

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 723 728**

21 Número de solicitud: 201830167

51 Int. Cl.:

**C09J 175/08** (2006.01)

**C01B 32/182** (2007.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**23.02.2018**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**30.08.2019**

71 Solicitantes:

**UNIVERSITAT D'ALACANT / UNIVERSIDAD DE  
ALICANTE (100.0%)  
CARRETERA SAN VICENTE DEL RASPEIG, S/N  
03690 SAN VICENTE DEL RASPEIG (Alicante) ES**

72 Inventor/es:

**COLOMA ESTEBAN, Olga y  
MARTÍN MARTÍNEZ, José Miguel**

54 Título: **ADHESIVOS DE POLIURETANO MEJORADOS MEDIANTE LA ADICIÓN DE MATERIALES DE CARBONO GRAFÉNICOS**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un adhesivo de poliuretano que comprende un material de carbono grafénico sin funcionalizar en un porcentaje inferior al 0.10% en peso, al procedimiento de obtención del mismo y a un procedimiento para mejorar la adhesividad o la adhesividad y la tenacidad de forma simultánea de un adhesivo de poliuretano mediante la adición de un material de carbono grafénico sin funcionalizar en un porcentaje inferior al 0.10% en peso.

ES 2 723 728 A1

DESCRIPCIÓN

**ADHESIVOS DE POLIURETANO MEJORADOS MEDIANTE LA  
ADICIÓN DE MATERIALES DE CARBONO GRAFENICOS**

**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se encuadra en el campo general de los adhesivos y en particular, se refiere a adhesivos de poliuretano que comprenden menos de un 0.10 % en peso de materiales de carbono grafénicos sin funcionalizar.

**Estado de la técnica**

- 10 Los poliuretanos se preparan generalmente mediante reacción de un polioliol, un diisocianato y un extendedor de cadena (un diol o una diamina). En el caso de la preparación de los poliuretanos en base acuosa es necesario adicionar también un emulsionante interno y un agente neutralizante.

- La necesidad de reducir los compuestos orgánicos volátiles (COVs) ha conllevado el desarrollo de dispersiones de poliuretano en base acuosa (DPUs) y de poliuretanos 100 % sólidos para su uso como recubrimientos y adhesivos, como alternativa a los recubrimientos y adhesivos basados en disolventes orgánicos. Los recubrimientos y adhesivos obtenidos a partir de dispersiones acuosas y de poliuretanos 100 % sólidos presentan propiedades térmicas y mecánicas moderadas. Una manera de incrementar estas propiedades consiste en incorporar materiales inorgánicos o cargas, particularmente sílices o nanoarcillas. Habitualmente se requiere adicionar cantidades de cargas entre el 5 y 20 % en peso, lo que conlleva un aumento sustancial de la viscosidad de las dispersiones acuosas y de los poliuretanos 100 % sólidos, generan sedimentaciones de las partículas inorgánicas con el tiempo, y producen películas solidas excesivamente rígidas y frágiles.

- 25 Anteriormente, se ha propuesto la adición de fibras de carbono [I. S. Gunes, G. A. Jimenez, S. C. Jana. "Carbonaceous fillers for shape memory actuation of polyurethane composites by resistive heating". *Carbon*, 47(4), 981–997 (2009)], nanotubos de carbono [C. Guo, L. Zhou, J. Lv. "Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites". *Polym. Polym. Compos.*, 21(7), 449–456 (2013)]; [B. J. P. Adohi, A. Mdarhri, C. Prunier, B. Haidar, C. Brosseau. "A comparison between physical properties of carbon black-polymer and carbon

nanotubes-polymer composites". *J. Appl. Phys.*, 108(7), 1–11 (2010)]; [A. Das, K. W. Stöckelhuber, R. Jurk, M. Saphiannikova, J. Fritzsche, H. Lorenz, M. Klüppel, G. Heinrich. "Modified and unmodified multiwalled carbon nanotubes in high performance solution-styrene-butadiene and butadiene rubber blends". *Compos. Sci. Technol.*, 47(2), 21–25 (2008)]; [U. Szeluga, B. Kumanek, B. Trzebicka. "Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review " *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 73, 204–231 (2015)], carbón activado [ T. Travinskaya, A. Perekhrest, Y. Savelyev, N. Kanellopoulos, K. Papadopoulos, K. Agiamarnioti. "Simulation of polyurethane/activated carbon surface interactions". *Appl. Surf. Sci.*, 256(13), 4391–4396 (2010)] y negro de carbón [J. C. Huang. "Carbon black filled conducting polymers and polymer blends". *Adv. Polym. Technol.*, 21(4), 299–313 (2002)]; [F. Li, L. Qi, J. Yang, M. Xu, X. Luo, D. Ma. "Polyurethane/conducting carbon black composites: Structure, electric conductivity, strain recovery behavior, and their relationships". *J. Appl. Polym. Sci.*, 75(1), 68–77 (2000)]; [M. L. Homer, J. R. Lim, K. Manatt, A. Kisor, A. M. Manfreda, L. Lara, A. D. Jewell, S.-P. S. Yen, H. Zhou, A. V. Shevade, M. A. Ryan. "Temperature effects on polymer-carbon composite sensors: Evaluating the role of polymer molecular weight and carbon loading". *Proc. IEEE Sensors 2003 (IEEE Cat. No.03CH37498)*, 2, 0–4 (2003)]; [P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, R. Mülhaupt. "Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide". *Macromol. Rapid Commun.*, 30, 316–327 (2009)], a diferentes polímeros para mejorar sus propiedades térmicas y mecánicas. Asimismo, en los últimos años el grafeno y los materiales grafénicos se han incorporado para mejorar la resistencia térmica, aumentar las propiedades mecánicas y modificar la conductividad eléctrica y térmica de diversos polímeros [J. Y. Xu, J. Liu, S. Araby, Q. Meng, M. Sharma, G. Madras, S. Bose. "Chemical modifications of graphene and their influence on properties of polyurethane composites. A review". *Phys. Scr.*, 91, 1–16 (2016)].

A. Bianco *et al.* definen los materiales de carbono grafénicos (*graphenic carbon materials*) como materiales carbonosos sólidos en forma de láminas o conjuntos de láminas con estructura hexagonal de átomos de carbono elemental unidos mediante hibridación  $sp^2$ . Estos materiales incluyen a los materiales de carbono con estructura 2D o bidimensionales (una de las tres dimensiones es nanométrica) tales como grafeno y nanoláminas de grafeno, y a sus formas químicamente modificadas (óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (r-GO)), así como a los materiales de carbono con estructura 3D tal como el grafito y las fibras de carbono (constituidas por láminas de grafeno apiladas) [A. Bianco, H. M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R. H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthieux, C. R. Park, J.

M. D. Tascon, J. Zhang. "All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials". *Carbon*, 65, 1–6 (2013)].

Centrándose en adhesivos, se ha propuesto anteriormente la adición de nanocargas de materiales carbonosos, principalmente negros de carbono (NC), para mejorar las propiedades de adhesivos de poliuretano termoplástico en base disolvente orgánico [O. Menes, M. Cano, A. Benedito, E. Giménez, P. Castell, W. K. Maser, A. M. Benito. "The effect of ultra-thin graphite on the morphology and physical properties of thermoplastic polyurethane elastomer composites". *Compos. Sci. Technol.*, 72(13), 1595–1601 (2012)]; [S. Gaidukovs, V. Kampars, J. Bitenieks, I. Bochkov, G. Gaidukova, U. Cabulis. "Thermo-mechanical properties of polyurethane modified with graphite oxide and carbon nanotube particles". *Integrated Ferroelectrics*, 173(1), 1-11 (2016)]; [P. Pokharel, D. S. Lee. "High performance polyurethane nanocomposite films prepared from a masterbatch of graphene oxide in polyether polyol". *Chem. Eng. J.*, 253, 356–365 (2014)]. La adición de distintas cantidades de NC mejoraba las propiedades reológicas y viscoelásticas de los poliuretanos, y aumentaba el módulo de almacenamiento, obteniéndose un comportamiento mayoritariamente elástico por encima del límite de percolación (25 % en peso de NC). La incorporación de NC generaba una mayor separación de fases en el poliuretano debida a la creación de interacciones con los segmentos rígidos y los segmentos blandos. Por otra parte, la adición de cantidades de NC inferiores al 12 % en peso mejoraba la estabilidad térmica y aumentaba la elongación a rotura, sin disminuir la tensión a rotura, del poliuretano [S. Álvarez-García, J. M. Martín-Martínez. "Effect of the carbon black content on the thermal, rheological and mechanical properties of thermoplastic polyurethanes". *J. Adhes. Sci. Technol.*, 29(11), 1136–1154 (2015)]; [R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, A. K. Bhowmick. "A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites". *Prog. Polym. Sci.*, 36(5), 638–670 (2011)].

Si bien la adición de NC mejora las propiedades térmicas, mecánicas y superficiales de los poliuretanos obtenidos a partir de disoluciones en base disolvente orgánico, se requiere adicionar al menos un 10 % en peso para obtener mejoras significativas. Por otra parte, sería deseable poder impartir tenacidad (*toughness*) a los poliuretanos, particularmente adicionando menores cantidades de cargas, lo que conllevaría menores cambios en viscosidad y en propiedades viscoelásticas, facilitando su manipulación y aplicación. En este sentido, en los últimos años se han publicado diferentes estudios que proponen la adición de

pequeñas cantidades de materiales de carbono grafénicos funcionalizados con distintos compuestos amínicos a dispersiones de poliuretano para mejorar sus propiedades.

- Existen numerosos métodos de dispersión de materiales de carbono grafénicos en poliuretanos, entre los que destacan el método *in situ*, el *solution method* y el *melt method*
- 5 [A. Kausar. “Emerging research trends in polyurethane/graphene nanocomposite: A review”. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 2559, pp. 1–19, (2017)]. En el método *in situ*, la polimerización del poliuretano se lleva a cabo en presencia del material de carbono grafénico, es decir, la adición de éste tiene lugar durante el proceso de síntesis. Por otro lado, en el *solution method* se requieren disolventes orgánicos (dimetil formamida, N-metil pirrolidona, acetona,
- 10 tolueno, tetrahidrofurano) y ultrasonidos como medio de dispersión de los materiales de carbono grafénicos en la matriz del poliuretano. Por último, en el *melt method* se adicionan las nanocargas mediante un proceso de vigorosa agitación mediante una mezcla en fundido [S. M. Cruz, J.C. Viana. “Melt blending and characterization of carbon thermoplastic polyurethane elastomers”. *J. Elastomers Plast.*, 47(7), 647–665, (2015)].
- 15 En lo que respecta a la adición de materiales de carbono grafénicos para mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de poliuretanos obtenidos a partir de dispersiones acuosas, Lee *et al.* [Y. R. Lee, A. V. Raghu, H. M. Jeong, B. K. Kim. “Properties of waterborne polyurethane/functionalized graphene sheet nanocomposites prepared by an in situ method”. *Macromol. Chem. Phys.*, 210(15), 1247–1254 (2009)] obtuvieron poliuretanos
- 20 con 1-4 % en peso de grafeno funcionalizado (f-G) por el método *in situ*, consiguiendo una gran mejora en el módulo de Young, obteniendo las mejores propiedades mecánicas al adicionar 4 % en peso de f-G. Wang *et al.* [ X. Wang, W. Xing, L. Song, H. Yang, Y. Hu, G. Heng. "Fabrication and characterization of graphene-reinforced waterborne polyurethane nanocomposite coatings by the sol – gel method”. *Surf. Coat. Technol.*, 206(23), 4778–4784
- 25 (2012)] demostraron que la incorporación de grafeno funcionalizado con 3-aminopropil trietoxisiloxano (APTES) mejoró notablemente las propiedades mecánicas y térmicas de poliuretanos, ya que adicionando 2 % en peso se aumentó la tensión a rotura en 71 % y el módulo de Young en 86 %. Por otro lado, Wu *et al.* [ S. Wu, T. Shi, L. Zhang. “Preparation and properties of amine-functionalized reduced graphene oxide/waterborne polyurethane nanocomposites”. *High Perform. Polym.*, 28(4), 453–465 (2016)] adicionaron 0.1-1 % en
- 30 peso de óxido de grafeno reducido funcionalizado (NH<sub>2</sub>-rGO) a dispersiones de poliuretano (DPUs), obteniendo una mejora de las propiedades mecánicas y térmicas; así, al adicionar 1 % en peso de NH<sub>2</sub>-rGO aumentó la tensión a rotura del poliuretano en 73 %, el módulo de

almacenamiento aumentó en 973 %, y la temperatura de degradación del poliuretano aumentó en 40 °C. Luo *et al.* [X. Luo, P. Zhang, R. Liu, W. Li, B. Ge, M. Cao. "Preparation and physical properties of functionalized graphene/waterborne polyurethane UV-curing composites by click chemistry". *Polym. Int.*, 65(4), 415–422 (2016)] han mostrado que la temperatura de descomposición térmica del poliuretano aumentaba 25 °C al adicionar 1 % en peso de f-G modificado con 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MPTMS), y que la adición de 0.5 y 1 % en peso de f-G mejoraba tanto la estabilidad térmica como la tensión a rotura de los materiales compuestos poliuretano/f-G; sin embargo, las propiedades térmicas empeoraban al adicionar más del 1.5 % en peso de f-G, debido a la aglomeración de partículas de material de carbono grafénico.

