

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 178 508**

⑫ Número de solicitud: 009801203

⑮ Int. Cl.<sup>7</sup>: C08L 101/12

H01B 1/22

H01B 1/24

C08K 3/04

C08K 3/08

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑯ Fecha de presentación: **03.06.1998**

⑰ Solicitante/s:

**UNIVERSITAT DE VALÈNCIA. Estudi General  
C/ L'Antiga Senda de Senent, 11  
46023 Valencia, ES**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2002**

⑰ Inventor/es: **Vicente Pedrós, Francisco;  
Trijueque Monge, José;  
Navarro Laboulais, Javier;  
Monleón Ombuena, Concepción;  
Sanmatías Izquierdo, Ana;  
García Jareño, José Juan y  
Martí Ballester, Juan Miguel**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**16.12.2002**

⑰ Agente: **No consta**

⑯ Título: **Procedimiento para modificar las propiedades redox, y electroquímicas de materiales compuestos poliméricos.**

⑯ Resumen:

Procedimiento para modificar las propiedades redox y electroquímicas de materiales compuestos poliméricos a base de introducir polvo de grafito en su interior, consistente en la dispersión de las partículas de grafito finamente dividido dentro del material compuesto, ya sea realizando un tratamiento térmico o no, siendo el proceso de endurecimiento del material por vía química o física, para producir productos acabados de materiales compuestos, en los que se hayan introducido materiales conductores de la electricidad, tales como metales y sus óxidos. El papel del grafito consiste en modificar las propiedades redox, electroquímicas y conductoras, así como sus prestaciones mecánicas, ópticas y estéticas. Estas piezas son susceptibles de ser recubiertas por otros materiales, tales como films electrogenerados o depósitos de sustancias que requieran de transferencia electrónica para mostrar sus propiedades redox, electroquímicas o electrocatálicas. Tiene aplicación en acumuladores, en construcción y cableado, en dispositivos eléctricos y electroquímicos en general, así

como en recubrimientos electrocrómicos, inhibidores de la corrosión y en catálisis y, electrocatálisis.

ES 2 178 508 A1

## DESCRIPCION

Procedimiento para modificar las propiedades redox, y electroquímicas de materiales compuestos poliméricos.

### Estado de la técnica

La presente invención se encuadra dentro del campo técnico de la fabricación de materiales compuestos conductores de la electricidad que pueden presentar, además de transporte de cargas a su través, propiedades redox o electroquímicas, tales como la corrosión, el electrocrómismo, o procesos catalíticos o electrocatalíticos. El empleo de materiales compuestos cargados con metales o sus óxidos está muy extendido en la industria, por ejemplo en la fabricación de pinturas conductoras, en recubrimientos protectores de la contaminación electromagnética, en dispositivos electrocrómicos, etc.

Los materiales compuestos tienen numerosas aplicaciones en el terreno tecnológico [I.C.Visconti, Pol. Plast. Tech. Eng.,1992, 31,1-59]. Inicialmente estos materiales fueron diseñados para ser utilizados con fines estructurales en la industria aeroespacial, naval y del automóvil. Las razones son obvias, combinan unas excelentes propiedades mecánicas junto a una baja densidad. Dependiendo del fin para el cual están destinados, los materiales compuestos estructurales se pueden distinguir en i) reductores de peso, ii) reductores de ruido y vibraciones, iii) mejoradores de la resistencia al impacto o iv) mejoradores de la resistencia a la abrasión de los polímeros. Por otra parte, el grafito y el negro de humo son cargas muy extendidas en la industria del plástico. Su utilización es adecuada cuando se pretende modificar propiedades como la estabilización frente a la radiación UV [H.S.Katz y J.V.Milewski, Handbook of fillers for plastics, Van Nostrand Reinhold, 1987, New York], la mejora de las propiedades mecánicas [G.Lubin (Editor), Handbook of composites, Van Nostrand Reinhold, 1982, New York], como agente colorante y de opacidad, para la mejora de la conductividad térmica y eléctrica [R.A.Swor, D.R. Harris, F. Lyon, Carbon blacks for electrical conductivity applications, Kaust. Gumm.Kunst., 1983; 37,198-206, S.N.Maiti y K.Ghosh Thermal characteristics of silver powder-filled polypropylene composites, 1994; F.Lin, G.S. Bhatia, J.D. Ford, Thermal conductivities of powder-filled epoxy resin., J. Appl. Pol. Sci., 1993, 49, 1901-1908; B.Garnier, D.Delaunay, J.V. Beck, Int.Thermophys., 1992; 13, 1097-1111, F Lux, J.Mat. Sci., 1993; 28, 285-301, T. Slupkowski, Int.Pol. Sci. Tech., 1986, 13,T/80-87], para la protección frente a las radiaciones electromagnéticas [Y.Ramadin y otros, 1994; 34, 145-50, M.E. Achour y otros, J. Mat.Sci.Lett,1995, 14, 1425-29]. La conductividad eléctrica de los materiales compuestos a base de partículas carbonosas y matriz polimérica depende de factores relacionados con los procedimientos de preparación y características fisicoquímicas de los materiales utilizados. Pero el objeto de esta patente se refiere a la modificación mediante la adición de grafito en polvo, de las propiedades redox y electroquímicas de los materiales poliméricos cargados con polvos metálicos, tales

