



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 354 545**

⑫ Número de solicitud: 200901133

⑮ Int. Cl.:

C09C 3/04 (2006.01)

C09C 3/08 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

B82Y 30/00 (2001.01)

C09C 1/00 (2006.01)

C09C 1/04 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **24.04.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2011**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.03.2011

⑰ Solicitante/s:
Avanzare Innovación Tecnológica, S.L.
Antonio de Nebrija, 8
26006 Logroño, La Rioja, ES

⑱ Inventor/es: **Gómez Córdón, Julio y**
Pérez Martínez, Javier

⑲ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Modificación superficial de nanomateriales mediante técnicas sonoquímicas y de auto-ensamblaje para la formación de nanocomposites plásticos.**

㉑ Resumen:

Modificación superficial de nanomateriales mediante técnicas sonoquímicas y de auto-ensamblaje para la formación de nanocomposites plásticos.

Modificación superficial de nanomateriales mediante técnicas de ultrasonidos y de auto-ensamblaje para la formación de nanocomposites plásticos, que permitan mejorar la distribución y compatibilización en sustratos plástico, minimizando la aglomeración de los mismos.

Consiste en la modificación superficial de los nanomateriales de tamaños comprendido entre 1 y 100 nm y que pueden ser inorgánicos, metálicos o inorgánicos recubiertos de metal, empleando el auto-ensamblaje de compuestos orgánicos u órgano-inorgánicos, que presentan grupos funcionales con afinidad a las nanopartículas.

La invención consiste también en la combinación de las técnicas de modificación mediante auto-ensamblaje con técnicas de ultrasonidos. Los ultrasonidos pueden ser a varias frecuencias optimizando el proceso de des-aglomeración de los nanomateriales.

Los nanomateriales funcionalizados se emplean en la producción de nanocomposites plásticos, para obtener las propiedades funcionales deseadas, empleando para ello un mezclado en fundido empleado sistemas de extrusión de plástico.

ES 2 354 545 A1

DESCRIPCIÓN

Modificación superficial de nanomateriales mediante técnicas sonoquímicas y de auto-ensamblaje para la formación de nanocomposites plásticos.

Antecedentes de la invención

El desarrollo tecnológico de los materiales compuestos responde a la necesidad de mejorar las prestaciones de los materiales tradicionales y tratar de lograr una reducción de su peso.

En los últimos años, existe un creciente interés en la industria del plástico en el empleo de nanocomposites plásticos.

La adición de cargas nanométricas frente a las micrométricas, permite una mejora sustancial de las propiedades físicas de los composites plásticos. Es bien conocido que los nanocomposites exhiben propiedades que son muy diferentes a las de los convencionales, que están en la escala macroscópica, y que la funcionalidad o multifuncionalidad obtenida por la incorporación de nanomateriales se consigue a un costo relativamente bajo en comparación con los métodos tradicionales de incorporación de micropartículas que se utilizan para obtener composites plásticos.

Alguna de las mejoras que se obtienen al emplear nanomateriales en la formación de composites son las siguientes:

- Mejora de durabilidad debido a las mejores propiedades mecánicas
- Mejor resistencia a altas temperaturas
- Resistencia a la llama
- Resistencia a la radiación UV.
- Mejora de las propiedades de barrera
- Mejores propiedades ópticas
- Mejora en el procesado debido a la disminución de la viscosidad
- Propiedades bactericidas y bacteriostáticas
- Buenas propiedades de reciclado
- Conductividad eléctrica

La dureza y microdureza de los composites guarda una relación exponencial con la fracción volumétrica del relleno, y depende en menor medida de la dureza del relleno. Aquellos composites que contienen un mayor contenido de relleno permiten oponer una mayor resistencia a la penetración no recuperable y al desgaste abrasivo.

La resistencia a la compresión y tracción suele aumentar de forma lineal con el porcentaje volumétrico de relleno. Con un mismo porcentaje de relleno inorgánico, al disminuir el tamaño de las partículas aumenta la resistencia. No obstante, las partículas de los composites de microrelleno incrementan la viscosidad de los materiales, razón por la cual sólo se pueden utilizar cantidades limitadas de relleno, disminuyendo su resistencia a la compresión.

El proceso de desgaste se relaciona con el fracaso de la cohesión de los componentes fundamentales de las resinas compuestas (relleno, matriz, agente acoplador).

Las cargas micrométricas más utilizadas para producir composites tradicionales (microcomposites) son: carbonato de calcio, talco, fibra de vidrio entre otras. Para conseguir eficientes reforzamientos es necesario adicionar entre un 40% a 60% de carga. Sin embargo cuando las partículas de carga son de tamaño nanométrico, se consiguen similares o mejores reforzamientos a los polímeros con la adición de entre 1% a 5% de estas en comparación con las cantidades de micropartículas.

Las cargas de tamaño nanométrico más comunes son las partículas esféricas de sílice, metal, otras partículas orgánicas e inorgánicas, partículas fibrosas (nanofibras y nanotubos) y nanopartículas de estructuras laminares (carbono grafito, silicatos, aluminosilicatos y otros materiales laminados).

Descripción de los dibujos

Figura 1: Esquema del proceso de cavitación: Figura 1a: etapa 1: La burbuja se forma en las zonas de baja presión, esta burbuja tiene un comportamiento similar a un corazón latiendo. Figura 1b: etapa 2: Se produce un aumento de la presión en los alrededores de la burbuja, lo que produce un colapso de la misma. Figura 1c: etapa 3: El micro-chorro

impacta con la pared opuesta de la burbuja a una velocidad de 900 a 1200 m/s, lo que origina una onda de choque. Figura 1d: etapa 4: el micro-chorro continúa su camino por burbujas adyacentes, dando lugar a capa de cizalla entre este haz y el medio. El resultado final es una gran turbulencia.

5 Figura 2: Esquema del proceso de disgregación de aglomerados de nanopartículas empleando ultrasonidos y moléculas con capacidad de funcionalizar la superficie de las mismas mediante autoensamblaje.