La adición de materiales de carbono grafénicos también se ha empleado para mejorar la conductividad de poliuretanos obtenidos a partir de dispersiones acuosas (DPUs). Tian *et al.* [ K. Tian, Z. Su, H. Wang, X. Tian, W. Huang, C. Xiao. "N-doped reduced graphene oxide/waterborne polyurethane composites prepared by in situ chemical reduction of graphene oxide." *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 94, 41–49 (2017)] estudiaron la adición de N-rGO a DPUs para mejorar sus propiedades eléctricas y térmicas, las cuales aumentaban considerablemente al adicionar 12 % en peso de N-rGO. También Ding *et al.* [ J. N. Ding, Y. Fan, C. X. Zhao, Y. B. Liu, C. T. Yu, N. Y. Yuan. "Electrical conductivity of waterborne polyurethane/graphene composites prepared by solution mixing". *J. Compos. Mater.*, 46(6), 747–752 (2012)] adicionaron 0.25-6 % en peso de grafeno sin funcionalizar a DPUs para mejorar las propiedades térmicas y eléctricas, encontrando la máxima conductividad eléctrica cuando se adicionaba 4 % en peso de grafeno. Por otro lado, en la patente CN103805046A, se propuso la preparación de recubrimientos conductores con un material de carbono grafénico funcionalizado que reaccionaba químicamente con los grupos isocianato (NCO) de un poliuretano obtenido en base acuosa.

La mayoría de los estudios realizados sobre la adición de materiales de carbono grafénicos a DPUs se han realizado empleando materiales funcionalizados con compuestos amínicos, aunque también se han realizado algunos estudios en los que se emplea GO sin funcionalizar. Kim *et al.* [Y. J. Kim, B. K. Kim. "Synthesis and properties of silanized waterborne polyurethane/graphene nanocomposites". *Colloid Polym. Sci.*, 292, 51–58 (2014)] han mostrado que la adición de 0.5-1.5 % en peso de GO aumentaba la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y el módulo de Young de los poliuretanos. Del mismo modo, Hu *et al.* [L. Hu, P. Jiang, P. Zhang, G. Bian, S. Sheng, M. Huang, Y. Bao. "Amine-graphene

oxide/waterborne polyurethane nanocomposites: Effects of different amine modifiers on physical properties". *J. Mater. Sci.*, 51(18), 8296–8309 (2016)] han mostrado que la adición de 0.15 % en peso de GO aumentaba la tensión de rotura de poliuretanos.

Además de los estudios anteriores, recientemente se han publicado diversas patentes que proponen la adición de GO a DPUs. La patente CN103254400A propone un método para obtener materiales compuestos DPU/GO, empleando r-GO funcionalizado con aminopropiltriétoxosilano. En 2014, la patente CN103788323A propone un método de preparación de materiales compuestos GO/DPU en el que se adiciona 0.1-0.5 % en peso (con respecto a la cantidad de polioli) de GO en disolución acuosa junto con el extendedor de cadena durante el proceso de síntesis de la DPU.

El estudio del estado del arte de la adición de materiales de carbono grafénicos a disoluciones de poliuretano en disolventes orgánicos o a dispersiones de poliuretano en base acuosa ha mostrado que la incorporación de cantidades entre 0.1 y 6 % en peso de materiales de carbono grafénicos produce mejoras sustanciales en las propiedades térmicas, mecánicas y de conductividad de los poliuretanos. Además, en la patente WO2017148199 se ha propuesto la adición de 1 al 5 % de grafeno modificado con tolueno diisocianato (TDI) u GO a adhesivos de poliuretano en base disolvente orgánico.

La mayoría de los estudios en poliuretanos realizados hasta ahora requieren la funcionalización del material de carbono grafénico. Sin embargo, en dichos estudios no se consideran específicamente sus propiedades de adherencia. Por otra parte, no se ha constatado el uso de cantidades de materiales de carbono grafénicos inferiores al 0.10 % en peso, ni tampoco se ha mostrado la incidencia de la adición de estos materiales en las propiedades de adhesión de adhesivos de poliuretano. Existe pues la necesidad de proporcionar adhesivos de poliuretano con propiedades adhesivas mejoradas y que además impartan tenacidad a las uniones adhesivas realizadas con los mismos.

### **Breve descripción de la invención**

La presente invención soluciona los problemas descritos en el estado de la técnica mediante la adición de porcentajes inferiores al 0.10 % en peso de diferentes materiales de carbono grafénicos sin funcionalizar, a distintos adhesivos de poliuretano, empleando diferentes métodos de dispersión, proporcionando un adhesivo de poliuretano con propiedades mejoradas (adhesividad, o adhesividad y tenacidad).

En la presente invención por adhesivos de poliuretano se refiere a cualquier adhesivo de base poliuretano que al menos, tenga en su composición un isocianato y al menos un poliol o mezcla de polioles.

5 En la presente invención, por materiales de carbono grafénicos (*graphenic carbon materials*) se refiere a cualquier material carbonoso sólido en forma de láminas o conjuntos de láminas con estructura hexagonal de átomos de carbono elemental unidos mediante hibridación  $sp^2$ ; incluyendo materiales de carbono con estructura 2D o bidimensionales (siendo una de las tres dimensiones nanométrica) tales como grafeno y nanoláminas de grafeno, y a sus formas químicamente modificadas (GO y r-GO), así como a los materiales de carbono con  
10 estructura 3D tal como el grafito y las fibras de grafeno (constituidas por láminas apiladas). En una realización particular, el material de carbono grafénico sin funcionalizar se selecciona de entre grafito molido, nanoláminas de grafeno, nanofibras de carbono y óxido de grafeno.

Así pues, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un adhesivo de  
15 poliuretano que comprende un material de carbono grafénico sin funcionalizar en un porcentaje inferior al 0.10 % en peso (de ahora en adelante, adhesivo de poliuretano de la presente invención).

En una realización particular, el adhesivo de poliuretano de la presente invención comprende un material de carbono grafénico sin funcionalizar en un porcentaje comprendido  
20 entre 0.001-0.099 % en peso.

En una realización particular, el adhesivo de poliuretano de la presente invención es seleccionado entre los adhesivos de poliuretano exentos de disolventes, adhesivos de poliuretano en base disolvente orgánico y adhesivos de poliuretano en base acuosa.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación del  
25 adhesivo de la presente invención (de aquí en adelante, procedimiento de la presente invención) que comprende las siguientes etapas:

- a) mezcla del componente poliol del adhesivo de poliuretano con el material de carbono grafénico,
- b) síntesis del prepolímero mediante la adición del componente isocianato del adhesivo de  
30 poliuretano a la mezcla obtenida en a),
- c) adición del extendedor de cadena al prepolímero obtenido en b).

En una realización particular, el procedimiento de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar adhesivos de poliuretano exentos de disolventes, y comprende las siguientes etapas:

- 5 a) mezcla de la mitad de la cantidad total del componente polioliol del adhesivo de poliuretano con el material de carbono grafénico,
- b) síntesis del prepolímero mediante la mezcla del componente isocianato del adhesivo de poliuretano y la mitad de la cantidad total del componente polioliol del adhesivo y adición a la mezcla obtenida en a),
- c) adición del extendedor de cadena al prepolímero obtenido en b).

10 En otra realización particular, el procedimiento de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar adhesivos de poliuretano en base acuosa, y comprende las siguientes etapas:

- a) mezcla del componente polioliol del adhesivo de poliuretano con el material de carbono grafénico,
- 15 b) síntesis del prepolímero mediante la adición del componente isocianato del adhesivo de poliuretano a la mezcla obtenida en a), y adición de un emulsionante y un catalizador,
  - b-i) disolución del prepolímero de la etapa b) en una acetona,
  - b-ii) neutralización de los grupos iónicos del prepolímero,
- c) adición del extendedor de cadena al prepolímero obtenido en b-ii),
- 20 d) dispersión en agua y destilación de la acetona del polímero obtenido en la etapa c).

En otra realización particular, el procedimiento de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar adhesivos de poliuretano en base acuosa, y comprende las siguientes etapas:

- a) mezcla del componente polioliol del adhesivo de poliuretano con el material de carbono grafénico previamente diluido en agua,
- 25 b) síntesis del prepolímero mediante la adición del componente isocianato del adhesivo de poliuretano a la mezcla obtenida en a), y adición de un emulsionante y un catalizador,
  - b-i) disolución del prepolímero de la etapa b) en una acetona,
  - b-ii) neutralización de los grupos iónicos del prepolímero,

c) adición del extendedor de cadena al prepolímero obtenido en b-ii),

d) dispersión en agua y destilación de la acetona del polímero obtenido en la etapa c).

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar la adhesividad de un adhesivo de poliuretano, que comprende la adición de un material de carbono grafénico sin funcionalizar en un porcentaje inferior al 0.10 % en peso.

En una realización particular, el material de carbono grafénico sin funcionalizar que se adiciona al procedimiento para mejorar la adhesividad de un adhesivo de poliuretano se encuentra en un porcentaje comprendido entre 0.001-0.099 % en peso.

En una realización particular el adhesivo de poliuretano del procedimiento para mejorar la adhesividad de la presente invención, es seleccionado de entre adhesivo de poliuretano exento de disolvente, adhesivo de poliuretano en base disolvente orgánico y adhesivo de poliuretano en base acuosa.

En una realización particular, el material de carbono grafénico sin funcionalizar del procedimiento para mejorar la adhesividad de la presente invención, es seleccionado de entre grafito molido, nanoláminas de grafeno, nanofibras de grafeno y GO.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar la adhesividad y la tenacidad de forma simultánea de un adhesivo de poliuretano, que comprende la adición de un material de carbono grafénico sin funcionalizar en un porcentaje inferior al 0.10 % en peso.

En una realización particular, el material de carbono grafénico sin funcionalizar que se adiciona al procedimiento para mejorar la adhesividad y la tenacidad de forma simultánea de un adhesivo de poliuretano se encuentra en un porcentaje comprendido entre 0.001-0.099 % en peso.