como plata, cobre, aluminio, zinc, níquel, cadmio, etc., o de sus óxidos, que confieren, principalmente, a los materiales poliméricos industriales una mejora de sus propiedades de conducción eléctrica. La inclusión de estos polvos modifica las propiedades físicas, en general, del material, lo que altera su aspecto exterior y morfología superficial, por lo que estos materiales compuestos son de gran importancia en campos industriales muy diversos: catalizadores, electrodos, recubrimientos superficiales, inhibición de la corrosión, lucha contra los diversos tipos de contaminación, etc. Tras varios años de investigación se ha podido comprobar que muchas de las propiedades de este tipo de materiales compuestos sólidos se pueden explicar mediante la teoría de percolación, la cual establece que para un sistema binario material polimérico+carga conductora, existen dos umbrales de percolación. El primero, corresponde a la proporción para la cual se forma un único camino conductor y se dice que percola la electricidad del material a su través, mientras que el segundo umbral, corresponde a una proporción característica en la que el material conductor es mayoritario en volumen y tan sólo hay un camino formado por material no conductor. La conducción eléctrica puede interpretarse desde varias perspectivas, pero la contribución cuantitativamente más importante, se basa en el contacto directo entre las partículas dispersas en el medio polimérico. Los electrones se transfieren entre estas partículas metálicas o entre sus óxidos. Aunque el aumento de conductividad no tiene porque ser lineal con el aumento de carga conductora, conforme ésta es mayor, mejor debe ser aquella, pero un aumento de carga implica una modificación de las propiedades físicas y en general un encarecimiento del producto, además de mayores dificultades de procesado: dificultades de homogeneización, aparición de posos, etc. El procedimiento que se propone mejora estos últimos extremos, puesto que permite que la corriente eléctrica circule a través del material, por contacto directo entre las partículas, ya bien sean de grafito o de la carga conductora, por lo que se consigue una buena distribución de partículas, así como una menor densidad y un abaratamiento de los costos. A estas conclusiones se ha llegado tras experimentar, mediante técnicas electroquímicas (voltametría, impedancia electroquímica, cronoamperometría, potenciómetría, conductimetría, crono-potenciómetría, polarización potencióstática, generación galvanostática) y de caracterización de materiales (análisis termo-gravimétrico, universal de ensayos mecánicos, microscopía óptica, microscopía electrónica, R.X, IR, puente LCR, etc.) de materiales compuestos que contenían resinas o plásticos (alcídicas, poliuretanos, poliésteres, poliéteres, acrílicas, urea-formol, epoxídicas, poliolefinas, cloruro de polivinilvinilo, cetónicas, derivados de la celulosa, etc.) y polvos metálicos dispersos en distintas proporciones (cobre, cadmio, níquel, hierro, zinc, aluminio) a los que se les añadía también polvo de grafito de un diámetro promedio de 15 micrómetros.

### Descripción del invento

La presente invención se refiere a un procedimiento para modificar las propiedades redox

y electroquímicas de materiales compuestos poliméricos mediante la inclusión de partículas de grafito dispersas en el interior del material compuestos. El procedimiento se caracteriza porque consiste en mezclar íntimamente el material polimérico y sus cargas metálicas o sus óxidos con el polvo de grafito en proporciones variables, transformar la mezcla en un sólido o aplicarla superficialmente, tanto con tratamiento térmico como a temperatura ambiente.

El grafito actúa como aditivo que mediante el proceso de percolación eléctrica afectando al transporte y transferencia de electrones a su través, formando inicialmente zonas hidrófobas que alteran la naturaleza de las interfaces internas y por tanto las propiedades redox y electroquímicas del material compuesto. La generación de interfaces grafito/polímero, grafito/conductor y grafito/otros componentes, modifica termodinámicamente y cinéticamente los procesos que tienen lugar en el interior y en la superficie del material compuesto manufacturado o en su aplicación final. Las interfaces de grafito son susceptibles de ser modificadas mediante la absorción de gases reactivos, disolvente e iones, que se producen en el uso de los materiales compuestos, con lo que la las superficies de grafito, inicialmente hidrófobas, se transforman, por la inclusión de iones y la formación de enlaces químicos carbono-oxígeno, en superficies capaces de mostrar una fuerte iteracción químico-física con otros tipos sustratos, incluyendo con esto materiales inorgánicos, como vidrios silícicos, las cargas del material o la propia matriz polimérica. Esta transformación superficial de las partículas de grafito, que puede ser forzada mediante métodos físicos, no es óbice a que en su conjunto, y de forma general, la adición de grafito al sistema, conlleve un aumento de la conductividad eléctrica, pero presenta otras interesantes posibilidades que son el objeto de esta patente: Las partículas de grafito, por contacto con otras partículas conductoras del material compuesto hacen de puente para el transporte electrónico que en su ausencia se daría estadísticamente en menor extensión, lo que facilita el desarrollo de procesos electroquímicos por transferencia electrónica entre las partículas de grafito y los centros redox, ya sean las propias partículas metálicas y sus óxidos, o sustancias electroactivas. Estos origina alteraciones redox y electroquímicas de todas las interfaces, externas y externas del material compuesto que son aprovechables con gran finalidad de usos:

- a) Intercalación de iones en electrodos para acumuladores, tales como en electrodos compuestos de níquel o de cobre, por lo que se facilita los procesos de carga/descarga por unidad de masa, lo que es de utilidad para sistemas utilizables en locomoción.
- b) Incremento de la eficacia de películas inhibidoras de la corrosión metálica, constituidas por materiales compuestos de sustrato polimérico, sus aditivos y cargas de zinc, aluminio e hierro, que se corroen, u oxidan, dando lugar a una protección barrera y de sacrificio. La adición del grafito a estos sistemas les confiere un mayor rendimiento,

en tanto que las partículas metálicas que se oxidan, pueden tomar o ceder lectores de las propias partículas de grafito, por lo que el grafito permite disminuir las cantidades requeridas de los metales dispersos en el material compuesto, con las consiguientes ventajas tecnológicas, económicas y ecológicas que esto conlleva.

- 5 c) La inclusión de grafito en materiales compuestos proporciona soporte de morfología superficial controlable para procesos redox heterogéneos que se dan sobre catalizadores y electrocatalizadores a base de sistemas redox, como pueden ser eftalocianinas metálicas, hexacianometalatos o compuestos de los metales de transición cuyos distintos estados de oxidación son de gran utilidad para la catálisis y electrocatálisis de generación de cloro, oxígeno, hidrógeno, síntesis de compuestos orgánicos, etc, introduciendo, la presencia de grafito, la facilidad de transferencia electrónica y por tanto un incremento del rendimiento por kilogramo de catalizador o de electrodo compuesto.

#### Modo de realización de la invención

La preparación de los materiales compuestos del tipo material polimérico + partículas de carga conductora requiere de la dispersión de la carga por los procedimientos tecnológicos que se emplean en la Industria de transformados plásticos y de resinas. Dependiendo del tipo de material polimérico se requieren métodos distintos de manufacturación de las dispersiones para optimizar las propiedades reológicas del sistema. Son de destacar tres tipos diferentes de métodos: a) La dispersión utilizando disolventes, tal y como se hace en la fabricación de barnices y pinturas b) La dispersión directa en resinas líquidas a temperatura ambiente que solidifican por reticulación y c) la dispersión en plásticos mediante métodos de control de la temperatura y presión de materiales inicialmente sólidos. Todos estos materiales se aplican por técnicas comercializadas bien extendidas, tales como: métodos aerográficos, métodos de cortina, métodos electrostáticos, embutición, inyección extrusión, extrusión reactiva, etc., para conseguir los productos manufacturados a los que las cargas metálicas conductoras o sus óxidos confieren propiedades estéticas y eléctricas con aplicaciones distintas, por ejemplo en pinturas conductoras para uso en electrónica y circuitería, pinturas anti-radar y electrocrómicas, pinturas metalizadas para vehículos, pinturas anticorrosivas, electrodos compuestos para baterías, electrodos modificados para sensores químicos y biológicos, para transductores de presión, para electrodos de electroerosión en la industria del moldeado, para la protección de la contaminación electromagnética, etc. En todas estas aplicaciones las propiedades físicas, tamaño y morfología de las partículas conductoras afectan a las propiedades finales del material compuesto. Una de las características de los metales es su alto peso específico en relación con el material polimérico, otra, es su precio relativamente elevado. Pues bien, la presente patente consiste en sustituir parte del metal

por grafito en polvo, con ello se consigue disminuir el precio y el peso específico del material, además de facilitar la homogeneidad eléctrica del material compuesto, ya que el grafito se mantiene bien en suspensión en los distintos tipos de medios donde se puede hacer la dispersión de las cargas.

5 a) *Dispersión mediante el uso de disolventes*

Basta dispersar, mediante agitación el grafito en un disolvente orgánico como los hidrocarburos aromáticos xileno o tolueno y adicionar el material polimérico y los aditivos y demás cargas. Como vehículo se pueden emplear resinas alcídicas, poliésteres, acrílicas, P.V.C., nitrocelulosas, resinas epoxídicas, ureáticas, fenólicas etc, dependiendo de cual se emplee y la finalidad de manufacturado se introducirán otros disolventes, platificantes, tensoactivos, humectantes etc., y se someterán a operaciones de molturado, filtrado, curado, etc., tal y como requieran las prestaciones del producto (barniz, esmalte, pintura, etc.) En todo caso el material deberá contener cargas metálicas o de sus óxidos y el contacto entre ellas se facilitará por el procedimiento de haber introducido partículas de grafito que permiten el transporte de electrones y por tanto confieren al producto ya aplicado las características de un material conductor o semiconductor de la electricidad.

