



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 372 339**

⑫ Número de solicitud: 201030947

⑮ Int. Cl.:
C08G 65/321 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **21.06.2010**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **18.01.2012**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
18.01.2012

⑰ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES

⑱ Inventor/es: **Díez Pascual, Ana María;**
Martínez Albillos, Gerardo;
Gómez Rodríguez, María de los Ángeles;
Martínez Fernández de Landa, María Teresa y
González Domínguez, José Miguel

⑲ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑳ Título: **Material nanocompuesto reforzado con un derivado polimérico injertado en un nanomaterial de carbono.**

㉑ Resumen:

Material nanocompuesto reforzado con un derivado polimérico injertado en un nanomaterial de carbono.
La presente invención se refiere a un material nanocompuesto de matriz polimérica y refuerzo de nanomaterial de carbono unido covalentemente a un polímero derivado de poli(éter éter cetona) (PEEK), su procedimiento de obtención y sus usos como material de elevada resistencia mecánica y estabilidad térmica para la fabricación de estructuras en la industria aeronáutica y del transporte, así como buena conductividad eléctrica y térmica para aplicaciones en recubrimientos antiestáticos y de apantallamiento de señales electromagnéticas.

DESCRIPCIÓN

Material nanocompuesto reforzado con un derivado polimérico injertado en un nanomaterial de carbono.

La presente invención se encuadra en el área de los materiales plásticos, y en particular, en el campo de los nanocompuestos poliméricos, y está dedicada a la obtención de materiales ligeros y de altas prestaciones térmicas y mecánicas para la fabricación de estructuras en la industria aeronáutica y del transporte, así como buena conductividad eléctrica y térmica para aplicaciones en recubrimientos antiestáticos y de apantallamiento de señales electromagnéticas.

Estado de la técnica anterior

Durante los últimos años, el desarrollo de materiales de ingeniería de altas prestaciones para aplicaciones estructurales que satisfagan aspectos funcionales y técnico-económicos ha despertado una gran atención. Poli(éter éter cetona) (PEEK) es un polímero termoplástico semicristalino con una alta temperatura de transición vítrea (T_g) y fusión ampliamente utilizado en la industria química y aeroespacial debido a sus excelentes propiedades mecánicas, alta resistencia térmica y química. Con objeto de extender sus aplicaciones estructurales, diversos estudios se han centrado en reforzar esta matriz mediante la incorporación de nanopartículas (Kuo *et al.*, *Mater. Chem. Phys.* 2005, 90,185), nanofibras de carbono (CNFs) (Sandler *et al.*, *Composites A* 2002, 33, 1033) o nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) (Rong *et al.*, *Comp. Sci. Technol.* 2010, 70, 380; Bangarusampath *et al.*, *Polymer* 2009, 50, 5803). En estos trabajos, la mejora en propiedades respecto a las del polímero puro ha sido bastante limitada, muy por debajo de las predicciones teóricas, siendo necesarias concentraciones de refuerzo próximas al 10% en peso para conseguir aumentos significativos en la propiedades mecánicas. Recientemente, nuestro grupo de investigación ha demostrado que los materiales compuestos de PEEK reforzados con muy pequeñas cantidades de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) presentan características sensiblemente mejoradas (Díez-Pascual *et al.*, *Carbon* 2009, 47, 3079; Díez-Pascual *et al.*, *Nanotechnology* 2009, 20, 315707).