En una realización particular el adhesivo de poliuretano del procedimiento para mejorar la adhesividad y la tenacidad de forma simultánea de la presente invención, es seleccionado de entre adhesivo de poliuretano exento de disolvente, adhesivo de poliuretano en base disolvente orgánico y adhesivo de poliuretano en base acuosa.

En una realización particular, el material de carbono grafénico sin funcionalizar del procedimiento para mejorar la adhesividad y la tenacidad de forma simultánea de la presente invención, es seleccionado de entre grafito molido, nanoláminas de grafeno, nanofibras de grafeno y óxido de grafeno.

### Descripción de las figuras

La figura 1 es una representación esquemática de ensayo de adhesión de pelado en T.

La figura 2 muestra los valores de las fuerzas de pelado en T de uniones PVC (policloruro de vinilo) flexible/DPU+GO o DPU/GO/PVC flexible en función de la cantidad de GO en la dispersión de poliuretano. Los fallos obtenidos tras separar las uniones adhesivas se identifican como A (adhesión), CA (rotura cohesiva del adhesivo), y SS (rotura cohesiva superficial del sustrato de PVC flexible). DPU+GO identifica a los adhesivos obtenidos mediante dispersión mecánica con agitador de GO en DPU, y DPU/GO identifica a los adhesivos obtenidos mediante la adición de la disolución acuosa de GO junto al agua durante la síntesis de la DPU.

La figura 3 es una representación esquemática de ensayo de adherencia de cizalla simple.

La figura 4 muestra los valores de fuerza a cizalla de uniones acero inoxidable 304/TPU+MG/acero inoxidable 304 en función de la cantidad de MG adicionada. Todas las uniones mostraron un fallo de adhesión. A: TPU-0; B: TPU-0.05MG; C: TPU-0.1MG; D: TPU-0.5MG; E: TPU-1MG.

La figura 5 muestra las micrografías de microscopía electrónica de transmisión de TPUs que contienen distintas cantidades de MG.

La figura 6 muestra los difractogramas de rayos X de TPUs que contienen distintas cantidades de MG.

La figura 7A muestra las dimensiones de probetas tipo 2 (según la norma ISO 37) de poliuretano que contienen distintas cantidades de MG, utilizadas en los ensayos esfuerzo-deformación.

La figura 7B muestra las curvas esfuerzo-deformación de TPUs que contienen distintas cantidades de MG.

La figura 8 muestra los valores de fuerza de pelado en T de uniones PVC flexible/PU-MG/PVC flexible en función de la cantidad de MG adicionada. Los fallos obtenidos tras separar las uniones adhesivas se identifican como A (adhesión) y CA (rotura cohesiva del adhesivo).

La figura 9A muestra los valores de fuerza de pelado en T de uniones PVC flexible/DPU-MG/PVC flexible en función de la cantidad de MG adicionada. Los fallos obtenidos tras

separar las uniones adhesivas se identifican como A (adhesión), CA (rotura cohesiva del adhesivo), y SS (rotura cohesiva superficial del sustrato de PVC flexible).

5 La figura 9B muestra los valores de fuerza de cizalla de uniones acero inoxidable 304/DPU-MG/acero inoxidable 304 en función de la cantidad de MG adicionada. Todas las uniones mostraron un fallo de adhesión.

La figura 10 muestra las micrografías de microscopía electrónica de transmisión de poliuretanos que contienen distintas cantidades de MG. A: DPU-0; B: DPU-0.05MG; C: DPU-0.1MG; D: DPU-0.2MG; E: DPU-0.3MG.

10 La figura 11 muestra los difractogramas de rayos X de poliuretanos que contienen distintas cantidades de MG.

15 La figura 12 muestra los valores de fuerza de pelado en T de uniones PVC flexible/DPU-GNP,  $S_{BET}=500 \text{ m}^2/\text{g}$  (40 % en peso)/PVC flexible en función de la cantidad de GNP adicionada. Los fallos obtenidos tras separar las uniones adhesivas se identifican como A (adhesión), CA (rotura cohesiva del adhesivo), y SS (rotura cohesiva superficial del sustrato de PVC flexible).

La figura 13 muestra micrografías de microscopía electrónica de transmisión del poliuretano que contiene distintas cantidades de GNP500. A: DPU-0.1GNP500; B: DPU-0.3GNP500.

20 La figura 14A muestra los valores de fuerza de cizalla de uniones acero inoxidable 304/DPU-GO (40 % sólidos)/acero inoxidable 304 en función de la cantidad de GO adicionada. Todas las uniones mostraron un fallo de adhesión.

La figura 14B muestra los valores de fuerza de pelado en T de uniones PVC flexible/DPU-GO/PVC flexible en función de la cantidad de GO adicionada. Los fallos obtenidos tras separar las uniones adhesivas se identifican como A (adhesión), CA (rotura cohesiva del adhesivo), y SS (rotura cohesiva superficial del sustrato de PVC flexible).

25 La figura 15 muestra micrografías de microscopía de láser confocal de poliuretanos que contienen distintas cantidades de GO. A: DPU-0; B: DPU-0.01GO; C: DPU-0.02GO; D: DPU-0.04GO; E: DPU-0.08GO; F: DPU-0.12GO.

La figura 16A muestra los difractogramas de rayos X de poliuretanos que contienen distintas cantidades de GO. Zona de  $2\theta$  de 20 a 25 °.

30 La figura 16B muestra la variación de la intensidad del pico de difracción a  $2\theta=22.3^\circ$  para los poliuretanos que contienen distintas cantidades de GO.

La figura 17 muestra las curvas esfuerzo-deformación de poliuretanos que contienen distintas cantidades de GO.

### Descripción detallada de la invención

5 En la presente invención, la síntesis de los adhesivos de poliuretano con materiales de carbono grafénicos se llevó a cabo mediante los siguientes procedimientos:

**Síntesis de adhesivos de poliuretano exentos de disolventes (100 % sólidos):** la síntesis de adhesivos de poliuretano exentos de disolventes (100 % sólidos) se llevó a cabo en un reactor de vidrio encamisado de 500 mL provisto de cuatro bocas. Se acopló un baño de agua Frigiterm 6000382 (Selecta, Niles, IL, USA) para el control de la temperatura durante el proceso de síntesis. En la boca central del reactor se dispuso una pala de aluminio cuyo movimiento estaba controlado por un agitador Heidolph RZR-2000 (Kelheim, Germany). El nitrógeno que mantenía una atmósfera inerte durante toda la síntesis entraba al reactor por una de las conexiones laterales. Otra de las bocas se utilizó para controlar la temperatura de reacción mediante el uso de un termopar. La boca restante fue utilizada para la adición de los reactivos. El polioliol utilizado para la síntesis de los adhesivos de poliuretano exentos de disolventes fue el poliadiolato de 1,4-butanodiol de peso molecular 2000 g/mol, el cual se secó previamente a 80 °C y  $10^{-3}$  bar durante 4 horas antes de adicionarlo al reactor.

A continuación, se describen detalladamente las diferentes etapas de la síntesis de los adhesivos de poliuretano exentos de disolventes.

a) Mezcla del polioliol con el material de carbono grafénico: la mezcla de poliadiolato de 1,4-butanodiol y el material de carbono grafénico se realizó en una doble centrífuga orbital Speed Mixer (Hauschild Engineering, Hamm, Alemania) a 2500 rpm durante 4 minutos. La cantidad de polioliol empleada fue la mitad de la cantidad necesaria para realizar la síntesis.

b) Síntesis del prepolímero: a 70 °C se añadió 4,4'-difenilmetileno isocianato (4,4'-MDI). Una vez que el isocianato se fundió completamente, se añadió lentamente la mitad de la cantidad de poliadiolato de 1,4-butanodiol (polioliol) y se agitó a 80 rpm durante 90 minutos. Se añadió la otra mitad de poliadiolato de 1,4-butanodiol que contenía la cantidad necesaria de material de carbono grafénico. Se prepararon 100 g de prepolímero con una relación NCO/OH de 1.05, y no se adicionó catalizador.

c) Extensión de cadena: se añadió el extendedor de cadena (1,4-butanodiol) al prepolímero a 80°C manteniendo la agitación a 80 rpm durante 5 minutos. Posteriormente, el poliuretano se colocó en una estufa a 80 °C durante 12 horas (*annealing*).

5 **Síntesis de adhesivos de poliuretano en base disolvente orgánico**: los adhesivos de poliuretano en base disolvente orgánico fueron obtenidos disolviendo los poliuretanos sin disolvente en metil etil cetona (MEK), empleando un agitador mecánico Dispermix (Oliver + Battle, Badalona) con agitador tipo Cowles a 2300 rpm durante 30 minutos.

10 **Síntesis de adhesivos de poliuretano en base acuosa**: la síntesis de las dispersiones de poliuretano en base acuosa se realizó en el mismo dispositivo experimental utilizado para la síntesis de adhesivos de poliuretano exentos de disolventes, y el polioliol utilizado fue el poliadiipato de 1,4-butanodiol de peso molecular 2000 g/mol, el cual se secó previamente a 80 °C y  $10^{-3}$  bar durante 4 horas antes de adicionarlo al reactor.

15 Se realizaron dos tipos de síntesis que difieren en la etapa en la que se adiciona el material de carbono grafénico. A continuación, se describen detalladamente las diferentes etapas de las dos síntesis de adhesivos de poliuretano en base acuosa.

#### Método 1

20 a) Mezcla del polioliol con el material de carbono grafénico: la mezcla poliadiipato de 1,4-butanodiol y material de carbono grafénico se realizó en una doble centrífuga orbital Speed Mixer (Hauschild Engineering, Hamm, Alemania) operando a 2500 rpm durante 4 minutos antes de ser añadida en el reactor.

25 b) Síntesis del prepolímero: se añadió la mezcla polioliol+material de carbono grafénico en el reactor junto con el emulsionante interno (5 % en peso de DMPA – ácido 2,2-dimetil propanoico - respecto a la cantidad total de prepolímero) y el catalizador dilaurato de dibutil estaño (DBTDL) (0.1 en peso con respecto al peso total de polioliol) a 80 °C agitando a 450 rpm durante 30 minutos. A continuación, se añadió el isocianato (IPDI - 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano) lentamente a 80 °C agitando a 450 rpm durante 3 horas. Se prepararon 100 g de prepolímero con una relación NCO/OH de 1.5.

30 b-i) Disolución del prepolímero en acetona: se descendió la temperatura a 40 °C y se añadió la cantidad necesaria de acetona (relación poliuretano-acetona: 0.85) para disolver el prepolímero, manteniendo la agitación a 450 rpm durante 90 minutos hasta que el prepolímero se disolvió.

b-ii) Neutralización de grupos iónicos: se añadió trietilamina (TEA) para neutralizar los protones del DMPA en el prepolímero mediante agitación a 40 °C y 450 rpm durante 30 minutos.

5 c) Extensión de cadena: se añadió hidracina monohidratada (HZ) manteniendo la agitación a 40 °C y 450 rpm durante 30 minutos.

d) Dispersión en agua y destilación de la acetona: se aumentó la velocidad de agitación a 900 rpm y se añadió la cantidad necesaria de agua ultrapura manteniendo la agitación a 40 °C durante 30 minutos. Se añadió la cantidad necesaria de agua para obtener dispersiones con 40 % en peso de sólidos. Por último, la acetona residual fue eliminada en rotavapor (Büchi B-210, Flawil, Switzerland) a 50 °C y 200 mbar de presión durante 90 minutos.

## Método 2

a) Mezcla del polioliol con el material de carbono grafénico disuelto previamente en agua: se empleó GO que se añadió a la cantidad de agua necesaria para realizar la síntesis de la dispersión de poliuretano mediante agitación magnética a 25 °C.