10 Figura 3: Esquema de una secuencia de pulsos de frecuencia de ultrasonidos empleados para la disgregación de las nanopartículas.

Descripción de la invención

Integración de cargas en una matriz polimérica

15 Un concepto fundamental a la hora de plantearse el empleo de las cargas como refuerzo de un material polimérico es la compatibilidad existente entre estos dos materiales. Esta compatibilidad normalmente se caracteriza por tener un cierto grado de antagonismo, ya que las cargas tienen un marcado carácter hidrofílico, mientras que los polímeros tienen carácter hidrofóbico.

20 Esta situación hace que una parte importante del proceso de preparación de materiales compuestos se centre en como mejorar esta compatibilidad por la vía de modificar el carácter hidrofílico de las cargas para lograr la mejor unión cargas-matriz en su zona de interfase ya que si queremos aprovechar la gran resistencia y rigidez de la cargas, esta deben estar fuertemente unidas a la matriz.

25 La adhesión entre las cargas de refuerzo y la matriz polimérica puede ser atribuida a una serie de mecanismos que se pueden dar en la interfase, como fenómenos aislados o por interacción entre ellos.

30 Los principales tipos de adhesión son: a) *adhesión mecánica*., diversos autores han estudiado la adhesión mecánica de las cargas de refuerzo hacia la matriz polimérica entre ellos destacan: Adamson, Berger, Carroll, Gutowski. b) *atracción electrostática*: estas fuerzas aparecen como consecuencia de pequeñas cargas eléctricas entre la superficie de las partículas y el polímero, c) *interdifusión*: la fuerza de la unión entre cargas y polímero, dependerá del grado de enmarañamiento molecular y del nº de moléculas implicadas. La interdifusión puede ser promovida por la presencia de agentes plastificantes y disolventes, dependiendo el grado de difusión de la concentración molecular, de los constituyentes que intervengan y en la facilidad de movimiento molecular, d) *enlace químico*: se forma un enlace químico entre un grupo químico de la superficie de la carga y un grupo químico compatible de la matriz.

Métodos para la modificación superficial de cargas

40 La calidad de la interfase carga-matriz es significativa para la aplicación de cargas como refuerzo de matrices poliméricas. Los métodos físicos y químicos de modificación de la interfase, son de diferentes eficiencias para la adhesión entre la matriz y la carga.

Métodos físicos

45 Las cargas de refuerzo pueden ser modificadas por métodos físicos y químicos; los métodos físicos como el de alargamiento, calandrado, termo-tratamiento, y la producción de hilos híbridos para el caso de algunas fibras, no cambian la composición química de las cargas. Los tratamientos físicos cambian las propiedades estructurales y superficiales de las cargas y de este modo influyen en los enlaces mecánicos de los polímeros.

50 Las descargas eléctricas (Corona y plasma frío) son otro modo de tratamiento físico. El tratamiento Corona es una de las técnicas más interesantes para la activación de la superficie de oxidación. Este proceso cambia la energía superficial de las cargas; el mismo efecto es alcanzado por el tratamiento de plasma frío.

Métodos químicos

55 Muchas cargas fuertemente polarizadas son incompatibles con polímeros hidrofóbicos. Cuando dos materiales son incompatibles, se puede actuar introduciendo un tercer material, con propiedades intermedias entre los otros dos, y de esta forma crear un grado de compatibilidad. Hay varios mecanismos de acoplamiento de materiales:

- 60 ○ Capas débiles divisorias: Los agentes de acoplamiento eliminan las capas débiles divisorias,
- Capas deformables: Los agentes de acoplamiento producen una capa flexible y resistente,
- Capas serenas: Los agentes de acoplamiento desarrollan una región con una interfase altamente entrecruzada, con un módulo intermedio entre el de la carga y el de la matriz polimérica,
- 65 ○ Humectabilidad: Los agentes de acoplamiento incrementan la humedad entre el polímero y la carga (factor de tensión superficial crítico).

ES 2 354 545 A1

- Enlaces químicos: los agentes de acoplamiento forman enlaces covalentes con ambos materiales,
- Efecto ácido-base: los agentes de acoplamiento alteran la acidez de la superficie de la carga.

Cambio en la tensión de la superficie

La energía superficial de las cargas está estrechamente relacionada con la hidrofiliidad de la carga. Algunas investigaciones tienen interés en métodos para disminuir la hidrofiliidad. En materiales compuestos de poliéster con refuerzos de yute el tratamiento con polivinilacetato incrementa las propiedades mecánicas y la repulsión a la humedad.

Los silanos como agentes de acoplamiento pueden contribuir a propiedades hidrofílicas de la interfaz. Especialmente cuando los silanos son amino-funcionales, epoxi y los silanos-uretanos.

Impregnación de las cargas

Una mejor combinación de carga y polímero puede ser alcanzada mediante la impregnación de sustratos reforzados con matrices poliméricas compatibles con el polímero. Para este trabajo son utilizada las soluciones poliméricas o dispersiones de baja viscosidad.

Para muchos polímeros, la falta de solvente limita el uso del método de impregnación.

Enlaces químicos

Un importante método de modificación química radica en el hecho de que actúa sobre el enlace químico, incrementado la adhesión superficial. La superficie de la carga es tratada con un compuesto, que actúa formado un puente de enlaces químicos entre la carga y la matriz. Un caso especial, es el empleo de agentes de acoplamiento.

La misión de los agentes de acoplamiento es la de servir de enlace entre la carga y la matriz. Se han propuesto muchas teorías para explicar el papel del agente de acoplamiento, que han sido revisadas por Plueddemann en 1974 y Millar en 1986.

Una de las misiones que se le atribuyen es la de incrementar la energía de superficie, para asegurar una buena humectación.

Se supone que hay una zona modificada de matriz alrededor de la carga que tiene unas propiedades mecánicas intermedias entre las de la carga y las de la matriz. O bien que el agente modifica el comportamiento de la matriz en la región de la superficie de la carga o el agente adhesivo que contenga grupos R grandes, los cuales, proporcionan una capa de polímero diferente entre la carga y el resto del polímero.

