups: Synthesis, Characterization, and Crystal Structure” Inorganic Chemistry, 2004, 43 (4), pp. 1458-1462.

5 Para la obtención de esta composición se añadieron partículas de grafeno al líquido iónico formando una dispersión estable. Para dispersar correctamente el grafeno en el líquido iónico, se realizó una molienda mecánica manual en un mortero de ágata durante diez minutos y se dispersó posteriormente bajo sonicación durante media hora. La dispersión resultante presentaba color negro y una alta viscosidad.

10 La composición obtenida se sometió a un gradiente de cizalla de 50 s^{-1} en un reómetro rotacional AR-G2 de TA instruments (New Castle, Delaware, USA) en un rango de temperaturas de 25 a 150 °C, observándose un aumento de la viscosidad al aumentar la temperatura, tal y como se presenta en la figura 1.

15 Ejemplo 2

En la **figura 2** se comparan los coeficientes de fricción obtenidos para [EMIM][DCA] y para una dispersión de 1% en peso de grafeno en [EMIM][DCA], aplicado sobre un contacto metal/cerámico. En el contacto metal/cerámico empleado el metal era acero inoxidable 316L y el material cerámico un punzón de zafiro, con una carga aplicada de 1N y una velocidad de giro de 10 cm/s. Se pudo observar que, empleando la dispersión de 1% en peso de grafeno en [EMIM][DCA] para este contacto metal/cerámico, el coeficiente de fricción se redujo hasta en más de un 30%.

25

30

REIVINDICACIONES

1. Composición lubricante que comprende:
- 5 a. un líquido iónico y
 b. partículas de grafeno sin modificar dispersas en dicho líquido iónico,
- caracterizada porque el líquido iónico es dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio, y
 porque la viscosidad de dicha composición se incrementa con el aumento de la
10 temperatura.
2. Composición lubricante según la reivindicación 1 donde los valores de viscosidad, a
 una velocidad de cizalla de 50 s^{-1} , están comprendidos entre $0,11 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y
 $0,21 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a $150 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 15
3. Composición lubricante según la reivindicación 1 donde las partículas de grafeno sin
 modificar presentan de 1 a 10 capas y una pureza superior al 99%.
4. Composición lubricante, según la reivindicación 1, caracterizada porque las
20 partículas de grafeno sin modificar están presentes en un porcentaje inferior al 2%
 del peso total de la composición.
5. Composición lubricante, según la reivindicación 4, donde el grafeno se encuentra en
 un porcentaje ≥ 0.5 y $< 2\%$ del peso total de la composición.
- 25
6. Uso de la composición de las reivindicaciones 1-5 como agente lubricante.
7. Uso, según la reivindicación 6, en contactos metal/cerámicos.
- 30
8. Uso, según la reivindicación 6, en contactos metal/metal.