15 b) Síntesis del prepolímero: se añadió el polioliol en el reactor junto con el emulsionante interno (5 % en peso de DMPA respecto a la cantidad total de prepolímero) y el catalizador de estaño (DBTDL) (0.10 % en peso respecto al peso total de polioliol) a 80 °C en agitación a 450 rpm durante 30 minutos. A continuación, se añadió el isocianato (IPDI) lentamente a 80 °C agitando a 450 rpm durante 3 horas. Se prepararon 100 g de prepolímero con una  
20 relación NCO/OH de 1.5.

b-i) Disolución del prepolímero en acetona: se descendió la temperatura a 40 °C y se añadió la cantidad necesaria de acetona (relación poliuretano-acetona: 0.85) para disolver el prepolímero, manteniendo la agitación a 450 rpm durante 90 minutos hasta que el prepolímero se disolvió.

25 b-ii) Neutralización de grupos iónicos: se añadió trietilamina (TEA) para neutralizar los restos de ácidos carboxílicos del DMPA en el prepolímero mediante agitación a 40 °C y 450 rpm durante 30 minutos.

c) Extensión de cadena: se añadió hidracina monohidratada (HZ) manteniendo la agitación a 40 °C y 450 rpm durante 30 minutos.

30 d) Dispersión en agua y destilación de la acetona: se aumentó la velocidad de agitación a 900 rpm y se añadió la mezcla GO+agua ultrapura manteniendo la agitación a 40 °C durante

30 minutos. Se añadió la cantidad necesaria de GO+agua ultrapura para obtener dispersiones con 40 % en peso de sólidos. La acetona residual se elimina en rotavapor (*Büchi B-210, Flawil, Switzerland*) a 50 °C y 200 mbar de presión durante 90 minutos.

#### 5 Ejemplo 1 - Influencia del método de dispersión del material de carbono grafénico en las propiedades de adherencia de adhesivos de poliuretano en base acuosa

Se usaron dos métodos diferentes de incorporación de óxido de grafeno (GO) a adhesivos de poliuretano en base acuosa.

- 10 - Adhesivos preparados por adición de una dispersión acuosa de GO sobre una dispersión de poliuretano en base acuosa (DPU), mediante agitación mecánica a 24 °C con varilla de espas a 1.900 rpm durante 30 minutos. Se referencian como DPU+GO.
- 15 - Adhesivos preparados adicionando una disolución acuosa de GO durante la etapa de adición de agua en la síntesis de la dispersión de poliuretano en base acuosa (DPU). Se referencian como DPU/GO.

El GO utilizado en la presente invención fue proporcionado por Graphenea (San Sebastián, España). Se suministró en forma de dispersión acuosa con una concentración de 3 % en peso de GO., y contenía ~50 at% de carbono y ~50 at% de oxígeno. El GO presentaba una adecuada dispersión y diversas longitudes laterales de las láminas de grafeno.

20 Las propiedades adhesivas de los adhesivos de poliuretano en base acuosa conteniendo distintas cantidades de GO dispersado de dos modos diferentes fueron evaluadas mediante ensayos de pelado en T de uniones PVC flexible/adhesivo de poliuretano en base acuosa/PVC flexible. El procedimiento experimental utilizado se describe a continuación. Las probetas de PVC flexible, de dimensiones 150 mm x 30 mm x 4 mm, se limpiaron con papel  
25 impregnado en metil etil cetona, dejando evaporar el disolvente remanente durante 30 minutos. El adhesivo se aplicó sobre ambas probetas a unir utilizando una varilla de gramaje de 200 µm para controlar el espesor de la película obtenida. Se dejó evaporar el disolvente durante, al menos, 30 minutos. Posteriormente, se reactivaron las películas de adhesivo mediante calentamiento brusco bajo radiación infrarroja a 80°C en un equipo reactivador de  
30 temperatura controlada (*Celtecnia S.L., Monóvar, Alicante*), y posteriormente se pusieron en contacto ambas superficies aplicando una presión de 4 bares durante 10 segundos mediante una prensa hidráulica. Los ensayos de pelado en T (Figura 1) se realizaron 72

horas después de realizar las uniones adhesivas, siguiendo la norma ASTM D-1876, empleando una máquina universal de ensayos Instron 4411 (*Instron Ltd., Buckinghamshire, Reino Unido*) y empleando una velocidad de separación de las mordazas de 100 mm/min. Se determinaron al menos cinco réplicas de cada tipo de unión adhesiva promediando los resultados obtenidos, y el tipo de fallo de las uniones separadas se determinó visualmente.

La figura 2 muestra que la fuerza de pelado en T de las uniones realizadas con los adhesivos DPU+GO (preparados mezclando GO y DPU en agitador mecánico) no varía o disminuye con respecto a la adherencia de la unión realizada con DPU sin GO (blanco). Sin embargo, la fuerza de pelado en T de las uniones realizadas con los adhesivos DPU/GO (preparados incorporando la disolución acuosa de GO durante la etapa de adición de agua en la síntesis de la dispersión de poliuretano en base acuosa) aumenta en más de 120 % adicionando solamente 0.01 % en peso de GO, cambiando el fallo de las uniones de adhesión a cohesión superficial en el sustrato de PVC flexible. Por tanto, el método de dispersión de GO en la dispersión de poliuretano afecta a su adherencia, siendo mucho mejor cuando el GO se incorpora durante la síntesis de las dispersiones de poliuretano.

#### Ejemplo 2 - Adición de 0.05-1 % en peso de grafito molido (MG) a adhesivos de poliuretano sin disolvente

El método de adición de MG a los adhesivos de poliuretano, y la preparación de los mismos, se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1.

El grafito molido (MG) utilizado en la presente invención fue Milled Graphite y fue suministrado por Carbon Upcycling Technology (Toronto, Canadá). Su superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) era 188 m<sup>2</sup>/g y contenía 96 at% de carbono y 4 at% de oxígeno. El MG muestra un apilamiento de un número considerable de láminas de grafeno y presenta aglomerados de tamaño de 1-3 μm.

La evaluación de la adherencia de los adhesivos de poliuretano exentos de disolventes conteniendo diferentes cantidades de MG se realizó mediante ensayos de cizalla simple de uniones acero inoxidable 304/PU-MG/acero inoxidable 304 (Figura 3). Se utilizaron probetas de acero inoxidable 304 de dimensiones 30 mm x 150 mm x 1 mm. Antes de realizar las uniones adhesivas se preparó la superficie de las probetas de acero inoxidable mediante abrasión mecánica con estropajo de fibra verde (*Scotch Brite*<sup>®</sup>) para aumentar la rugosidad

superficial, seguido de una limpieza con isopropanol, para eliminar restos sólidos del tratamiento, dejándolo evaporar durante 30 minutos.

Para realizar las uniones se depositaron 0.2 g de adhesivo de poliuretano a 70 °C con la ayuda de una espátula en una superficie de 3 cm x 3 cm de una de las probetas de acero inoxidable, colocando a continuación la otra probeta de acero inoxidable encima, y aplicando una presión de 21.8 kPa a 70 °C durante 5 minutos. Transcurridas 72 horas a temperatura ambiente, se realizaron los ensayos de cizalla simple según la norma ASTM D-1002 en una máquina universal de ensayos Instron 8516 (*Instron Ltd., Buckinghamshire, Inglaterra*), usando una velocidad de separación de las mordazas de 10 mm/min. Se determinaron al menos cinco réplicas de cada tipo de unión adhesiva promediando los resultados obtenidos, y el tipo de fallo de las uniones separadas se determinó visualmente.

La figura 4 muestra que la adición de MG mejoró la adherencia a cizalla simple en más del 100 %, especialmente en las uniones realizadas con los adhesivos de poliuretano sin disolventes conteniendo 1 % en peso de MG. El incremento de la adherencia de los adhesivos TPU+MG exentos de disolventes se debió a una buena dispersión de las partículas de grafito molido en la matriz de poliuretano, la cual se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Las micrografías TEM fueron adquiridas en un microscopio electrónico de transmisión JEM-1400 Plus (Jeol, Tokio, Japón) usando un voltaje de aceleración de los electrones de 120 kV. Para aplicar los adhesivos de poliuretano sobre la rejilla del equipo TEM, se diluyeron en metil etil cetona (1:30, vol/vol) en un baño de ultrasonidos durante 60 segundos. En la figura 5 se muestra que la adición de solamente 0.05 % en peso de MG generó una buena dispersión de las partículas de grafito molido en la matriz de poliuretano, mientras que la adición de 0.1 y 0.5 % en peso de MG mostró una cierta aglomeración de láminas de MG en la matriz de poliuretano.

Adicionalmente, el aumento de la adherencia de los adhesivos de poliuretano cuando se adiciona MG puede deberse a que aumenta la cristalinidad del poliuretano, la cual se difracción de rayos X. Los difractogramas de DRX de los poliuretanos conteniendo distintas cantidades de MG se obtuvieron en un equipo Bruker D8-Advance (Bruker, Ettlingen, Alemania) provisto con un generador de rayos X Kristalloflex K 760-80F (Potencia=3000 W, Tensión=20-60 kV, Corriente = 5-80 mA). Se utilizó la radiación  $K\alpha$  de cobre (40 mA;  $\lambda = 0.154$  nm; 40 kV), un ánodo de cobre y un filtro de níquel con un espejo de Göbel, y los difractogramas de rayos X fueron obtenidos en el rango de ángulos de Bragg  $2\theta = 5 - 90^\circ$ .

La figura 6 muestra que la adición de una mínima cantidad de MG (0.05 % en peso) aumentó notablemente la cristalinidad del poliuretano, y además el pico de difracción del poliuretano sin MG a  $2\theta=24.15^\circ$  se desplazó a  $2\theta=24.25^\circ$  en los poliuretanos con MG, indicando la interacción del MG con el TPU. El aumento de la cristalinidad más marcado se produjo cuando se adicionó 0.5 % en peso de MG.

En otras patentes se ha reivindicado la mejora de las propiedades mecánicas de materiales compuestos de poliuretano que contienen material de carbono grafénico. Dichas propiedades también mejoran en los adhesivos de poliuretano exentos de disolventes que contienen MG, aunque la diferencia más importante con respecto a estudios previos, es que dichas mejoras se producen adicionando muy pequeñas cantidades (menores del 0.10 % en peso) de MG. Las propiedades mecánicas de los poliuretanos exentos de disolventes conteniendo diferentes cantidades de MG se evaluaron mediante ensayos esfuerzo-deformación de probetas tipo 2 según la norma ISO 37 (figura 7A) realizados en una máquina universal de ensayos Instron 4411 (Instron, Buckinghamshire, England) utilizando una velocidad de tracción de 50 mm/min. Se obtuvieron tres réplicas para cada muestra, promediando los resultados obtenidos.

La figura 7B muestra las curvas de tensión-deformación de los poliuretanos exentos de disolvente que contienen distintas cantidades de MG. La adición de 0.05-0.5 % en peso de MG aumentó notablemente el módulo elástico y la tensión a rotura del poliuretano, aunque disminuyó la elongación a rotura (Tabla 1). Sin embargo, las propiedades mecánicas fueron algo menores en el poliuretano que contenía 1 % en peso de MG, ya que probablemente se sobrepasó el límite de percolación. El aumento de las propiedades mecánicas se puede explicar por la existencia de interacciones MG-poliuretano.

**Tabla 1.** Propiedades mecánicas obtenidas a partir de curvas esfuerzo-deformación de TPUs exentos de disolventes que contienen distintas cantidades de MG.