Entre los principales métodos para producir enlaces químicos destacan:

Copolimerización de injerto: Un método efectivo de modificación química de cargas es la copolimerización de injerto. Esta reacción es inicializada por radicales libres de moléculas superficiales. La carga es tratada con una solución acuosa con iones seleccionados y luego es expuesta a una alta energía de radiación.

Tratamiento con compuestos que contienen grupos metanol: Los compuestos químicos que contienen grupos metanol ($-\text{CH}_2\text{OH}$) forman estables enlaces covalentes con las cargas de celulosa. Estos componentes son bien conocidos y ampliamente utilizados en la química textil. Los enlaces de hidrógeno de la carga, pueden también ser formados en esta reacción.

Tratamiento con isocianatos: Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos reforzados con cargas y PVC o PS como matriz pueden ser mejoradas con un tratamiento con isocianato de las cargas de carga o de la matriz polimérica.

El isocianato - polifenilo- polimetileno (PMPPIC) en estado puro o en solución “*en plastificante*” puede ser utilizado. El PMPPIC está químicamente unido a la matriz mediante fuertes enlaces covalentes:

Ambos PMPPIC y PS contienen anillos bencénicos, y sus electrones p-deslocalizados suministran interacciones fuertes, tal que haya una adhesión entre el PMPPIC y el PS.

Agentes de acoplamiento triazina: Los derivados de triazina forman enlaces covalentes con la carga.

La reducción de la absorción de humedad de las cargas de carga y en los materiales compuestos de los que forma parte, tratados con derivados de triazina es explicado por Zadorecki:

- Reducción del número de grupos hidroxilo de la carga, los que están disponibles para tomar humedad.
- Reducción de la hidrofiliidad de la superficie.

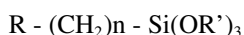
ES 2 354 545 A1

- Restringir el hinchamiento de la carga, por incremento de la red de enlaces transversales debido a enlaces covalentes entre la matriz y la carga.

Organosilanos como agentes de acoplamiento:

Los organosilanos son el principal grupo de agentes de acoplamiento para polímeros reforzados con carga de vidrio. Han sido desarrollados para acoplar cualquier polímero a las cargas minerales en la fabricación de materiales compuestos.

Los agentes de acoplamiento partiendo de los silanos, pueden ser representados de la siguiente formula:



Donde $n = 0-3$, OR' es el grupo alcoxi hidrolizable, y R es el grupo orgánico funcional.

El grupo funcional orgánico (R) en el agente de acoplamiento que produce la reacción con el polímero. Actúa como agente de copolimerización y/o para la formación de una red de interpenetración. También se conoce que la reacción de curado de cargas tratadas con silano realza la capacidad de humectación de la resina.

Los alcalosilanos sufren hidrólisis, en la etapa de formación de enlaces que se puede realizar tanto en medio ácido como en medio básico. Estas reacciones de silanoles con los hidroxilos de la superficie de la carga, pueden dar lugar a la formación de estructuras polisiloxanos.

Análogamente como sucede con las cargas de vidrio, los silanos son utilizados como agentes de acoplamiento para materiales compuestos de cargas inorgánicas polímero. Por ejemplo, el tratamiento de cargas de TiO_2 con metacrilato mejora la estabilidad dimensional del polímero. En contraste, también se ha observado una disminución de las propiedades en el compuesto formado por "coir" - poliéster insaturado después de haber sido modificados con diclorometilvinil silano.

El tratamiento por mercerizado de carga de sisal con aminosilanos antes de la formación de composites de sisal-epoxi, mejora marcadamente la repelencia a la humedad del compuesto. Estos ejemplos muestran que las teorías utilizadas para el tratamiento de cargas naturales con silanos son contradictorias.

En esta patente planteamos el empleo de las técnicas de autoensamblaje para la funcionalización de las nanopartículas previa a su dispersión en una matriz plástica.

El auto-ensamblaje puede ser definido como la formación espontánea de estructuras complejas a partir de unidades prediseñadas de menor tamaño. Las monocapas auto-ensambladas son unidades moleculares ordenadas que se forman por la adsorción espontánea (quimisorción) de un surfactante sobre un sustrato, conteniendo el primero un grupo funcional con afinidad a ese sustrato.

El primer trabajo sobre la deposición de capas delgadas sobre un sustrato metálico mediante el empleo de la técnica de auto-ensamblaje fue publicado por Zisman en el año 1946. Posteriormente, los trabajos estuvieron orientados hacia el estudio de tioles sobre oro (111) y silanos sobre SiO_2 . Sin embargo, hasta la década de los 80 no se generalizó el empleo de esta técnica, y ha sido en los últimos diez años cuando se ha producido un crecimiento exponencial en el desarrollo de estas tecnologías debido principalmente a la aparición de técnicas experimentales, como la microscopía electrónica y las técnicas difractivas, que permiten su caracterización.

Tipos de moléculas que pueden utilizarse en el campo del auto-ensamblaje

Entre las moléculas más usuales en procesos de autoensamblaje se encuentran los. n -alcanotioles, ω -mercaptoalcanoles; ácidos ω -mercaptoalcanocarboxílicos; ácidos carboxílicos; ácidos alquifosfónicos; alquil-disulfuros; alquilaminas; alquiltriclorosilanos; alquilalcoxisilanos. Alquifosfonatos, glicoles, sales de amonio, diaminas, triaminas, tetraminas, sulfosuccinatos, ftalatos o alquilsulfatos. Entre las que cabe destacar por formar los enlaces más robustos, los n -alcanotioles: $HS-(CH_2)_{n-1}-CH_3$; α,ω -alcanoditioles $HS-(CH_2)_n-SH$; ω -mercaptoalcanoles $HS-(CH_2)_n-OH$; ácidos ω -mercaptoalcanocarboxílicos $HS-(CH_2)_{n-1}-COOH$; ácidos carboxílicos $HOOC-(CH_2)_{n-2}-CH_3$; ácidos alquifosfónicos $(OH)_2OP-(CH_2)_{n-1}-CH_3$; 4-metil-4'-mercaptobifenilo, $HS-(C_6H_4)_2-CH_3$; 1,1'-dialquil-disulfuros $CH_3-(CH_2)_{n-1}-S-S-(CH_2)_{n-1}-CH_3$; alquilaminas $NH_2-(CH_2)_{n-1}-CH_3$; alquiltriclorosilanos $CL_3Si-(CH_2)_{n-1}-CH_3$; alquiltrimetoxisilanos $(MeO)_3Si-(CH_2)_{n-1}-CH_3$. Son también Dodecil sulfato de sodio, Bromuro de cetil trimetil amonio, trietanolamina, monolauratos, hexametilentetramina, polietilenglicol, bis-(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio, dodecilftalato, haluros de tetraalquilamonio o los iones citrato.