Pero no todos los materiales compuestos conductores utilizan en su preparación dispersiones mediante el uso de disolventes. Cada tipo de material requiere de un método para la incorporación homogénea de las partículas de grafito. A continuación se expone el procedimiento para incorporar el material a tres tipos de bases poliméricas distintas.

10 b) *Incorporación del grafito a resinas líquidas tales como las epoxídicas*

Las resinas epoxídicas suelen ser poliéteres con grupos hidroxilo y epoxídico en los extremos de la cadena que permiten su reticulación con endurecedores poliamínicos. Las resinas primarias suelen ser líquidos cuya viscosidad aumenta con el grado de polimerización. El proceso de endurecimiento o de reticulación consiste en la reacción de los grupos epoxídicos. Este entrecruzamiento producirá una estructura tridimensional muy estable que conferirá al material sus propiedades mecánicas. Para la preparación de los materiales compuestos ha sido utilizada la resina EPOSIER 7020 junto con el reticulador ND 0702, ambos productos de SIER, S.A. El procedimiento de mezcla consiste en pesar cierta cantidad de resina, añadir la cantidad apropiada de reticulador e incorporar la cantidad de grafito necesaria para alcanzar la proporción en peso deseado. Para mezclas conteniendo un 15 % de ND 0702 sobre 100 partes de EPOSIER 7020, la resistencia eléctrica de muestras del material ya curado, de  $1 \text{ cm}^2$  de sección y 0'5 cm de longitud varía desde  $3.500 \Omega$  para un 46 % hasta  $1 \Omega$  con un contenido del 8 % en peso del total.

15 c) *Sistema de dispersión en termoplástico del tipo grafito+polietileno*

Los polietilenos de alta densidad son poliolefinas lineales que permiten un gran empaquetamiento de las moléculas. La matriz polimérica utilizada para la elaboración de estos materiales es un polietileno de alta densidad (HDPE, Al-

20 cidia, REPSOL S.A.) de grado técnico con los aditivos adecuados para su procesabilidad y estabilidad. El HDPE es un material termoplástico cuyo punto de fusión está en torno a los  $142^\circ\text{C}$  por lo que habrá que trabajar por encima de esta temperatura para poder procesarlo. Las etapas hasta la obtención de los materiales consisten en:

- 1.- Mezclado: se realiza en un molino de rodillos
- 2.- Triturado: se realiza en frío con un molino de cuchillas.
- 3.- Prensado: llevado a cabo en una prensa de platos calientes.
- 4.- Corte: utilizando una fresadora y sierra de diamante.
- 5.- Montaje de los electrodos.

25 *Mezclado del grafito y polietileno en el molino de rodillos*

El molino de rodillos (COLLINS, WALZ-WERK 110) consiste en dos cilindros paralelos de aproximadamente 12 cm. de diámetro que giran en sentido contrario. Para el proceso de mezcla deben ser controlados cuatro parámetros independientes:

- 1.- *Temperatura*: es posible fijar las temperaturas de ambos rodillos por separado así como las temperaturas de los extremos y central de cada rodillo. Para evitar la existencia de demasiados parámetros libres, se selecciona una temperatura de trabajo de  $150^\circ\text{C}$ , muy superior al punto de fusión del polímero, que permite una viscosidad suficientemente baja de la mezcla grafito+polietileno. Para más altos contenidos en grafito (del orden del 65 % en peso), la temperatura llega a elevarse hasta  $160^\circ\text{C}$ . No es conveniente superar dicha temperatura ya que se observa la formación de unas incrustaciones en los extremos del rodillo, sin duda debido a la degradación del polímero.
- 2.- *Velocidad*: este parámetro suele ser variado constantemente durante el proceso de mezcla. Los valores utilizados oscilan entre 10 y 30 r.p.m., siendo el valor de 20 r.p.m. el normalmente utilizado cuando se agrega el grafito al material fundido.
- 3.- *Fricción*: proporciona, en %, la relación de velocidades entre los rodillos. Puede tener un valor positivo o negativo. Cuando es positivo, el rodillo trasero gira al % indicado más rápido que el delantero, siendo lo contrario para una fricción negativa. Esta diferencia de velocidades de giro aumenta el gradiente de velocidades en la zona de separación entre los rodillos que es donde realmente se realiza la mezcla. Por lo general la fricción se ajusta al 0 % durante el proceso de mezclado, pero se varía su valor cuando se desea cambiar la mezcla de un rodillo a otro.
- 4.- *Separación entre rodillos*: Si bien los parámetros anteriores tienen su importancia, la separación entre rodillos puede superar a todos ellos. Durante el proceso de mezcla la separación entre rodillos es constantemente

variada para ajustar las propiedades reológicas de la mezcla a la velocidad de los rodillos y mejorar la uniformidad del producto. Para la elaboración de las mezclas se suele partir de una separación de 0.5 mm. pudiendo llegar a 2.0 mm. dependiendo de la cantidad de material y la proporción de carga.