PU	Módulo elástico (MPa)	Límite elástico (MPa)	Deformación elástica (%)	Tensión a rotura (MPa)	Elongación a rotura (%)
TPU-0	112 ± 21	7.8 ± 1.0	9.8 ± 2.3	12.3 ± 1.6	778 ± 88
TPU-0.05MG	187 ± 14	7.2 ± 0.8	6.2 ± 0.5	14.0 ± 1.0	402 ± 20
TPU-0.5MG	193 ± 7	5.5 ± 0.2	4.6 ± 0.9	10.7 ± 1.3	336 ± 20
TPU-1MG	151 ± 22	6.9 ± 0.6	5.8 ± 0.6	16.7 ± 0.4	435 ± 31

Ejemplo 3 - Adición de 0.1-0.5 % en peso de grafito molido (MG) a adhesivos de poliuretano en base solvente (16 % sólidos)

5 La síntesis de adhesivos de poliuretano en base disolvente orgánico que contenían diferentes cantidades de MG se llevó a cabo de la misma forma que se indica en el Ejemplo 1.

Las propiedades adhesivas de los adhesivos de poliuretano se evaluaron mediante ensayos de pelado en T de uniones PVC flexible/adhesivo de poliuretano/PVC flexible. El procedimiento experimental utilizado fue el mismo que el que se describe en el Ejemplo 1. La figura 8 muestra que la adición de 0.1-0.5 % en peso de MG no mejoró la adherencia a pelado en T de uniones PVC flexible/adhesivo PU-MG/PVC flexible, debido posiblemente a una aglomeración de las partículas de MG en el disolvente orgánico del adhesivo.

Ejemplo 4 - Adición de 0.05-0.3 % en peso de grafito molido (MG) a adhesivos de poliuretano en base acuosa (40 % de sólidos)

15 La síntesis de adhesivos de poliuretano en base acuosa conteniendo MG se llevó a cabo de la misma forma que se indica en el Ejemplo 1.

Las propiedades adhesivas de los adhesivos de poliuretano acuosos con 40 % de sólidos (DPU) fueron evaluados mediante ensayos de pelado en T de uniones PVC flexible/DPU-MG/PVC flexible. El procedimiento experimental utilizado fue el mismo que en el Ejemplo 1. La figura 9A muestra que la adición de 0.05-3 % en peso de MG aumentó un 20% la adherencia de pelado en T. Además, la adición de MG cambió el fallo de las uniones de mixto (adhesión + cohesión del adhesivo) a mixto (adhesión + rotura superficial del sustrato de PVC flexible), lo que indicó una mejora de la adherencia.

También se evaluaron las propiedades adhesivas de los adhesivos de poliuretano acuosos con 40 % de sólidos mediante ensayos de cizalla simple de uniones acero inoxidable 304/DPU-MG/acero inoxidable 304. El procedimiento experimental utilizado fue el mismo que en el Ejemplo 2, salvo que se depositaron 0.30 g de dispersión en las probetas a unir. La figura 9B muestra que la adición de 0.10 % en peso o más de MG mejoró en 100 % la adherencia a cizalla simple.

30 El aumento de la adherencia que se consiguió al adicionar MG a los adhesivos de poliuretano en base acuosa, se pudo deber a una buena dispersión de las láminas de grafito

molido, tal y como se muestra en las micrografías TEM de la figura 10. Las micrografías TEM fueron adquiridas en el mismo equipo y de la misma manera que se describe en el Ejemplo 2. La micrografía TEM de la mezcla DPU-0.05 MG mostró muy buena dispersión de las nanoláminas de MG mostrando además la existencia de láminas enrolladas sobre sí mismas, así como láminas extendidas en la matriz del poliuretano con un tamaño inferior a 500 nm. La dispersión de las nanoláminas de MG fue buena en DPU-0.1 MG y DPU-0.2 MG, pero solo aparecieron láminas de MG enrolladas sobre sí mismas, con poca aglomeración. Las dos geometrías diferentes de láminas de MG también se observaron en la micrografía TEM de DPU-0.3MG, pero las láminas más pequeñas estaban aglomeradas. Por tanto, la dispersión de las nanoláminas de MG en la matriz de poliuretano fue buena, y justificó el aumento de adherencia.

Puesto que se produjo una buena dispersión de las nanoláminas de MG en la matriz de poliuretano, se puede esperar la existencia de interacciones entre ambos, lo que debe aumentar la cristalinidad de los poliuretanos. La cristalinidad de los poliuretanos que contienen distintas cantidades de MG se determinó mediante difracción de rayos X en el mismo equipo y condiciones de ensayo descritos en el Ejemplo 2. Los difractogramas de rayos X de la figura 11 muestran una diferencia significativa entre el poliuretano con 0.05 % en peso de MG y el resto, ya que presentó un pico de difracción adicional a  $2\theta=21.3^\circ$  y los picos existentes en el poliuretano sin MG se desplazaron a diferentes valores de  $2\theta$ . Por otro lado, los poliuretanos con mayores cantidades de MG desplazaron el pico de difracción  $2\theta=24.15^\circ$  del poliuretano a  $2\theta=24.20^\circ$ , confirmando la existencia de interacciones MG-poliuretano.

Ejemplo 5 - Adición de 0.1-0.3 % en peso de nanoláminas de grafito o de grafeno (GNP) con diferente superficie específica ( $S_{BET}=100-500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) a adhesivos de poliuretano en base acuosa (40 % en peso de sólidos)

La síntesis de los adhesivos de poliuretano en base acuosa conteniendo diferentes cantidades de GNPs de distinta superficie específica y número de láminas apiladas, se ha llevado a cabo de la misma forma que los adhesivos de poliuretanos en base acuosa que contienen MG en el Ejemplo 1, sustituyendo éste por las correspondientes GNPs.

En la presente invención se utilizaron tres nanoláminas de grafeno (GNPs) diferentes (GP100, GP300, GP500) y fueron proporcionadas por Graphene Tech (Zaragoza, España).

Las nanoláminas de grafeno se prepararon mediante exfoliación química, diferenciándose en su superficie específica (SBET de 100, 300 y 500 m<sup>2</sup>/g) y en el número de láminas de grafeno apiladas que contenían. Existe mayor apilamiento de láminas en GP100, y el número de láminas de grafeno de GP100 fue 20-40, el de GP300 fue 10-20 láminas, y el de GP500 fue 5-10 láminas, y todas poseían un contenido de carbono superior a 97 % en peso.

Las propiedades adhesivas de los adhesivos de poliuretano en base acuosa con 40 % en peso de sólidos que contenían distintas cantidades y tipos de GNPs fueron evaluados mediante ensayos de pelado en T de uniones PVC flexible/adhesivo de poliuretano en base acuosa/PVC flexible. El procedimiento experimental utilizado fue el mismo que el que se describe en el Ejemplo 1. La figura 12 muestra que la adición de 0.1-0.3 % en peso de GNP500 mejoró la adherencia a pelado en T en un 20 %. Este aumento moderado de la adherencia se debió a una aglomeración de las nanoláminas de GNP en la matriz de poliuretano, tal y como muestran las micrografías TEM de la figura 13.

#### Ejemplo 6 - Adición de 0.01-0.12 % en peso de GO a adhesivos de poliuretano en base acuosa (40 % en peso de sólidos)

Los adhesivos de poliuretano en base acuosa que contenían 0.01-0.12 % en peso de GO se sintetizaron de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando el método de adición del GO en la dispersión. La dispersión de óxido de grafeno (GO) se realizó en la cantidad de agua ultrapura necesaria para preparar la dispersión de poliuretano, adicionándose durante su síntesis.

La evaluación de las propiedades adhesivas de los adhesivos de poliuretano en base acuosa que contenían 0.01-0.12 % en peso de GO se realizó mediante ensayos de cizalla simple de uniones acero inoxidable 304/DPU-GO/acero inoxidable 304, y mediante ensayos de pelado en T de uniones PVC flexible/DPU-GO/PVC flexible. El procedimiento experimental utilizado para preparar las uniones y realizar las medidas fue el mismo que se describe en los Ejemplos 1 y 2. La preparación de las probetas y la realización de las uniones adhesivas es idéntica que en el Ejemplo 1.

Las figuras 14A y 14B muestran que la adición de 0.01 % en peso de GO mejoró la fuerza de cizalla en un 20 % (figura 14A) y la adherencia a pelado en T en un 125 % (figura 14B), no variando la adherencia al aumentar la cantidad de GO. La mejora en la adherencia de las uniones realizadas con los adhesivos de poliuretano en base acuosa que contenían 0.01-

0.12 % en peso de GO, se debió a una buena dispersión de las nanoláminas de GO en la matriz de poliuretano (figura 15) y a un cambio de la cristalinidad del poliuretano (figura 16A). Es interesante que el pico de difracción del poliuretano a  $2\theta=22.3^\circ$  disminuyó su intensidad al aumentar la cantidad de GO (figura 16B), indicando un descenso de cristalinidad debido a la intercalación de nanoláminas de GO entre las cadenas poliméricas.

La excelente dispersión de las nanoláminas de GO entre las cadenas de poliuretano fue responsable del notable aumento de las propiedades mecánicas de los poliuretanos, tal y como se muestra en la figura 17 y en la Tabla 2. Las propiedades mecánicas se obtuvieron en el mismo equipo y condiciones de ensayo descritos en el Ejemplo 2. La adición de 0.04 % en peso o más de GO aumentó tanto la tensión a rotura como la elongación a rotura, indicando un notable aumento de tenacidad. Este aumento de las propiedades mecánicas de los poliuretanos adicionando cantidades tan pequeñas de GO, no se ha mostrado hasta ahora en ningún estudio previo.

**Tabla 2.** Propiedades mecánicas obtenidas a partir de curvas esfuerzo-deformación de los poliuretanos que contienen distintas cantidades de GO.

PU	Módulo elástico (MPa)	Límite elástico (MPa)	Deformación elástica (%)	Tensión a rotura (MPa)	Elongación a rotura (%)
WB-0	127 ± 11	4.8 ± 0.2	9.6 ± 2.1	4.3 ± 0.2	393 ± 20
WB-0.01GO	133 ± 36	4.9 ± 1.2	9.6 ± 3.4	17.0 ± 2.0	675 ± 65
WB-0.02GO	172 ± 9	5.3 ± 0.1	7.3 ± 1.5	3.7 ± 0.1	139 ± 48
WB-0.04GO	164 ± 57	6.5 ± 2.2	8.3 ± 1.4	11.8 ± 3.0	619 ± 32
WB-0.08GO	157 ± 17	4.9 ± 0.2	7.6 ± 1.9	7.9 ± 0.4	560 ± 14
WB-0.12GO	141 ± 17	5.4 ± 0.7	14.3 ± 1.8	24 ± 5.4	682 ± 50

## REIVINDICACIONES

1. Adhesivo de poliuretano caracterizado por que comprende un material de carbono grafénico sin funcionalizar en un porcentaje inferior al 0.10 % en peso.
- 5 2. Adhesivo de poliuretano según la reivindicación 1, donde el material de carbono grafénico sin funcionalizar se encuentra en un porcentaje comprendido entre 0.001-0.099 % en peso.
3. Adhesivo de poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el adhesivo de poliuretano es seleccionado de entre adhesivo de poliuretano exento de disolvente, adhesivo de poliuretano en base disolvente orgánico y adhesivo de poliuretano  
10 en base acuosa.
4. Adhesivo de poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material de carbono grafénico sin funcionalizar es seleccionado de entre grafito molido, nanoláminas de grafeno, nanofibras de grafeno y óxido de grafeno.
5. Procedimiento para la preparación de un adhesivo de poliuretano según cualquiera de las  
15 reivindicaciones 1-4, que comprende las siguientes etapas:
  - a) mezcla del componente polioliol del adhesivo de poliuretano con el material de carbono grafénico,
  - b) síntesis del prepolímero mediante la adición del componente isocianato del adhesivo de poliuretano a la mezcla obtenida en a),
  - 20 c) adición del extendedor de cadena al prepolímero obtenido en b).
6. Procedimiento para la preparación de adhesivos de poliuretano según la reivindicación 5, donde si el adhesivo de poliuretano es exento de disolvente, en la etapa a) se utiliza la mitad de la cantidad del componente polioliol del adhesivo de poliuretano para mezclarse con el material de carbono grafénico, y la otra mitad del componente polioliol del adhesivo de  
25 poliuretano, se utiliza en la etapa b) de síntesis de prepolímero.
7. Procedimiento para la preparación de adhesivos de poliuretano según la reivindicación 5, donde si el adhesivo de poliuretano es en base acuosa:
  - en la etapa b) se adiciona además un emulsionante y un catalizador;
  - entre la etapa b) y la etapa c) hay una etapa adicional b-i) de disolución del  
30 prepolímero de la etapa b), en una acetona,

- una etapa adicional b-ii) de neutralización de grupos iónicos;
- posteriormente a la etapa c), hay una etapa adicional d), de dispersión en agua y destilación de la acetona del polímero obtenido en la etapa c).