Estas moléculas se auto-ensamblan sobre la superficie de la nanopartícula, recubriendo a la misma, sin embargo, es necesario mejorar la dispersión de las mismas y evitar que estas se aglomeren (Figura 2).

En general, se acepta que las mezclas de polímeros orgánicos con partículas inorgánicas o metálicas dan lugar a una separación de fases con aglomeración de las nanopartículas que posteriormente se traduce en propiedades pobres.

ES 2 354 545 A1

Por este motivo, para conseguir una buena dispersión se han intentado muchos métodos, por ejemplo: i) modificación química superficial de las nanopartículas; ii) modificación química del polímero matriz generando grupos funcionales específicos; iii) polimerización “*in situ*”, dispersando las nanopartículas en un monómero y después polimerizando la mezcla y iv) creación de nanopartículas dentro de la propia matriz polimérica por métodos convencionales de sol-gel.

En general, estos métodos se basan en el procesado de los materiales en disolución o estado fundido. Sin embargo, principalmente cuando las partículas tienen diámetros por debajo de los 50 nanómetros, realmente es muy difícil obtener una mezcla homogénea si la cantidad de relleno supera el 5% en peso o los polímeros que se utilizan tienen una viscosidad elevada en estado fundido. Por este motivo son necesarios nuevos métodos que permitan alcanzar estos requisitos en términos de dispersión. Los métodos denominados de estado sólido como por ejemplo la molienda mecánica de alta energía podrían ser una buena alternativa aunque se ha comprobado que las cadenas del plástico se rompen.

Como alternativa empleamos ultrasonidos y el efecto sinérgico de la cavitación generada por los ultrasonidos y el auto-ensamblaje que evita que las nanopartículas una vez dispersadas se vuelvan a aglomerar debido a las repulsiones que se ejercen las partículas, además la funcionalización de las mismas permite una buena dispersión de las mismas incluso a concentraciones superiores al 25%.

Empleo de ultrasonidos para la funcionalización de las nanopartículas y para mejorar su dispersión

Los ultrasonidos son vibraciones de un material en un medio, similares a las ondas del sonido, pero con frecuencias tan altas que no son audibles por el oído humano. En general, su funcionamiento consiste en un generador de ultrasonidos y en uno o más transductores piezoeléctricos que transforman la señal eléctrica en una vibración mecánica. Esta energía vibracional se transmite al líquido a una frecuencia de hasta 200000 oscilaciones por segundo. Estas oscilaciones de presión y vacío crean una gran cantidad de microburbujas, que implosionan a gran velocidad provocando un fuerte impacto en la superficie que se quiere limpiar. Esto se conoce como “cavitación” y proporciona un método eficiente y seguro de limpieza, que además ahorra tiempo y productos químicos.

El fenómeno de cavitación tiene cuatro etapas:

Etapas 1: La burbuja se forma en las zonas de baja presión, esta burbuja tiene un comportamiento similar a un corazón latiendo. Estos latidos crean fuerzas de Bjerknes que producen el desplazamiento de las partículas que rodean a la burbuja a la superficie de ésta (figura 1a).

Etapas 2: Se produce un aumento de la presión en los alrededores de la burbuja, lo que produce un colapso de la misma, habitualmente en forma de una descarga de líquido repentina o micro-chorro en uno de los lados de la burbuja (Figura 1b).

Etapas 3: El micro-chorro impacta con la pared opuesta de la burbuja a una velocidad de 900 a 1200 m/s, lo que origina una onda de choque. El impulso creado por la onda es de aproximadamente 150.000 psi (Figura 1c).

Etapas 4: el micro-chorro continúa su camino por burbujas adyacentes, dando lugar a capa de cizalla entre este haz y el medio. El resultado final es una gran turbulencia (Figura 1d).

La gran energía y presiones generadas por los ultrasonidos, producen una mayor efectividad en la actuación de los productos químicos, lo que produce una reducción en el consumo de los mismos, menores temperaturas de trabajo y mayor efectividad.

Por otro lado, la aplicación de pulsos de ultrasonidos mejora la efectividad de la disgregación de los clusters de nanopartículas debido a la mayor efectividad de la cavitación producida por los ultrasonidos.

Sobre las dispersiones de nanopartículas, dan lugar a la des-aglomeración de las mismas y se produce el recubrimiento de las mismas mediante auto-ensamblaje (Figura 2) y esta es fácilmente medible mediante DLS (DISPERSION DE LUZ DINAMICA) como puede verse en la tabla 1 del Ejemplo 1.

El empleo de forma combinada de ultrasonidos y/o pulsos de ultrasonidos en frecuencias comprendidas entre los 10 KHz y los 150 KHz a temperaturas comprendidas entre los 10°C y los 250°C en disolventes acuosos u orgánicos produce la disgregación de los clusters de nanopartículas. Por otro lado la adición de moléculas, con capacidad de funcionalizar la superficie de las nanopartículas mediante auto-ensamblaje, en el baño de ultrasonidos permite obtener nanopulvos con alto grado de disgregación de las partículas, debido principalmente a los grupos funcionales de las mismas que evitan que estas se agreguen por las interacciones electrostáticas existentes entre las nanopartículas. Por otro lado las nanopartículas funcionalizadas permiten una mayor dispersión e integración en los plásticos.