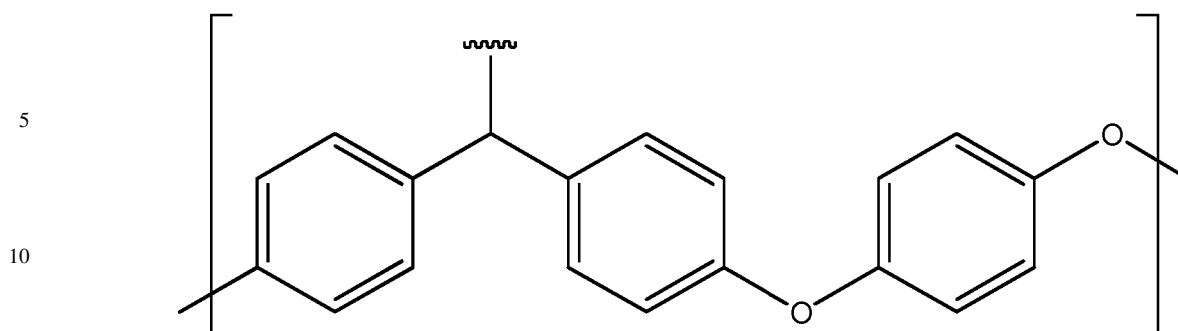
Uno de los principales problemas en el desarrollo de estos materiales compuestos es conseguir una buena dispersión del refuerzo dentro de la matriz, así como una fuerte adhesión interfacial entre las dos fases del compuesto. Los nanotubos de carbono (CNTs) tienen gran tendencia a formar aglomerados y, por tanto, es difícil conseguir distribuirlos homogéneamente en el polímero. Los métodos tradicionalmente empleados para evitar aglomeración, como procesado en disolución o polimerización "*in situ*" no pueden aplicarse con el PEEK, debido a su insolubilidad en disolventes orgánicos y a su procesabilidad a muy altas temperaturas. Una solución alternativa es la funcionalización de los CNTs mediante reacciones covalentes y no-covalentes con moléculas orgánicas, incluyendo polímeros. El método no-covalente está basado en la introducción de grupos funcionales en la superficie de los CNTs, tales como ácidos carboxílicos generados durante la purificación con ácido nítrico y/o sulfúrico, que les permiten interaccionar con las cadenas de polímero mediante puentes de hidrógeno o interacciones hidrofóbicas. La estrategia covalente se basa en la unión química de las cadenas del polímero a la superficie del nanotubo mediante reacciones de esterificación o amidación. La combinación de interacciones covalentes y no-covalentes entre la matriz y el refuerzo da lugar a materiales compuestos con muy buena dispersión de los CNTs y transferencia de carga entre las dos fases, lo que permite mejorar las propiedades térmicas y mecánicas en comparación con aquellos preparados mediante incorporación directa de CNTs sin funcionalizar.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona un material nanocompuesto de matriz polimérica y refuerzo de nanomaterial de carbono unido covalentemente a un polímero derivado de PEEK. En particular los inventores han observado que el injerto del derivado polimérico en la superficie de CNTs facilita la dispersión de estos y mejora su adhesión interfacial con la matriz, obteniéndose los resultados más espectaculares en cuanto a la mejora de propiedades físicas en general para materiales de este tipo.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un material nanocompuesto que comprende:

- a. una matriz que comprende un polímero que posee grupos $-C=O$, y
- b. un refuerzo de nanomaterial de carbono que comprende grupos $-COOH$ y $-CO-R_1-Z$, donde R_1 se selecciona entre O ó NH, y Z es un polímero formado por monómeros de fórmula (I):



Fórmula (I)

De esta forma el nanomaterial de carbono comprende grupos -COOH que quedan unidos covalentemente mediante enlace éster o amida a un polímero derivado de PEEK. En una realización preferida R_1 es O, por lo que el enlace entre el nanomaterial de carbono y el polímero derivado de PEEK es tipo éster.

Por “material nanocompuesto” se entiende en la presente invención materiales formados por dos o más componentes distinguibles entre sí, donde al menos uno de ellos tiene una dimensión del orden de nanómetros; estos materiales nanocompuestos poseen propiedades que se obtienen como combinación de las propiedades de sus componentes, siendo superiores a la de los materiales que los forman por separado.

La matriz puede ser cualquier polímero de características estructurales similares al PEEK; cuanto mayor sea la similitud entre la matriz y el polímero derivado más favorables serán las interacciones entre ellos y por tanto mejores las características y propiedades que ofrecerá el material nanocompuesto resultante.