- 5 8. Procedimiento para la preparación de un adhesivo de poliuretano según la reivindicación 7, que comprende una etapa previa a la etapa a) consistente en la disolución del material de carbono grafénico en agua.
9. Procedimiento para mejorar la adhesividad de un adhesivo de poliuretano, que comprende la adición de un material de carbono grafénico sin funcionalizar en un porcentaje inferior al 0.10 % en peso.
- 10 10. Procedimiento para mejorar la adhesividad de un adhesivo de poliuretano según la reivindicación 9, donde el material de carbono grafénico sin funcionalizar se encuentra en un porcentaje comprendido entre 0.001-0.099 % en peso.
- 15 11. Procedimiento para mejorar la adhesividad de un adhesivo de poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones 9-10, donde el adhesivo de poliuretano es seleccionado de entre adhesivo de poliuretano exento de disolvente, adhesivo de poliuretano en base disolvente orgánico y adhesivo de poliuretano en base acuosa.
- 20 12. Procedimiento para mejorar la adhesividad de un adhesivo de poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones 9-10, donde el material de carbono grafénico sin funcionalizar es seleccionado de entre grafito molido, nanoláminas de grafeno, nanofibras de grafeno y óxido de grafeno.
13. Procedimiento para mejorar la adhesividad y la tenacidad de forma simultánea que comprende el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9-11.