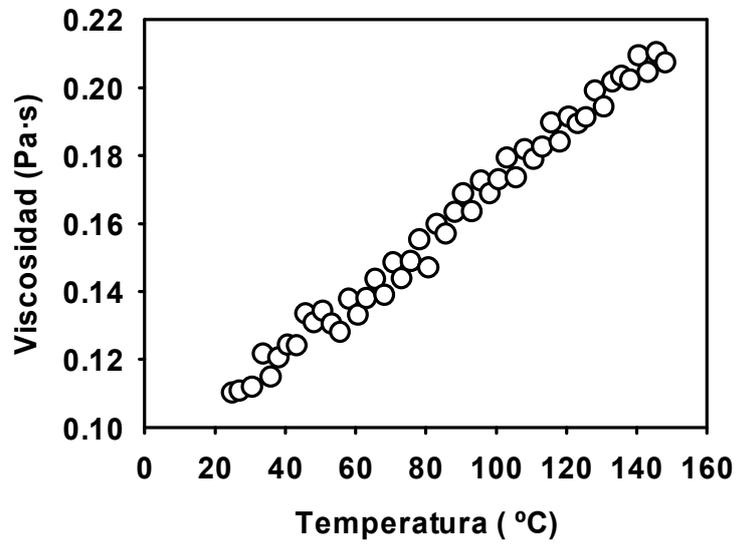


FIGURA 1

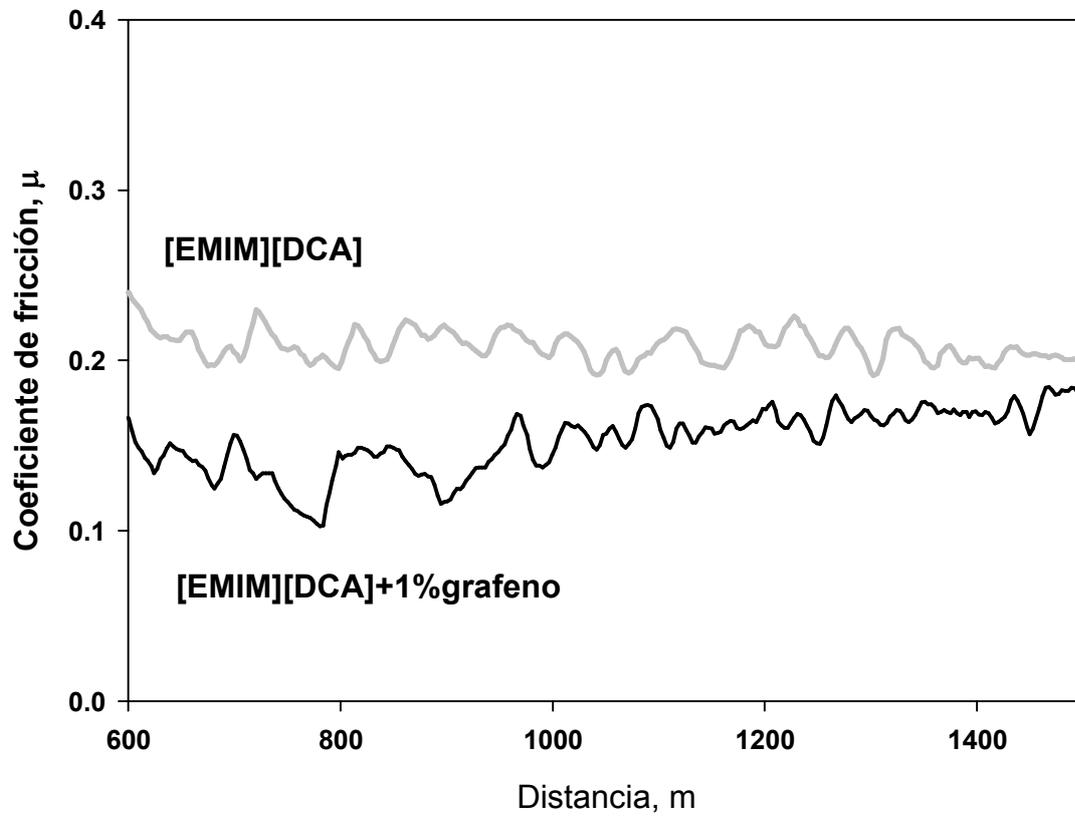


FIGURA 2



②① N.º solicitud: 201730309

②② Fecha de presentación de la solicitud: 09.03.2017

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	FENG, G. et al. Molecular simulation study of dynamical properties of room temperature ionic liquids with carbon pieces. Science China Chemistry, 2016, Vol. 59, Páginas 594-600. Ver Resumen; Introducción; Metodología; Esquema 1; Tabla 1.	1-8
A	McCRARY, P.D. et al. Graphene and graphene oxide can "lubricate" ionic liquids based on specific surface interactions leading to improved low-temperature hypersonic performance. Angewandte Chemie International Ed. Engl. 2012, Vol. 51, Páginas 9784-9787. Ver página 9785, columna 2; Figura 2.	1-8
A	CN 102533406 A (LANZHOU CHEM PHYS INST) 04/07/2012, (Resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido) Thomson Publications, LTD. [Recuperado el 03/04/2017] DW 201259, 201438, N° de acceso 2012-L20923	1-8
A	KR 20160139213 A (UNIV SEOUL NAT R & DB FOUND) 07/12/2016, (Resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido) Thomson Publications, LTD. [Recuperado el 03/04/2017] DW 201704, N° de acceso 2016-79881.	1-8
A	KHARE, V. et al. Graphene-ionic liquid based hybrid nanomaterials as novel lubricant for low friction and wear. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, Vol. 5, Páginas 4063-4075. Ver resumen.	1-8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
07.04.2017

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C10M105/56 (2006.01)

C10M113/02 (2006.01)

C10M125/02 (2006.01)

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

C09D, C10M

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

INVENES, EPODOC, WPI, DB-TXT, NPL, XPESP, BIOSIS, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 07.04.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 4,5	SI
	Reivindicaciones 1-3, 6-8	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-8	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	FENG, G. et al. Molecular simulation study of dynamical properties of room temperature ionic liquids with carbon pieces. Science China Chemistry , 2016, Vol.59, Nº 5, Páginas 594-600.	2016
D02	McCRARY, P.D. et al. graphene and graphene oxide can "lubricate" ionic liquids based on specific surface interactions leading to improved low-temperature hypergolic performance. Angewandte Chemie International Ed. Engl. 2012, Vol. 51, Páginas 9784-9787.	04.07.2012

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

La solicitud se refiere a una composición lubricante que comprende grafeno y el líquido iónico diacianamida de 1-etil-3-metilimidazolio.

El documento D01 recoge un estudio de las propiedades dinámicas de mezclas de grafeno con el líquido iónico diacianamida de 1-etil-3-metilimidazolio. El grafeno dispersado en el líquido iónico consiste en piezas monocapa de 30 ó 180 átomos o piezas de tres capas (Resumen; Introducción; Metodología; Esquema 1; Tabla 1.).

Dado que dicho documento recoge igualmente que composiciones de líquidos iónicos con grafeno se utilizan como lubricantes, se considera que las mezclas en concreto del líquido iónico diacianamida de 1-etil-3-metilimidazolio y grafeno recogidas en dicho documento serían igualmente aptas como lubricantes. Señalar igualmente que los valores de las características físicas de una composición derivan directamente de los ingredientes de la composición.

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 1-3 y 6-8 se encuentra recogido o deriva directamente de lo recogido en el documento D01, careciendo por tanto de novedad (Art. 6.1 LP 11/1986).

En relación a la reivindicaciones dependientes 4 y 5, referentes a la concentración de grafeno inferior al 2% en la composición, dado que es conocido en el estado de la técnica la utilización de concentraciones bajas de grafeno en líquidos iónicos en la preparación de lubricantes (ver por ejemplo documento D02 que recoge composiciones lubricantes cuya viscosidad se reduce al bajar la temperatura en las que se incorpora grafeno al 0,03% en el líquido iónico diacianamida de 1-butil-3-metilimidazolio) y dada la ausencia de un efecto inesperado asociado a la utilización de dicho porcentaje de grafeno en la composición, se considera que los márgenes de porcentajes definidos en la solicitud son meras alternativas que no conllevan un esfuerzo inventivo.

Por lo tanto, la invención tal y como se define en la reivindicaciones 4 y 5 de la solicitud carece de actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986).

En conclusión, se considera que las reivindicaciones 1-8 no satisfacen los requisitos de patentabilidad establecidos en el art. 4.1 LP 11/1986.