En una realización preferida la matriz polimérica es de la familia de las poli(aril éter cetona)s; en una realización más preferida la poli(aril éter cetona) se selecciona entre poli(éter éter cetona) PEEK, poli(éter cetona) (PEK) y poli(éter cetona cetona) (PEKK). Y en una realización aún más preferida la matriz es PEEK.

Preferiblemente el nanomaterial de carbono se selecciona entre nanotubos de carbono (CNTs), nanofibras de carbono (CNFs), nanoespirales de carbono, fullerenos o cualquiera de sus combinaciones. Más preferiblemente el nanomaterial son CNTs, siendo aún más preferible los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) o de pared múltiple (MWCNTs), y aún más preferible los SWCNTs.

Por “nanotubo de carbono” (CNT) se entiende en la presente invención aquella forma alotrópica del carbono de estructura tubular cuyo diámetro es del orden del nanómetro.

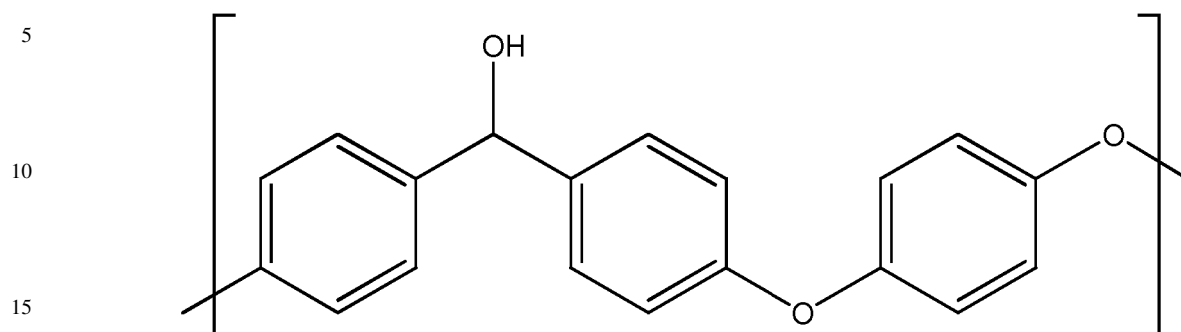
Una realización preferida de la presente invención comprende una proporción de nanomaterial de carbono menor de un 10% en peso con respecto a la composición total. En una realización más preferida, está en una proporción menor a un 5% en peso, y en una realización aún más preferida está en una proporción entre 0,1 y 1% en peso.

Una posible utilización de la invención es la preparación de materiales compuestos de matriz PEEK utilizando la técnica de mezclado en estado fundido mediante la incorporación de un polímero hidroxilado (HPEEK) injertado covalentemente en la superficie de SWCNTs. En los ejemplos de la presente invención se han estudiado sus propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas y se han comparado con el comportamiento de materiales compuestos reforzados con similares CNTs no funcionalizados. La adición de estos refuerzos conduce a un aumento excepcional en la estabilidad térmica de la matriz. Los ensayos de tracción muestran mejoras sin precedentes en el módulo de Young, la resistencia y la tenacidad de estos materiales compuestos por el injerto del polímero, atribuidas a una muy eficaz transferencia de carga conseguida mediante enlaces covalentes y por puentes de hidrógeno. Además, la incorporación de estos refuerzos aumenta excepcionalmente la conductividad eléctrica y térmica de la matriz.

Esta estrategia es un método sencillo, escalable y eficaz que permite mejorar las propiedades de materiales nanocompuestos de matriz termoplástica para aplicaciones estructurales de bajo peso.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere al procedimiento de obtención del material nanocompuesto descrito anteriormente (a partir de ahora procedimiento de la invención), que comprende las etapas:

- a. reducción de la poli(éter éter cetona) para la obtención de un polímero formado por monómeros de fórmula (II),