FIG. 1

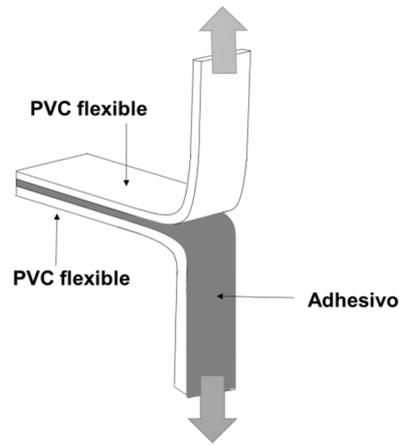


FIG. 2

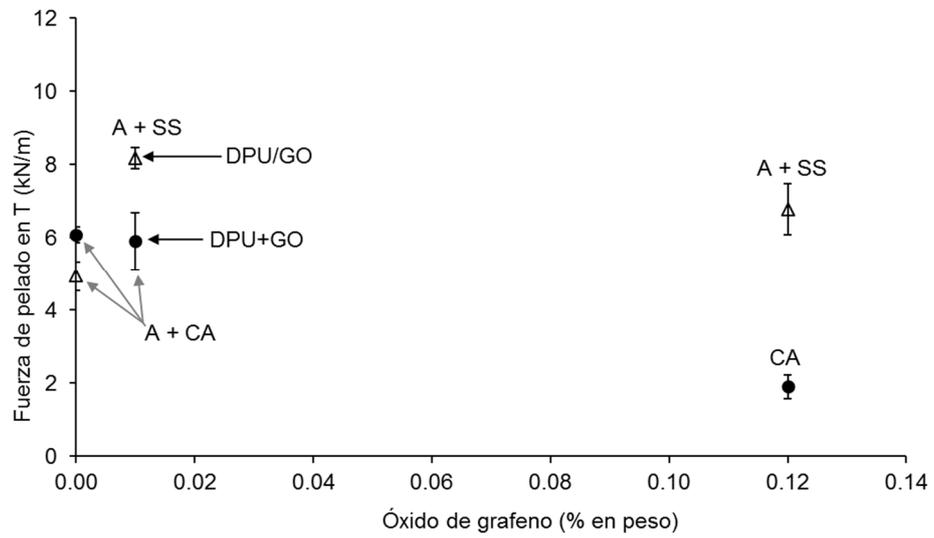


FIG. 3

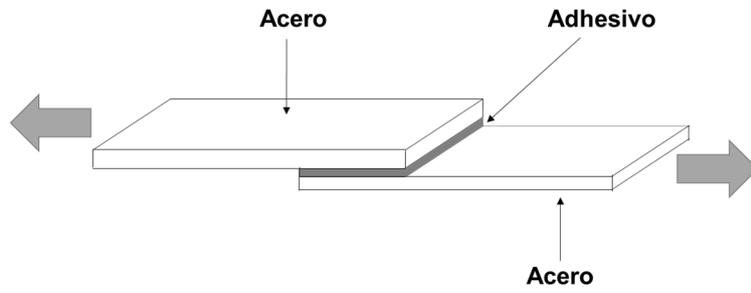


FIG. 4

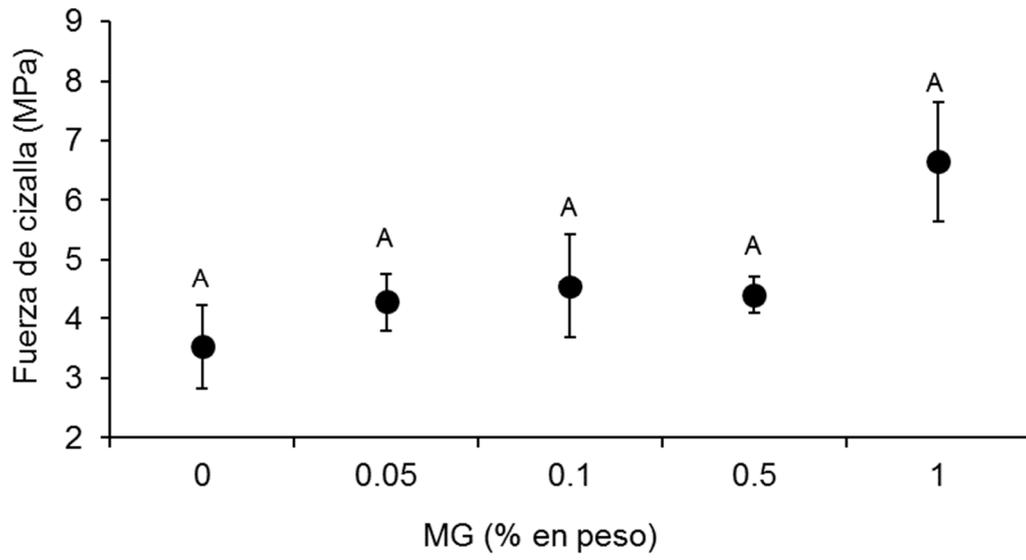


FIG. 5

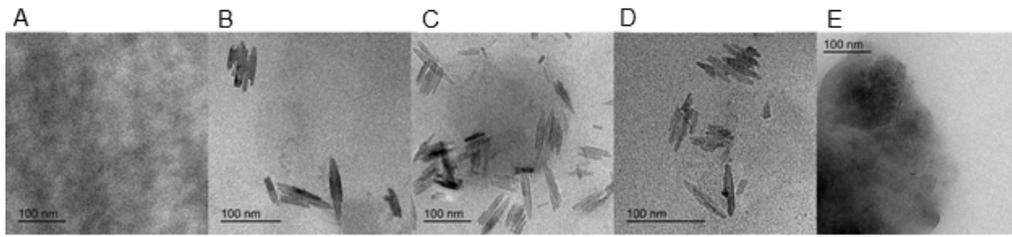


FIG. 6

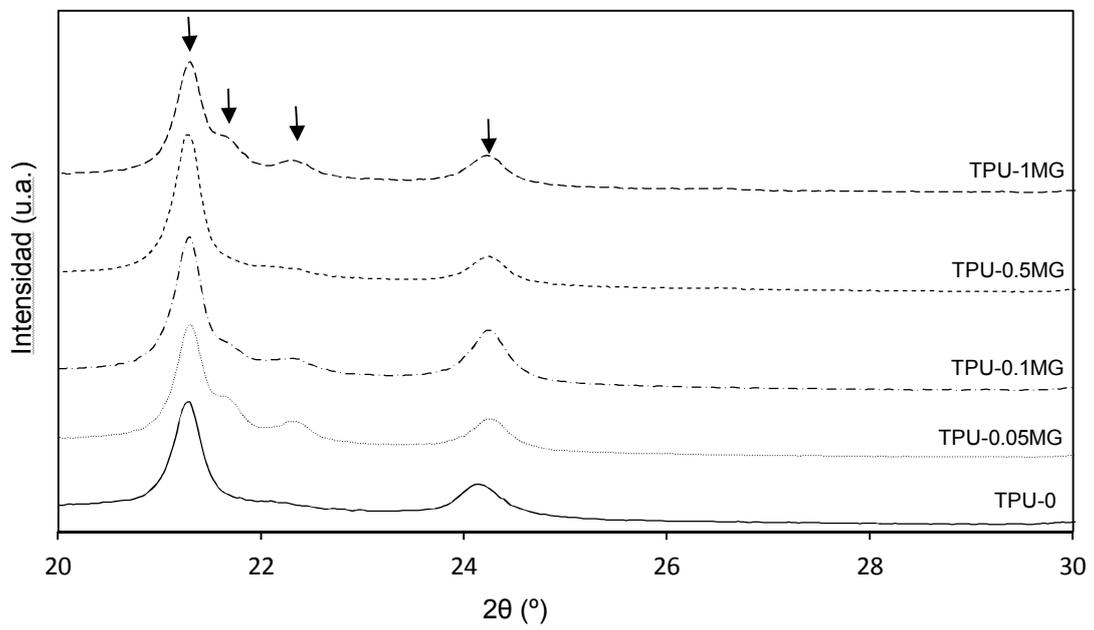


FIG. 7A

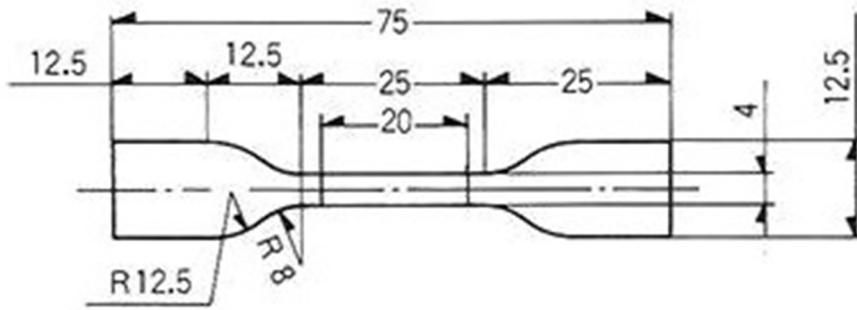


FIG. 7B

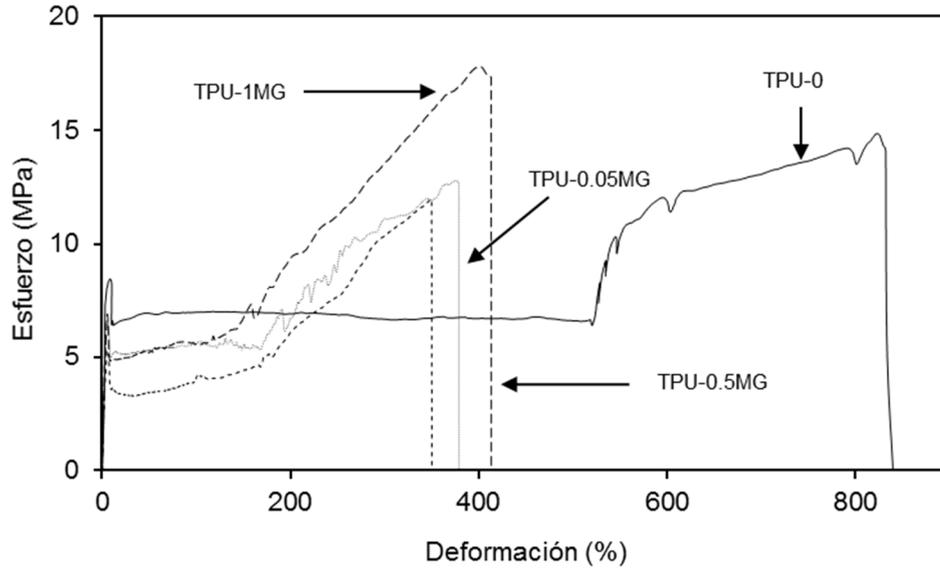


FIG. 8

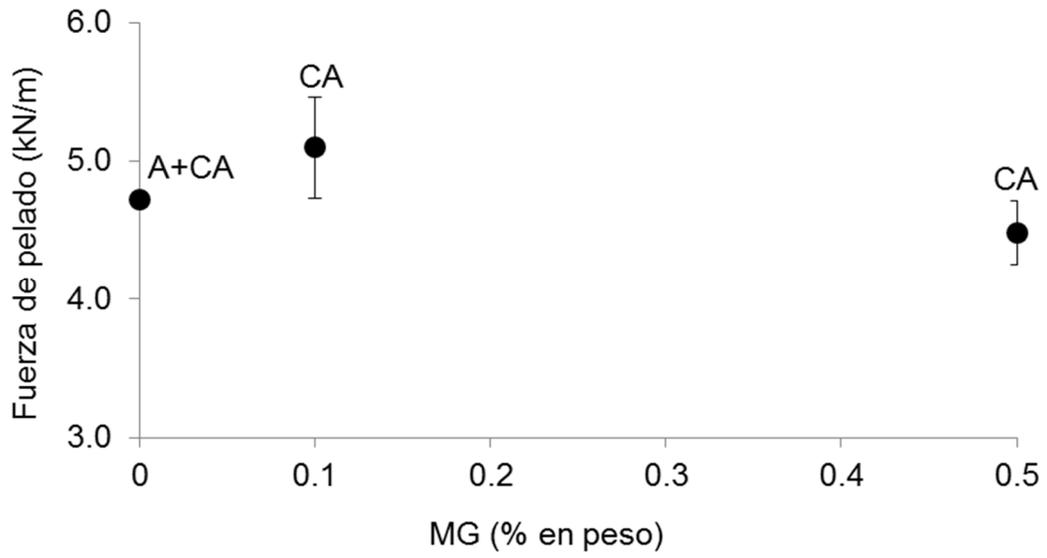


FIG. 9A

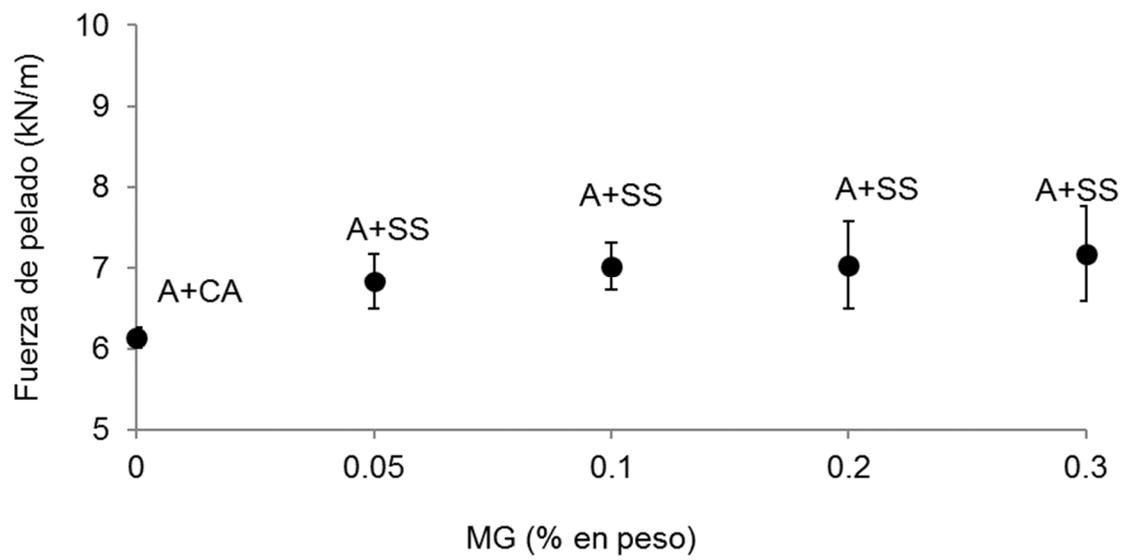


FIG. 9B

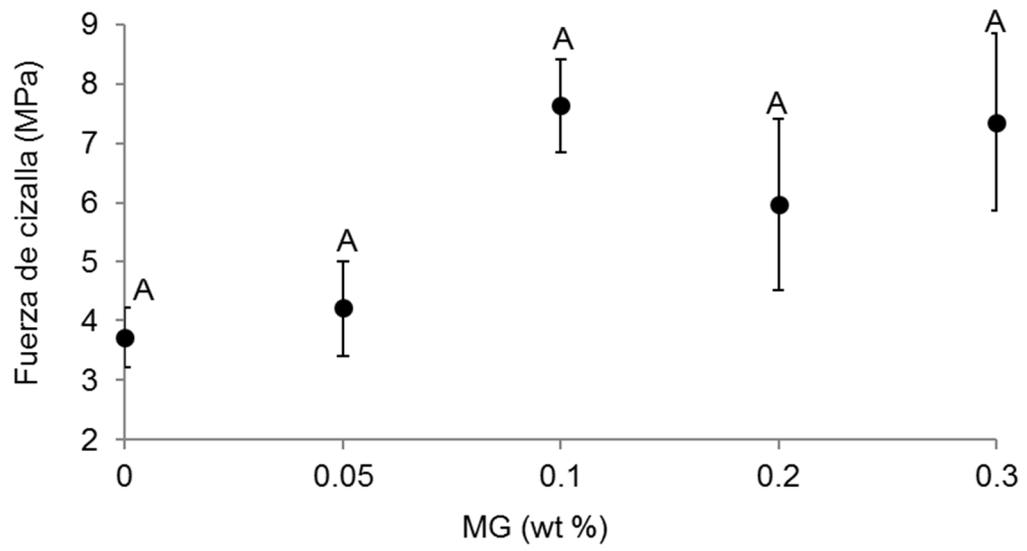


FIG. 10

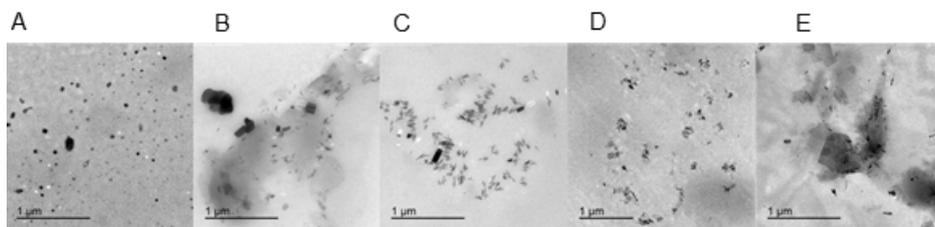


FIG. 11

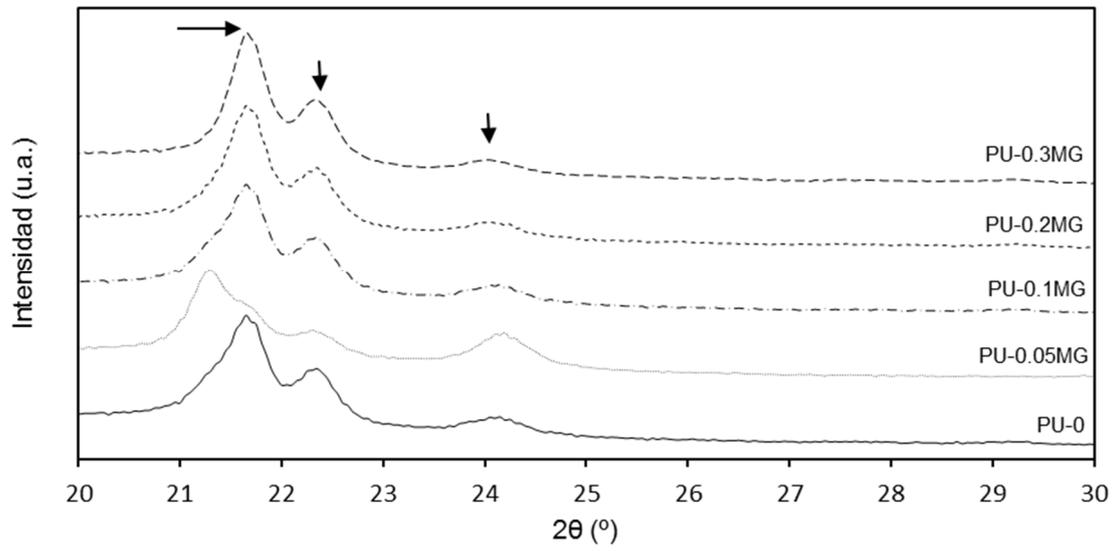


FIG. 12

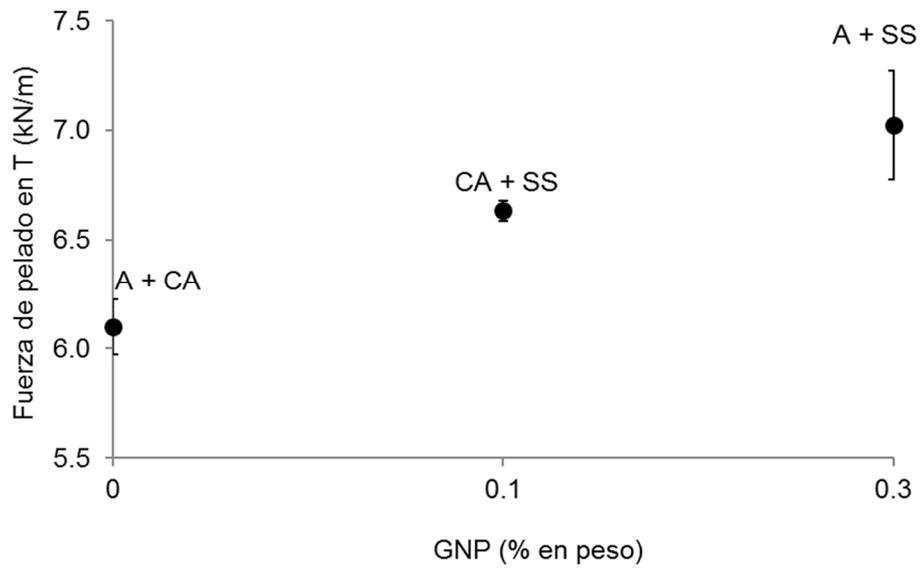


FIG. 13

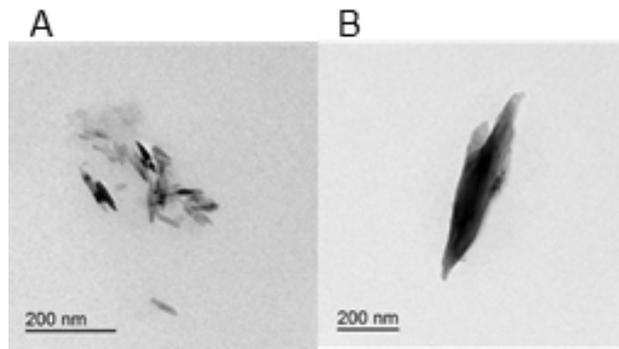


FIG. 14A

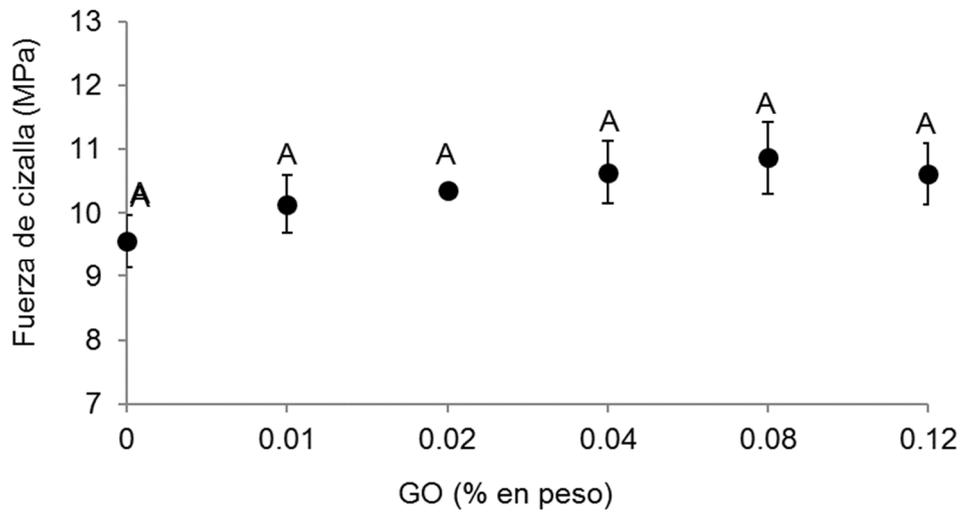


FIG. 14B

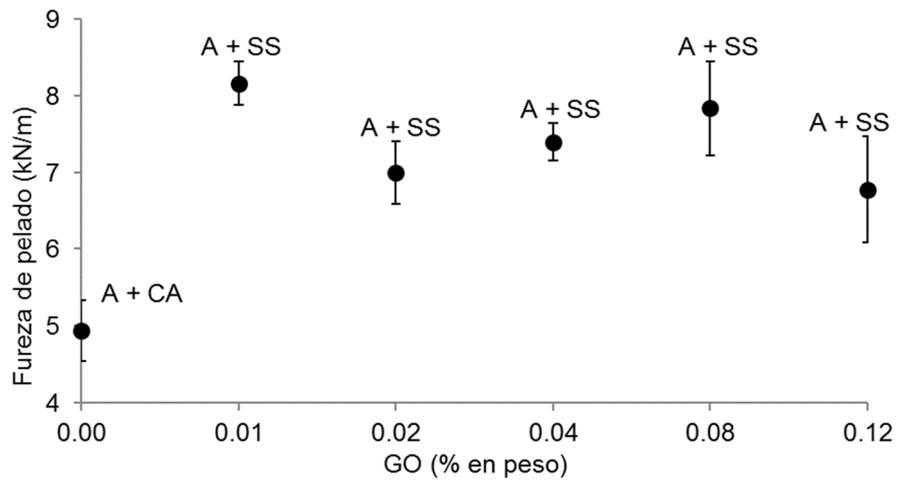


FIG. 15

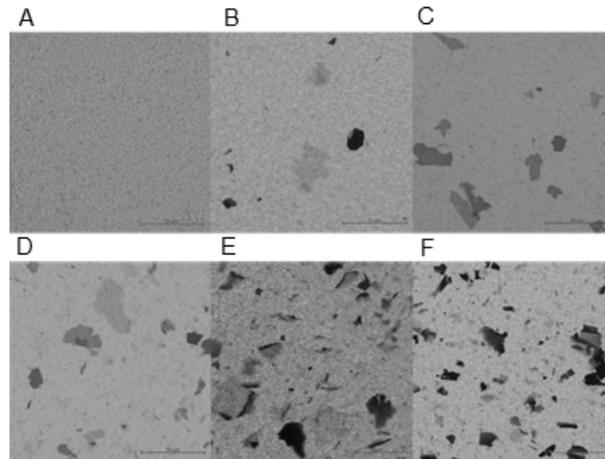


FIG. 16A

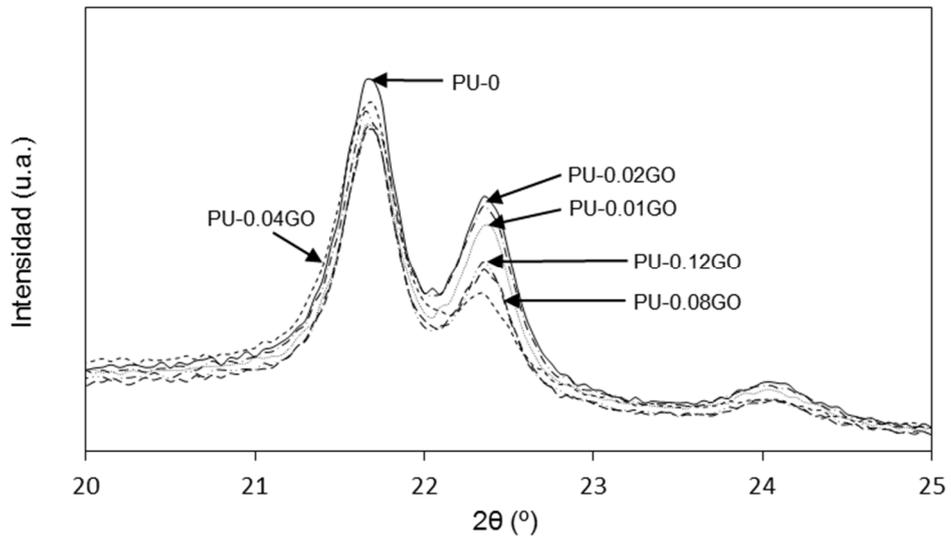


FIG. 16B

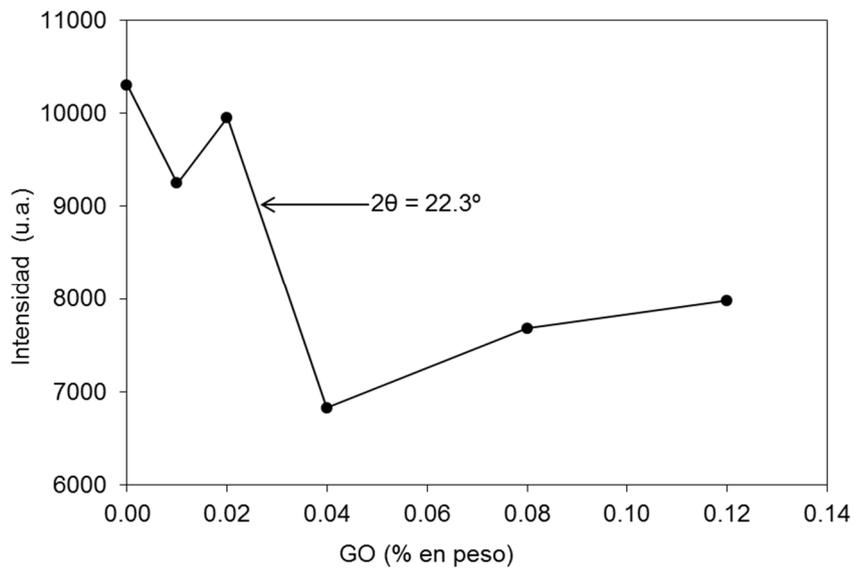
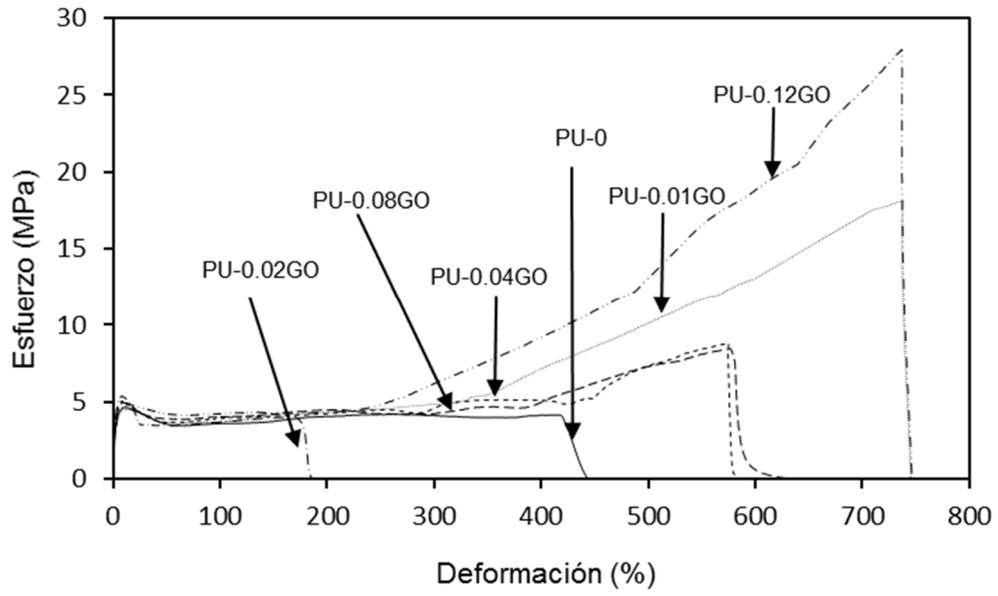


FIG. 17





- ②① N.º solicitud: 201830167  
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.02.2018  
 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