### *Molino de cuchillas*

Una vez realizada la mezcla como se describe en el punto anterior, se deja enfriar el material y se procede a su trituración. Se utiliza para ello un molino destinado a tal fin que utiliza un tamiz con una luz de 2.0 mm. La razón de triturar hasta este tamaño hay que buscarla en el hecho de que para altos contenidos en grafito, la mezcla fundida tiene una alta viscosidad y las partículas grandes tienden a soldarse por las paredes pero no fluye por los huecos que quedan entre las partículas. Reduciendo el tamaño de partícula y aplicando altas presiones este problema se reduce considerablemente.

### *Prensado del material*

Esta etapa consiste en recoger el material triturado en la etapa anterior y elaborar una placa uniforme. Para ello se ha utilizado una prensa hidráulica (COLLINS, PRESSE 300) cuyas planchas pueden calentarse muy por encima de la temperatura de fusión del material. Para la preparación de las placas se escoge un marco de acero con un espacio libre central de 120 x 100 x 4 mm. (48 cm<sup>3</sup>) y se dispone el material en una estructura de apilada, tal como se refleja en la Fig. 1. Las planchas de acero aseguran la planitud y uniformidad de la presión aplicada, mientras que las de aluminio, impiden la adherencia del material a los platos de la prensa, tal y como se esquematiza en la figura 1.

El proceso de calentamiento de las planchas de la prensa se realiza sin aplicar presión alguna, mientras que el de enfriamiento se realiza en la última etapa de presión. La temperatura de 180°C y la presión de 200 bar aseguran la fusión y uniformidad de las placas obtenidas. Para muestras de 1 cm<sup>2</sup> de sección y 0'5 cm de longitud, las resistencias eléctricas varían desde, por ejemplo, 6.000 Ω en las que contienen el 41 %, hasta 184 Ω en las que contienen un 52 %.

## Ejemplos de aplicación

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, los cuales no son limitativos de su alcance, el cual viene definido exclusivamente por la nota reivindicatoria adjunta. En primer lugar se muestran tres ejemplos de cómo dispersar el grafito dentro de una matriz polimérica y en segundo lugar se muestran otros tres ejemplos de cómo el propio grafito es capaz de transferir electrones a sustancias que presentan pares redox en experiencias electroquímicas. El efecto del grafito se ha podido observar en sistemas que contienen polvos de zinc, cobre, aluminio, hierro y cadmio, etc., incluidos en diversas matrices poliméricas y sobre las que se han modificado su superficie por depósito de capas orgánicas, inorgánicas y metálicas. Se muestran dos tipos particulares de material es compuestos, a modo de ejemplo, cons-

tituidos por partículas conductoras dispersas en una matriz polimérica: de resina-epoxídica y de polietileno, respectivamente, los cuales requieren de procesos de transformación bien establecidos tecnológicamente.

a): *Modificación superficial con Azul de Prusia de electrodos compuestos con base de resina epoxídica*

Una vez el molde electródico está lleno, la reticulación se lleva a cabo en una estufa a 90°C durante 15 min. Todos los materiales tienen el aspecto de cilindros de 0.9 cm de diámetro con unas buenas propiedades mecánicas. Sin retirar la masa del molde de polietileno que servirá como aislante y definir bien el área de trabajo, se cortaron pequeños cilindros de unos 0.6 cm de largo con una sierra de diamante. La cara opuesta a la superficie de trabajo se recubrió con pintura de Ag coloidal y se colocó un pequeño cable de cobre como drenaje de la corriente. Este contacto entre el electrodo, la plata y el cable se selló con un adhesivo epoxídico (tipo Araldit®) puliéndose la superficie de trabajo con papel de esmeril N° 600.

Los depósitos de Azul de Prusia se realizan galvanostáticamente: Considerando la superficie de los electrodos de  $0.636 \text{ cm}^2$  se deposita con una densidad de corriente aparente de  $40.0 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Las disoluciones de partida son  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  0.01 M en  $\text{KCl}$  0.4 M. Estas disoluciones se utilizan recién preparadas. El tiempo de deposición se fija en 180 s, de donde la carga total que circula por el circuito es de 4.58 mC. El electrodo de referencia utilizado todas las experiencias es  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{sat.})$ .

En la figura 2 se recogen los voltamogramas del PB sobre diferentes electrodos para el sistema Azul de Prusia  $\leftrightarrow$  Sal de Everitt. Sobre las curvas se indica la proporción en peso. En todos los casos la carga de depósito fue  $\Omega_d = 4.58$  mC, la velocidad de barrido,  $v = 20$  mV s $^{-1}$ ,  $T=298$  K;  $[KCl] = 0.4$  M. Se observa que para proporciones inferiores al 60% la deformación debido a la caída óhmica es muy elevada, observándose una disminución en la altura y un ensanchamiento de los picos, así como un desplazamiento de los potenciales de pico.

b): Modificación superficial con Azul de Prusia de electrodos con base de polietileno