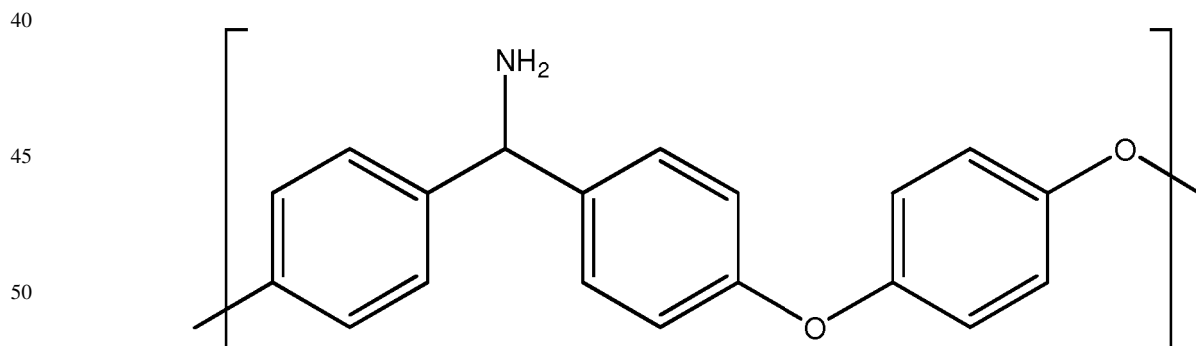
Fórmula (II)

- b. mezclado del nanomaterial de carbono carboxilado con el polímero obtenido en (a), y
c. mezclado en fundido del producto obtenido en la etapa (b) con la matriz polimérica.

El procedimiento de la invención preferiblemente está caracterizado por comprender además una etapa (d) de procesado del material nanocompuesto obtenido en (c); dicho procesado es realizado por cualquier método de tratamiento y/o conformado de polímeros que se selecciona de entre los utilizados convencionalmente para materiales termoplásticos.

En una realización preferida la reducción de la etapa (a) se realiza con hidruros de boro y/o aluminio, preferiblemente con NaBH_4 , efectuándose preferiblemente dicha reducción a una temperatura entre 80 y 150°C; en otra realización preferida la reducción de la etapa (a) se lleva a cabo durante 2 a 50 horas.

El procedimiento de la invención puede comprender además una etapa (a') que comprende la aminación del polímero obtenido en la etapa (a) para la obtención del polímero formado por monómeros de fórmula (III).



Fórmula (III)

El polímero formado por monómeros de fórmula (III) está aminado.

Más preferiblemente la aminación se realiza con un reactivo del tipo $\text{HOOC-R}_2\text{-NH}_2$, donde R_2 es un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$.

El término "alquilo" se refiere, en la presente invención, a radicales de cadenas hidrocarbonadas, lineales o ramificadas, que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10, y que se unen al resto de la molécula mediante un enlace sencillo, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *terc*-butilo, *sec*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo etc.

En una realización preferida el mezclado de la etapa (b) se realiza en atmósfera inerte.

En otra realización preferida el mezclado de la etapa (b), denominado reacción de injerto, consiste en una reacción de esterificación (si el polímero derivado es el obtenido en la etapa (a)) o amidación (si el polímero derivado es el obtenido en la etapa (a')), en la que se produce la funcionalización del nanomaterial de carbono; en esta etapa (b) la esterificación o amidación se puede realizar vía directa, con o sin activación, o vía indirecta mediante acilación. En una realización aún más preferida la esterificación se activa con N,N-diciclohexilcarbodiimida.

En otra realización más preferida la acilación se realiza con cloruro de tionilo (SOCl_2). También se puede realizar con otros reactivos de acilación conocidos por cualquier experto en la materia, tales como PCl_5 o PCl_3 .

Preferiblemente el disolvente empleado en la etapa (b) es polar, siendo más preferiblemente utilizado aquel seleccionado de entre *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida, 1-metil-2-pirrolidona, hexametilfosfotriamida, dimetilsulfóxido o cualquiera de sus combinaciones.

En una realización preferida esta etapa (b) de mezclado se realiza a temperaturas entre 30 y 100°C, y en otra realización preferida la etapa (b) de mezclado se realiza durante 10 a 100 horas.