Nanomateriales como cargas para plásticos

El término de nanomateriales engloba a todos aquellos materiales en los que al menos una de sus dimensiones se encuentra en el rango de la nanoescala, es decir, entre 1 y 100 nanómetros.

ES 2 354 545 A1

El empleo de nanomateriales es una clara alternativa al empleo de otras cargas de tamaño micrométrico en la industria del plástico debido a que si existe una buena dispersión permiten obtener las propiedades deseadas en concentraciones muy pequeñas.

Entre las nanopartículas que pueden ser funcionalizadas por auto-ensamblaje para su integración en plásticos cabe destacar:

- Nanopartículas inorgánicas como el óxido de cinc, dióxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de zirconio, sulfuro de molibdeno, sulfuro de wolframio, dióxido de silicio, hidróxido de magnesio, carburo de silicio, carburo de boro
- Nanopartículas metálicas como la plata, oro, cobre, hierro, níquel, cobalto, wolframio
- Nanopartículas compuestas por aleaciones de los elementos metálicos plata, oro, cobre, hierro, níquel, cobalto, wolframio,
- Nanopartículas inorgánicas (óxido de cinc, dióxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de zirconio, sulfuro de molibdeno, sulfuro de wolframio, dióxido de silicio, hidróxido de magnesio, carburo de silicio, carburo de boro) modificadas superficialmente por nanopartículas metálicas y compuestos por al menos uno de los siguientes materiales: plata, oro, cobre, hierro, níquel, cobalto, wolframio.

Las nanopartículas pueden ser funcionalizadas mediante auto-ensamblaje o mediante sono-autoensamblaje (ultrasonidos combinado con autoensamblaje) utilizando para ello los grupos funcionales tales como *n*-alcanotioles, ω -mercaptoalcanoles; ácidos ω -mercaptoalcanocarboxílicos; ácidos carboxílicos; ácidos alquilsulfónicos; alquil-disulfuros; alquilaminas; alquiltriclorosilanos; alquilalcóxidosilanos. Alquilsulfonatos, glicoles, sales de amonio, diaminas, triaminas, tetraminas, sulfosuccinatos, ftalatos o alquilsulfatos.

La presencia de estos grupos funcionales sobre la superficie de las nanopartículas permite una mejor dispersión de las mismas en el polímero, siendo necesaria menor cantidad de las mismas para obtener la propiedad deseada.

Las nanopartículas pueden ser dispersadas en diferentes matrices de al menos un polímero o co-polímero.

Mezclado e integración de los nanomateriales

El proceso de dispersión de las nanopartículas es fundamental a la hora de obtener un nanocomposite con buenas propiedades y optimizando la relación entre el porcentaje de nanomaterial y la propiedad deseada.

Una alternativa que permite mejorar la dispersión del nanomaterial es el empleo de un proceso mecánico de mezclado. Este proceso de mezclado mecánico se optimiza a elevadas revoluciones, siendo el equipamiento óptimo el uso de mezcladoras y turbomezcladoras.

La formación de un composite termoplástico se realiza en un proceso de mezclado en fundido, empleándose para ello una extrusora.

Ejemplo 1

Se realiza una suspensión de 15 gramos nanopartículas de óxido de zinc de 25 nm (como por ejemplo las de la empresa NANORIOJA S.L.) en un litro de isopropanol. Se introduce la suspensión en ultrasonidos a 40 KHz y se añaden 10 ml de mercaptoetanol.

Se monitoriza mediante DLS el tamaño de partícula hasta alcanzar los 25 nm.

ES 2 354 545 A1

TABLA 1

Tamaño de partícula medio medido mediante DLS

	tiempo (min)	frecuencia (KHz)	tamaño de partícula (nm)
5			
10	0	40	215
	10	40	182
15	20	40	153
	30	40	127
	40	40	105
20	50	40	88
	60	40	73
	70	40	60
25	80	40	48
	90	40	38
	100	40	30
30	110	40	26
	120	40	25
35			

Ejemplo 2

Se realiza una suspensión de 15 gramos nanopartículas de óxido de zinc de 25 nm (como por ejemplo las de la empresa NANORIOJA S.L.) en un litro de isopropanol. Se introduce la suspensión en ultrasonidos a 35 KHz durante 10 minutos y se añaden 10 ml de mercaptoetanol.

Se mantiene la suspensión en ultrasonidos y se somete a pulsos de ultrasonidos de 1 minuto de duración a 60 kHz y 9 minutos a 35 KHz según el esquema de la figura 3.

Ejemplo 3

Se realiza una suspensión de 15 gramos nanopartículas de óxido de zinc de 25 nm funcionalizado por nanopartículas de cobre de 4 nm en un litro una mezcla etanol agua 4:1 a las que se añaden 12 mililitros de una mezcla de hexadeciltrimetoxisilano, γ -aminopropiltrimetoxisilano 10:2. Se introduce la suspensión en ultrasonidos a 50 KHz, monitorizándose mediante DLS, y se mantiene el ultrasonidos hasta que se consigue disgregar los aglomerados de nanopartículas, el tiempo total es de 75 minutos.

REIVINDICACIONES

1. Un método de funcionalización de nanomateriales para su empleo en la formación de composites plásticos empleando para ello ultrasonidos y técnicas de auto-ensamblaje a temperaturas entre 10 y 250°C.

2. Un método de funcionalización de nanomateriales de acuerdo a la reivindicación 1 en el que los nanomateriales tienen al menos una dimensión entre 1 y 100 nm.

3. Un método de funcionalización de nanomateriales de acuerdo a la reivindicación 1, en el que los nanomateriales son inorgánicos y compuestos por al menos uno de los siguientes tipos: óxido de cinc, dióxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de zirconio, sulfuro de molibdeno, sulfuro de wolframio, dióxido de silicio, hidróxido de magnesio, carburo de silicio, carburo de boro.