La etapa de Corte y Preparación de las Muestras se realiza con una fresadora automática. Este paso es necesario para asegurar la uniformidad dimensional entre las diferentes muestras. El tamaño de estas es de 50 x 6 x 4 mm. Estas barras son posteriormente embutidas en un cilindro de resina epoxídica, del mismo tipo que la utilizada en los ejemplos anteriores, para asegurar su aislamiento y de sucesivos cortes transversales se obtienen los electrodos. Una vez que tenemos las barras de material compuesto, se cortan con una sierra de diamante pequeños cilindros de unos 0.6 cm de largo. Una de las caras es pulida y cubierta con una capa de pintura de Ag coloidal. Esta cara se pone en contacto con un cable de Cu cuyo extremo es plano para asegurar la adherencia. Posteriormente se sella el contacto con un adhesivo epoxídico. Nuevamente, la superficie de trabajo es pulida con un papel de esmeril N°

600. En este caso los electrodos están constituidos por un pequeño paralelepípedo de dimensiones 10x6x4 mm aproximadamente cuya mitad superior es completamente recubierta por pintura de Ag, la otra parte, la inferior, es cubierta por sus caras con cinta aislante de Teflón® para asegurar un aislamiento con la disolución y mantener constante un área de electrodo expuesta a la disolución de 6x4 mm.

Los electrodepositos se realizan en las mismas condiciones que se realizaron con los electrodos compuestos de grafito, es decir, en condiciones galvanostáticas con una densidad de corriente de  $40.0 \mu\text{A cm}^{-2}$  referida al área macroscópica del electrodo ( $0.24 \text{ cm}^2$ ) Las disoluciones de partida fueron  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  ambas a 0.01 M en  $\text{KCl}$  0.4 M preparadas inmediatamente antes de su utilización. El tiempo de depósito se fija en 180 segundos por lo que la carga de depósito, supuesto un rendimiento del 100%, es de 4.58 mC.

En la figura 3 se representa el voltamograma cíclico para el sistema Azul de Prusia/ Sal de Evertt (ES) para el electrodo compuesto de polietileno con un 65 % en peso de grafito. El medio es  $\text{KCl}$  1.0 M y  $\text{HCl}$  0.01 a  $25^\circ\text{C}$ . En esta figura se representan el primer y segundo ciclos del vol-

5 tamograma entre 0.6 y -0.2 V, obtenidos a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ .

c): *Procesos redox del azul cupromerónico sobre electrodos compuestos*

10 Se depositaron sobre las muestras de los ejemplos anteriores que contenían un 60 % de grafito en peso, sendas dispersiones en matriz de Nafion® del colorante ftalocianínico azul cupromerónico. En los voltamperogramas de la figura 4, en la que la línea continua corresponde al voltamgrama obtenido sobre compuesto epoxídico y la línea discontinua corresponde al voltamgrama obtenido sobre compuesto de polietileno, se detectan los procesos electroquímicos, en forma de picos que corresponden a las transferencias electrónicas de los procesos redox a que da lugar esta ftalocianina de cobre, lo cual demuestra que en el seno del material compuesto se ha producido el transporte electrónico correspondiente.

15 20 Estos tres ejemplos ponen en evidencia que el contenido en peso de grafito modifica las propiedades eléctricas de los materiales compuestos, de la misma forma que también se puede constatar mediante las medidas de resistencia eléctrica y capacidad eléctrica.

25 30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para modificar las propiedades redox y electroquímicas de materiales compuestos poliméricos a base introducir polvo de grafito en su interior, consistente en la dispersión de las partículas de grafito finamente dividido dentro del material compuesto, ya sea realizando un tratamiento térmico o no, siendo el proceso de endurecimiento del material por vía química o física, para producir productos acabados de materiales compuestos, en los que se hayan también introducido materiales conductores de la electricidad, tales como metales y sus óxidos.

2. Un procedimiento basado en la reivindicación 1 de utilidad para intercalación de iones en electrodos para acumuladores, baterías o pilas, tales como en electrodos compuestos de metales en una matriz polimérica, por lo que se facilita los procesos de carga/descarga por unidad de masa.

3. Un procedimiento basado en las reivindicaciones 1) y 2) en las que los metales a emplear son cobre, níquel, zinc, aluminio, hierro y plomo.

4. Un procedimiento basado en la reivindicación 1) en que el material compuesto se utiliza como recubrimiento protector, tal como una

pintura o esmalte, de la corrosión de un sustrato metálico.

5. Un procedimiento basado en las reivindicaciones anteriores en las que el material compuesto se modifica superficialmente o en volumen mediante sustancias susceptibles de sufrir procesos redox, tales como compuestos de los metales de transición, con finalidad electrocatalítica o catalítica en reacciones químicas.

10 10. Un procedimiento basado en las reivindicaciones 1) a 4) en las que el material compuesto se modifica superficialmente o en volumen mediante sustancias electrocrómicas, tales como hexacianoferratos y ftalocianinas, con el objeto de alterar su absorción de radiación electromagnética.