Preferiblemente la etapa (c) de mezclado en fundido se realiza a temperaturas de entre 350 y 400°C.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del material nanocompuesto según se ha descrito anteriormente, para la fabricación de componentes de alta resistencia mecánica y/o estabilidad térmica.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del material nanocompuesto según se ha descrito anteriormente, para la fabricación de materiales de alta conductividad eléctrica y/o térmica.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del material nanocompuesto según se ha descrito anteriormente para la fabricación de estructuras de la industria aeronáutica, aeroespacial o de transporte (automoción, naval y ferroviaria).

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del material nanocompuesto según se ha descrito anteriormente para la fabricación de sistemas de refrigeración o calefacción, tomas de aire, recubrimientos antiestáticos y de apantallamiento de señales electromagnéticas.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Descripción de las figuras

Fig. 1. Presenta los espectros infrarrojos de transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) de PEEK, HPEEK y las muestras injertadas. Las flechas indican las bandas relacionadas con la vibración de tensión C=O del grupo carboxílico a 1703 cm^{-1} y la del grupo éster a 1738 cm^{-1} .

Fig. 2. Muestra imágenes típicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de (a) derivado polimérico HPEEK, (b) SWCNTs tratados con ácido y (c) HPEEK-CNT-1. La imagen en (d) es una ampliación de (c) que muestra los haces de nanotubos rodeados por el polímero hidroxilado.

Fig. 3. Muestra las curvas TGA de PEEK y materiales nanocompuestos con contenidos de CNTs de 0,1, 0,5 y 1,0% en peso, obtenidas en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Con fines comparativos, se representa sólo el intervalo de temperatura entre 250 y 700°C.

Fig. 4. Muestra la conductividad eléctrica σ (líneas de puntos) a temperatura ambiente y la conductividad térmica λ (líneas continuas) de materiales nanocompuestos de PEEK en función del contenido en CNTs.

Fig. 5. Muestra el Módulo de Young E , resistencia a la tracción σ_y , alargamiento de rotura (ϵ_b) y tenacidad (T), a 25°C, para materiales nanocompuestos de PEEK con contenidos de CNTs de 0,1, 0,5 y 1,0% en peso. Las líneas rectas continuas representan las predicciones según la regla de las mezclas.

Ejemplos de realización

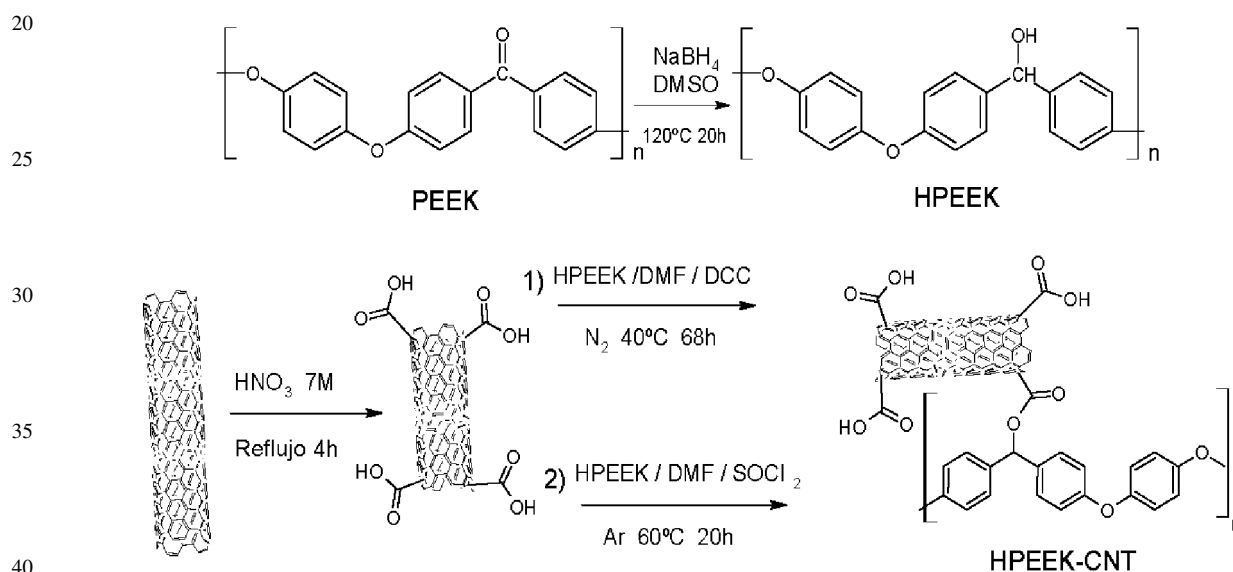
A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que muestran posibles procedimientos para su ejecución.