4. Un método de funcionalización de nanomateriales de acuerdo a la reivindicación 1, en el que los nanomateriales son metálicos y compuestos por al menos uno de los siguientes materiales: plata, oro, cobre, hierro, níquel, cobalto, wolframio.

5. Un método de funcionalización de nanomateriales de acuerdo a la reivindicación 1, en el que los nanomateriales son aleaciones de los elementos metálicos compuestos por al menos uno de los descritos en la reivindicación 4.

6. Un método de funcionalización de nanomateriales de acuerdo a la reivindicación 1, en el que los nanomateriales son inorgánicos y compuestos por al menos uno de los compuestos descritos en la reivindicación 3 y modificados superficialmente por nanopartículas metálicas y compuestos por al menos uno de los siguientes materiales: plata, oro, cobre, hierro, níquel, cobalto, wolframio.

7. Un método de funcionalización de nanomateriales de acuerdo a las reivindicaciones 1-6 en la que se emplean ultrasonidos de frecuencia continua o pulsada.

8. Un método de funcionalización de nanomateriales de acuerdo a la reivindicación 7 en la que la frecuencia de los ultrasonidos se encuentra comprendida en el rango de 10 KHz a 150 KHz.

9. Un método de funcionalización de nanomateriales de acuerdo a la reivindicación 8 en el que la disolución esta compuesta por un disolvente acuoso u orgánico y una molécula con grupos funcionales capaces de dar reacciones de auto-ensamblaje sobre la superficie de los nanomateriales.

10. Un método según la reivindicación 9 en el que las moléculas con grupos funcionales capaces de dar reacciones de auto-ensamblaje sobre las nanopartículas están comprendidos entre *n*-alcanotioles, ω -mercaptoalcanoles; ácidos ω -mercaptoalcanocarboxílicos; ácidos carboxílicos; ácidos alquifosfónicos; alquil-disulfuros; alquilaminas; alquil-triclorosilanos; alquilalcóxisilanos. Alquifosfonatos, glicoles, sales de amonio, diaminas, triaminas, tetraminas, sulfosuccinatos, ftalatos o alquilsulfatos.

11. Un método según la reivindicación 10 en el que las moléculas con grupos funcionales capaces de dar reacciones de auto-ensamblaje sobre las nanopartículas están comprendidos entre las moléculas más usuales en procesos de autoensamblaje se encuentran los *n*-alcanotioles: HS-(CH₂)_{n-1}-CH₃; α,ω -alcanoditioles HS-(CH₂)_n-SH; ω -mercaptoalcanoles HS-(CH₂)_n-OH; ácidos ω -mercaptoalcanocarboxílicos HS-(CH₂)_{n-1}-COOH; ácidos carboxílicos HOOC-(CH₂)_{n-2}-CH₃; ácidos alquifosfónicos (OH)₂OP-(CH₂)_{n-1}-CH₃; 4-metil-4'-mercaptobifenilo, HS-(C₆H₄)₂-CH₃; 1,1'-dialquil-disulfuros CH₃-(CH₂)_{n-1}-S-S-(CH₂)_{n-1}-CH₃; alquilaminas NH₂-(CH₂)_{n-1}-CH₃; alquiltriclorosilanos Cl₃Si-(CH₂)_{n-1}-CH₃; alquiltrimetoxisilanos (MeO)₃Si-(CH₂)_{n-1}-CH₃.

12. Un método según la reivindicación 10 en el que las moléculas pueden ser Dodecil sulfato de sodio, Bromuro de cetil trimetil amonio, trietanolamina, monolauratos, hexametilentetramina, polietilenglicol, bis-(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio, dodecilftalato, haluros de tetraalquilamonio, iones citrato.

13. Un método para la fabricación de un material de matriz plástica y un nanomaterial según reivindicación 1 **caracterizado** por una etapa de mezclado previo a un proceso de extrusión.

14. Un método para la fabricación de un material compuesto de plástico de acuerdo con la reivindicación 13, donde el mezclado de los nanomateriales solos o con los materiales plásticos se lleva a cabo por mezclado físico, como por ejemplo en un turbomezclador.

15. Un método para la fabricación de un material compuesto de plástico de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la etapa de mezclado consiste en una mezcla continua o discontinua.

16. Un método para la fabricación de un material compuesto de plástico de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el la mezcla del nanomaterial y el polímero se introduce en una extrusora, produciéndose el mezclado en fundido.