X	BERA, MADHAB; MAJI, PRADIP K. Effect of structural disparity of graphene-based materials on thermo-mechanical and surface properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites. . Polymer, 11/05/2017, Vol. 119, Páginas 118-133, <DOI: 10.1016/j.polymer.2017.05.019 >. apartados 1, 2 y 4.	1-4,9-13
X	APPEL, ANNA-KATHARINA; THOMANN, RALF; MÜLHAUPT, ROLF. Polyurethane nanocomposites prepared from solvent-free stable dispersions of functionalized graphene nanosheets in polyols. Polymer, 12/09/12, Vol. 53, Páginas 4931-4939, <DOI: 10.1016/j.polymer.2012.09.016. Apartados 1-2.	5 -13
X	POKHAREL, PASHUPATI, et al. . High performance polyurethane nanocomposite films prepared from a masterbatch of graphene oxide in polyether polyol. . Chemical Engineering Journal, 23/05/2014, Vol. 253, Páginas 356-365, <DOI: 10.1016/j.cej.2014.05.046 >. Apartado 2.	5 -13

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:

<p><b>Fecha de realización del informe</b> 21.06.2018</p>	<p><b>Examinador</b> V. Balmaseda Valencia</p>	<p><b>Página</b> 1/2</p>
---	--	------------------------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C09J175/08** (2006.01)

**C01B32/182** (2017.01)

**B82Y30/00** (2011.01)

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

C09J, C01B, B82Y

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

INVENES, EPODOC