1. Injerto de las cadenas de HPEEK en los SWCNTs

La unión covalente del derivado polimérico a los SWCNTs se llevó a cabo siguiendo dos procedimientos experimentales (Esquema. 1). En la primera estrategia, el injerto se realizó mediante una reacción de esterificación directa. Los SWCNTs oxidados (500 mg) se dispersaron en DMF (125 ml) mediante ultrasonificación durante 30 min. Separadamente, el HPEEK (5,5 g) se dispersó en DMF (125 ml) y se mantuvo a 50°C durante 24 h con agitación suave. La dispersión polimérica se añadió a una disolución de DCC (23,1 g, 112 mmol) y DMAP (1,7 g, 13,8 mmol) en DMF (250 ml). Posteriormente se mezclaron ambas dispersiones de polímero y SWCNT en atmósfera de nitrógeno a 40°C durante 68 h. La coagulación de la mezcla se realizó añadiendo 3 l de metanol anhidro. Finalmente, se filtró el producto sólido resultante (HPEEK-CNT-1), se lavó con metanol y se secó a 50°C a vacío.

Esquema 1

Procedimientos de síntesis de las muestras HPEEK-CNT. Parte superior: síntesis del derivado hidroxilado (HPEEK). Parte inferior: injerto del HPEEK en la superficie de los SWCNTs mediante esterificación directa (1) o acilación de los grupos carboxílicos con SOCl_2 (2)



El segundo procedimiento se realizó en dos etapas. En primer lugar, los SWCNTs tratados con ácido (257 mg) se dispersaron en DMF anhidra (35 ml) y se sonicaron durante 15 min. Posteriormente, se hicieron reaccionar con exceso de SOCl_2 (40 ml) a 120°C durante 18 h, a reflujo y con agitación constante. El SOCl_2 residual se eliminó mediante destilación a presión reducida, proporcionando los SWCNTs funcionalizados. En segundo lugar, el HPEEK (2,7 g) se dispersó en DMF (65 ml) y se sometió a sonicación durante 30 min. Posteriormente, se añadió piridina (2 ml) y se mantuvo el sistema con agitación a $\sim 60^\circ\text{C}$; a continuación se añadieron los nanotubos acilados y se dejó proceder la reacción durante 20 h a 60°C en atmósfera de argón. La mezcla de reacción se coaguló en metanol anhidro (300 ml) durante 1 h; después se filtró el compuesto resultante (HPEEK-CNT-2) a través de una membrana de PTFE, se lavó con metanol y etanol acuoso (al 96% v/v) y se secó a vacío a 120°C durante 10 días.

Caracterización del HPEEK unido covalentemente a los SWCNTs

La unión covalente del HPEEK a los SWCNTs se corroboró mediante espectroscopia ATR-FTIR (Fig. 1). La intensidad de las absorciones relacionadas con los grupos hidroxilo disminuye en los espectros de las muestras injertadas en comparación con el espectro del polímero hidroxilado, debido a la esterificación de algunos grupos OH del HPEEK con grupos COOH de la superficie de los nanotubos. Por otro lado, el espectro de los SWCNTs sin funcionalizar muestra una señal a 1703 cm^{-1} que corresponde a la tensión del carbonilo del ácido carboxílico. Después de la reacción de injerto, esta banda se desplaza hasta $\sim 1738\text{ cm}^{-1}$, que corresponde a la tensión C=O del grupo éster. La aparición de esta banda en los espectros de las muestras HPEEK-CNT confirma la unión covalente del HPEEK a los nanotubos.