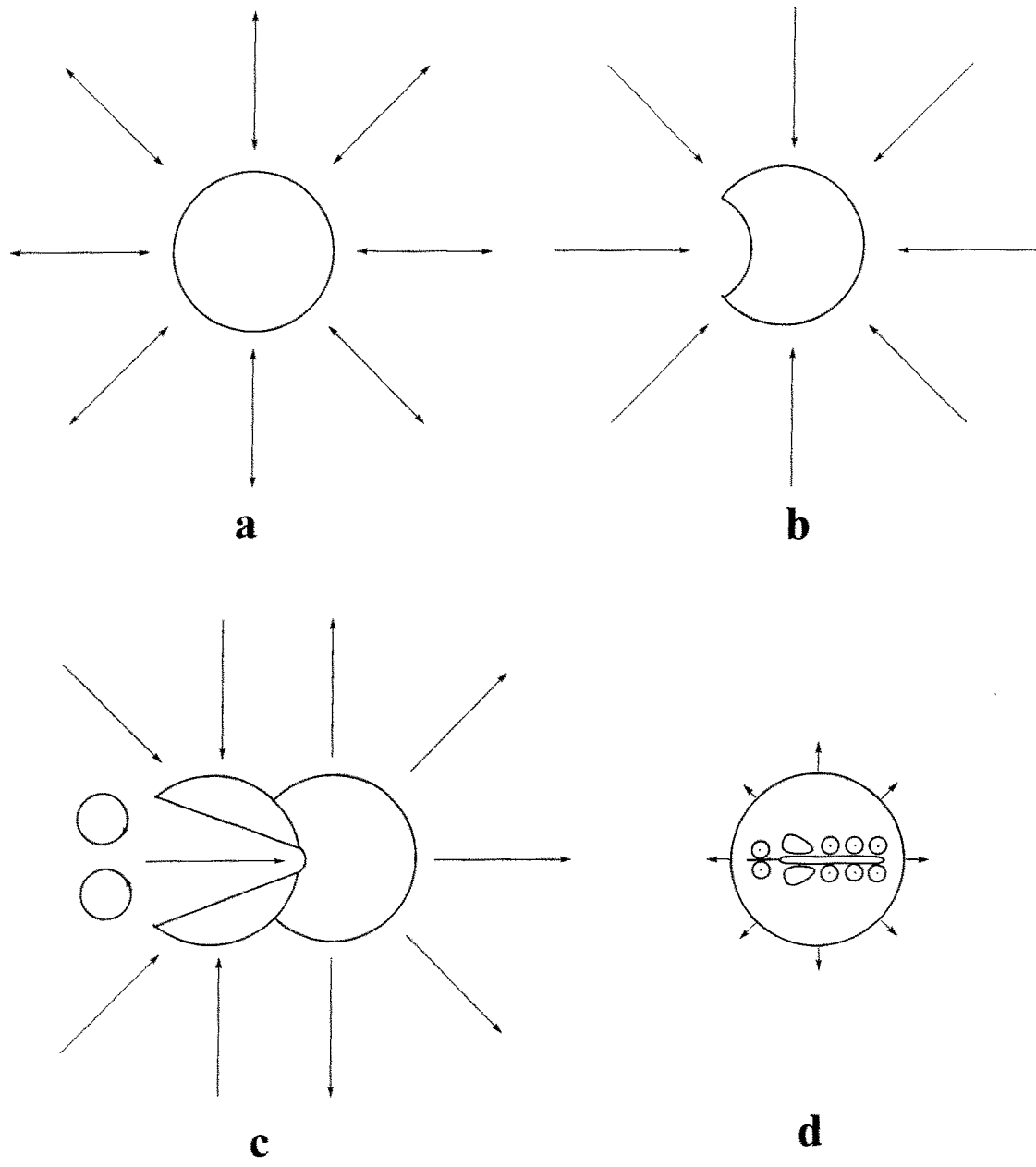


Figura 1

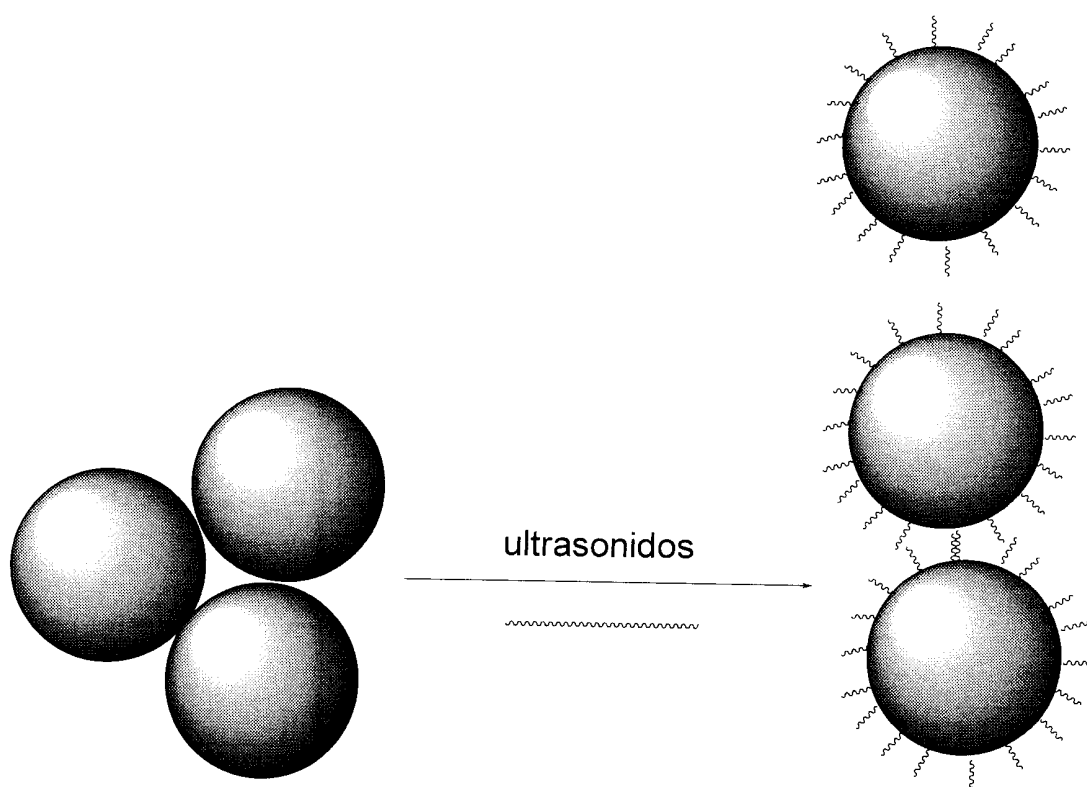


Figura 2

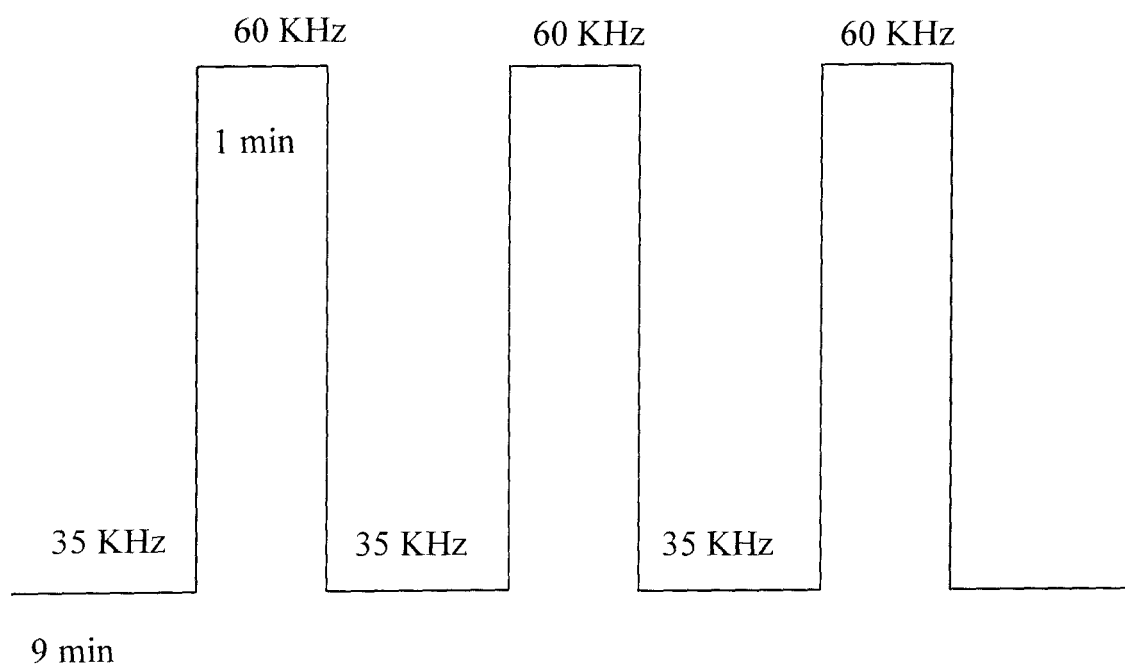


Figura 3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200901133

②② Fecha de presentación de la solicitud: 24.04.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2008150184 A1 (CHIRUVOLU SHIVKUMAR et al.) 26.06.2008, párrafos [0005],[0006],[0050],[0052],[0129]; ejemplos 3,4.	1-16
X	WO 03055939 A1 (UCB SA et al.) 10.07.2003, página 5, línea 22 – página 8, línea 2; ejemplo 1.	1-16
X	WO 2009029053 A1 (AGENCY SCIENCE TECH & RES et al.) 05.03.2009, párrafos [0001],[0003],[0043],[0044],[0065],[0068],[0072],[0078].	1-16

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
28.02.2011

Examinador
M. Bautista Sanz

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C09C3/04 (01.01.2006)

C09C3/08 (01.01.2006)

C08K9/04 (01.01.2006)

B82Y30/00 (01.01.2011)

C09C1/00 (01.01.2006)

C09C1/04 (01.01.2006)

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

C09C, C08K, 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, WPI, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.02.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 12	SI
	Reivindicaciones 1-11, 13-16	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-16	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2008150184 A1 (CHIRUVOLU SHIVKUMAR et al.)	26.06.2008
D02	WO 03055939 A1 (UCB SA et al.)	10.07.2003
D03	WO 2009029053 A1 (AGENCY SCIENCE TECH & RES et al.)	05.03.2009

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un método de funcionalización de nanomateriales que utiliza ultrasonidos para el proceso de funcionalización y un método para la fabricación de un material compuesto de matriz plástica y el nanomaterial funcionalizado.

El documento D01 divulga un método de modificación superficial de nanopartículas de óxidos o metales con ultrasonidos y el procedimiento de fabricación del material compuesto (párrafos [0005], [0006], [0050], [0052]). En concreto, el ejemplo 3 recoge un procedimiento de modificación superficial de nanopartículas de óxido de titanio con octadeciltrimetoxisilano para lo cual una solución de éste último en acetona se mezcla con una dispersión de las nanopartículas de titania en propilenglicol a la vez que se sonica durante 2 horas a 65°C. Para fabricar