15 15. Un procedimiento basado en las reivindicaciones anteriores para la construcción de electrodos y materiales piezoresistivos susceptibles de ser utilizados en sensores analíticos, trasductores de presión, sensores eléctricos y magnéticos.

20 20. Un procedimiento basado en construir objetos basados en la reivindicación 1) sobre los que se depositan capas metálicas (cobre, plomo, estaño, oro, plata, níquel, cromo, cadmio, paladio, etc.) por métodos químico-físicos.

30

35

40

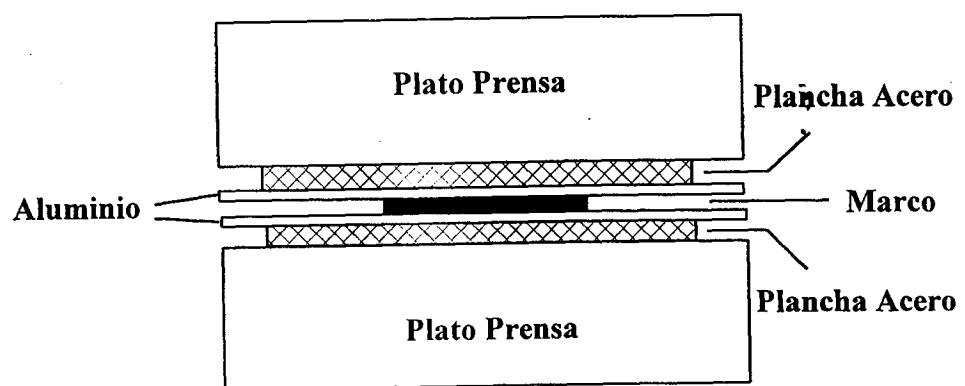
45

50

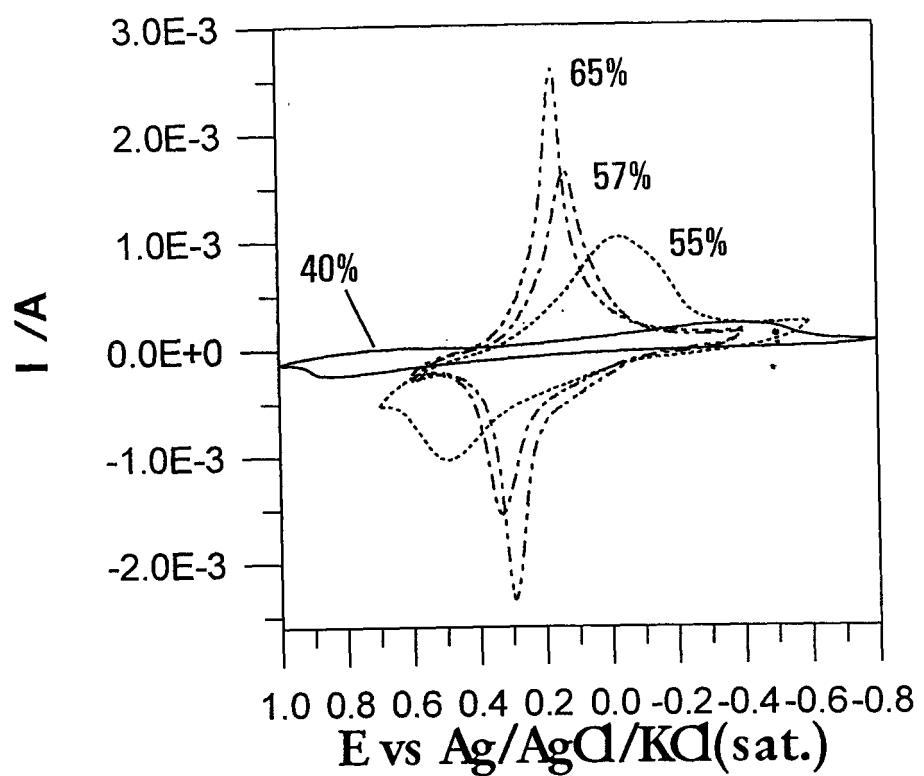
55

60

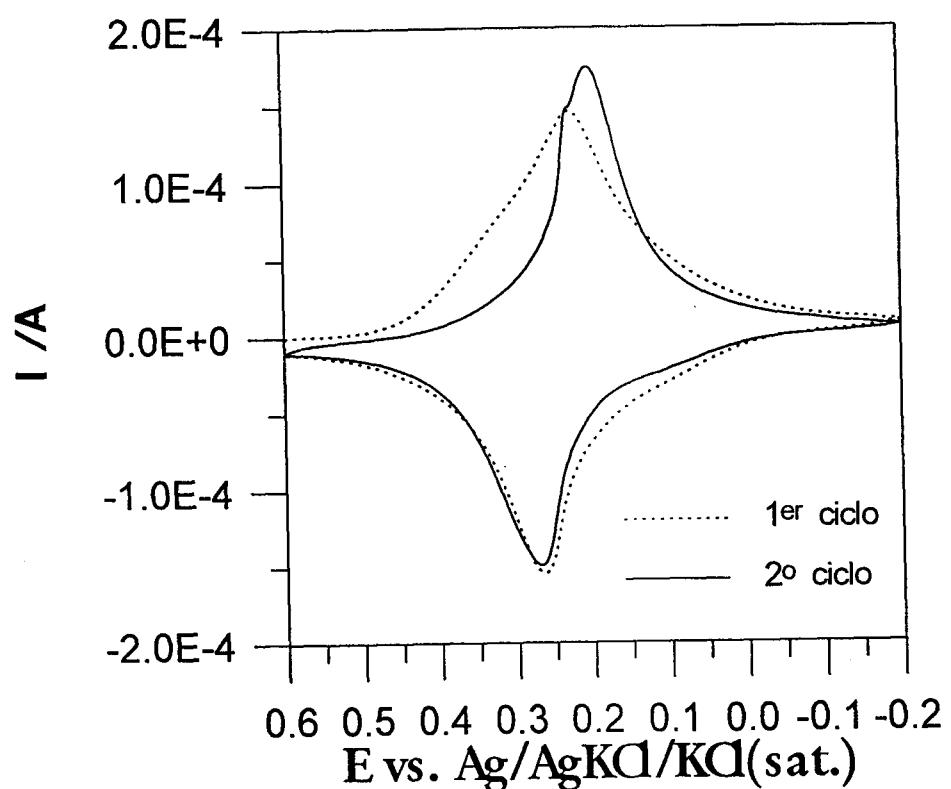
65



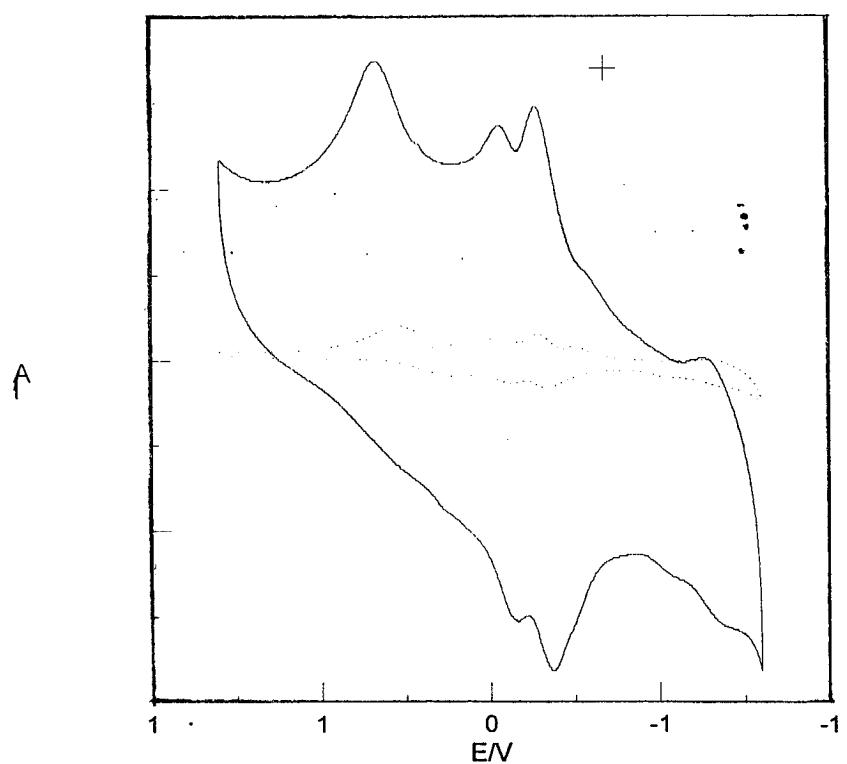
-figura 1-



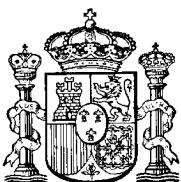
-Figura 2-



-Figura 3-



-Figura 4-



## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C08L 101/12, H01B 1/22, 1/24, C08K 3/04, 3/08

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 4288353 A (SAVIN ALUMINIUM LTD) 08.09.1981, todo el documento.	1-3
Y		7,8
X	JP 06-084585 A (UBE IND LTD) 25.03.1994 (resumen) [en línea] [recuperado el 29.10.2002]. Recuperado de: EPO PAJ Database	1,3
X	JP 05-050553 A (KAWASAKI STEEL CORP) 02.03.1993 (resumen) [en línea] [recuperado el 29.10.2002]. Recuperado de: EPO WPI Database	1,3,4
X	US 5122215 A (NIPPON GRAPHITE INDUSTRIES LTD.) 16.06.1992, todo el documento.	1,3,8
Y	US 5043622 A (HOECHST CELANESE CORP.) 27.08.1991, todo el documento.	1,3,7,8
A	ES 2108041 A (ZIPPERLING KESSLER & CO) 16.12.1997, todo el documento.	1

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

O: referido a divulgación no escrita

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

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

A: refleja el estado de la técnica

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 31.10.2002	Examinador M. Cornejo Muñoz	Página 1/1
--	--------------------------------	---------------