La morfología del derivado hidroxilado y las muestras injertadas se examinó mediante TEM (Fig. 2). La morfología del HPEEK (Fig. 2a) es difícil de visualizar por TEM debido a su bajo grado de cristalinidad. La imagen de los SWCNTs (Fig. 2b) muestra pequeños haces de CNTs (6-8 tubos individuales) con un diámetro medio de haz de $\sim 12\text{ nm}$. La imagen del HPEEK-CNT-1 (Fig. 2c) revela una mezcla heterogénea con áreas oscuras continuas atribuidas al polímero y unos pocos puntos negros aislados, que corresponden a partículas del catalizador de Ni según el análisis por

energía dispersiva de rayos X (EDAX). Como puede observarse a más ampliaciones (Fig. 2d), los haces de nanotubos están recubiertos por el HPEEK y su diámetro medio es ligeramente mayor (~18 nm); esto sugiere la unión química o física del derivado polimérico a la superficie de los SWCNTs.

2. Preparación de materiales nanocompuestos poliméricos

En primer lugar, la muestra HPEEK-CNT-1 sintetizada vía esterificación directa se dispersó en un pequeño volumen de etanol y se mezcló con el polvo del PEEK. Después la mezcla se homogeneizó mediante agitación mecánica y ultrasonificación durante aproximadamente 30 min y se secó a vacío a 50°C hasta eliminar totalmente el disolvente.

El mezclado en estado fundido se llevó a cabo en una extrusora Haake Rheocord 90 a 380°C, con una velocidad de giro de los rotores de 150 rpm durante 20 min. Se prepararon tres materiales compuestos de PEEK/HPEEK-CNT-1 con contenidos efectivos de SWCNTs de 0,1, 0,5 y 1,0% en peso, respectivamente. Con fines comparativos, se prepararon también compuestos con cantidades similares de SWCNTs sin funcionalizar, y se designan como PEEK/CNT. Finalmente, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente, se dividieron en pequeños trozos y se prensaron a 380°C para formar películas de 0,5 mm de espesor. Antes de ensayar, las muestras se templaron durante 3 h a 200°C.

Caracterización de los materiales nanocompuestos

a) Estabilidad térmica

La estabilidad térmica se evaluó mediante análisis termogravimétrico (TGA). Las curvas TGA en nitrógeno para PEEK, HPEEK-CNT-1 y los correspondientes nanocompuestos se muestran en la Fig. 3. El PEEK puro presenta una sola etapa de degradación que se inicia a 520°C (T_i) y tiene la velocidad máxima ($T_{m\acute{a}x}$) a 550°C. Los materiales compuestos de PEEK/HPEEK-CNT-1 presentan una pequeña pérdida de peso aproximadamente a 345°C, que puede asignarse a la eliminación de los grupos hidroxilo sin reaccionar del HPEEK. Su mayor pérdida de peso tiene lugar en una segunda etapa, entre 540 y 650°C, y la cantidad de residuo aumenta con la introducción de los CNTs en un % en peso similar a la concentración incorporada. Además, T_i y $T_{m\acute{a}x}$ de esta etapa aumentan progresivamente con el contenido de CNTs. Así, para concentraciones de 0,1, 0,5 y 1,0% en peso, T_i aumenta en 20, 32 y 54°C, y $T_{m\acute{a}x}$ aproximadamente en 28, 42 y 64°C, en comparación con las de PEEK. Las mejoras en estabilidad térmica alcanzadas en estas muestras son considerablemente mayores que las obtenidas mediante la incorporación directa de contenidos similares de SWCNTs sin funcionalizar. Los resultados confirman que la inclusión del HPEEK unido covalentemente a los CNTs aumenta considerablemente las temperaturas de degradación de estos materiales compuestos, siendo idóneos para uso a alta temperatura.