el nanomaterial compuesto de matriz polimérica las nanopartículas así modificadas se mezclan previamente con el polímero para posteriormente ser procesados mediante extrusión o cualquier otra técnica de procesamiento de polímeros convencional (párrafo [0129]). El ejemplo 4 muestra un procedimiento de obtención de nanocomposites con un copolímero de metacrilato de metilo y ácido metacrílico y las nanopartículas modificadas

En vista a lo divulgado en el documento D01, las reivindicaciones 1-11 y 13-16 carecen de novedad (Art. 6.1. Ley de patentes 11/1986).

El documento D02 divulga un método de funcionalización de nanopartículas (alúmina de 13 nm, sílice de 8 a 10 nm, óxidos y metales, entre otros) con agentes de acoplamiento (organocirconatos, organotitanatos y organosilanos) que utiliza ultrasonidos con una frecuencia de 20kHz. La modificación superficial se lleva a cabo, normalmente a temperatura ambiente aunque, para asegurar que la reacción sea completa, se puede hacer a 60°C bajo reflujo. Las nanopartículas funcionalizadas se mezclaron con resinas poliméricas para la preparación de los nanomateriales compuestos (página 5, línea 22-página 8, línea 2; ejemplo 1).

En vista a lo divulgado en el documento D02, las reivindicaciones 1-11 carecen de novedad (Art. 6.1. Ley de patentes 11/1986).

El documento D03 divulga un método de recubrimiento de nanopartículas (metales y metaloides) con distintos compuestos entre los que se encuentran los alcanotioles y los disulfuros que se autoensamblan sobre la superficie de las nanopartículas con la ayuda de ultrasonidos a una frecuencia de 20KHz. Las nanopartículas así recubiertas se utilizan como cargas en matrices poliméricas para la formación de nanomateriales compuestos (párrafos [0001], [0003], [0043], [0044], [0065], [0068], [0072], [0078]).

En vista a lo divulgado en el documento D03, las reivindicaciones 1-11 carecen de novedad (Art. 6.1. Ley de patentes 11/1986).

En relación a la reivindicación 12 relativa a moléculas concretas que pueden ser utilizadas para la funcionalización de las nanopartículas, se consideran que en ausencia en descripción de una ventaja técnica asociada, son una selección arbitraria entre varias moléculas de muy distinta naturaleza química, y por lo tanto carente de actividad inventiva (Art. 8.1 de la ley de patentes 11/1986).