b) Medidas de conductividad eléctrica y térmica

La Fig. 4 muestra la conductividad eléctrica y térmica a temperatura ambiente en función del contenido en CNTs para los dos tipos de materiales compuestos preparados. El PEEK es un material aislante ($\sigma < 10^{-13}$ S/cm), y presenta un aumento en la conductividad eléctrica de más de ocho órdenes de magnitud tras la incorporación de pequeñas cantidades de CNTs. A muy bajas concentraciones, las muestras preparadas mediante incorporación directa de los CNTs presentan valores de conductividad un orden de magnitud mayor que las reforzadas con HPEEK-CNT-1, mientras que a concentraciones más altas, ambos tipos de compuestos presentan aproximadamente la misma conductividad. Estos resultados sugieren que la influencia del injerto polimérico sobre la conductividad tiene doble aspecto. Por otro lado, la unión covalente de las cadenas poliméricas mejora la dispersión de los nanotubos; los CNTs bien dispersos presentan una mayor relación de aspecto que los agregados, dando lugar a mayores valores de conductividad. Por otro lado, el injerto del HPEEK sobre la superficie de los CNTs disminuye las interacciones tubo-tubo, reduciendo así la conductividad. En los materiales nanocompuestos de PEEK/HPEEK-CNT-1, parece que las desventajas del injerto con respecto a la conductividad se compensan con la mejor dispersión, manteniéndose el nivel de conductividad alcanzado en los compuestos PEEK/CNT.

La conductividad térmica (λ) del PEEK puro es aproximadamente 0,23 W/mK y aumenta en 16, 80 y 150% para materiales nanocompuestos PEEK/HPEEK-CNT-1 que incluyen 0,1, 0,5 y 1,0% en peso de CNTs. En contraposición, las muestras reforzadas directamente con CNTs presentan un crecimiento no lineal de λ , y los incrementos en relación con el PEEK son de aproximadamente 23, 75 y 125% para las mismas concentraciones de nanotubos. La conductividad térmica depende también de los factores discutidos anteriormente (relación de aspecto y dispersión), así como de la resistencia térmica entre el nanotubo y la matriz. La alta resistencia térmica interfacial disminuye con la introducción de enlaces covalentes; sin embargo, estos enlaces reducen la conductividad intrínseca del nanotubo actuando como centros de dispersión para la propagación de fonones a lo largo de los tubos. Por lo tanto, el aumento de λ observado para los materiales compuestos de PEEK/HPEEK-CNT-1 que contienen 1,0% en peso de nanotubos se atribuye probablemente a la mejor dispersión alcanzada por el injerto de HPEEK. Esto está de acuerdo con las altas temperaturas de degradación observadas para estos materiales compuestos, como se revela por análisis TGA, puesto que el incremento de conductividad térmica facilita la disipación de calor en la muestra.

c) *Propiedades mecánicas*

Los resultados de los ensayos de tracción a temperatura ambiente realizados según la norma UNE-EN ISO 527-1 para PEEK y los diferentes materiales nanocompuestos en función del contenido en CNTs se muestran en la Fig. 5. El módulo de Young (E) del PEEK es 4,1 GPa, y en los sistemas PEEK/HPEEK-CNT-1 aumenta en ~18, 37 y 58% para concentraciones de CNTs de 0,1, 0,5 y 1,0% en peso, respectivamente. En el caso de materiales compuestos preparados mediante la inclusión directa de los SWCNTs, las mejoras del módulo son menos espectaculares, sólo de aproximadamente 9, 16 y 20% para las concentraciones indicadas anteriormente. El excepcional aumento de módulo en los sistemas injertados covalentemente probablemente sea el resultado de una muy eficaz transferencia de carga del polímero al nanotubo debido a una óptima dispersión y una fuerte adhesión interfacial. Los valores de E teóricos para las distintas concentraciones se han calculado según la regla de las mezclas (ver líneas rectas continuas en Fig. 5). Los datos experimentales de materiales compuestos que contienen HPEEK-CNT-1 exceden las predicciones teóricas en todo el intervalo de concentración estudiado, siguiendo un crecimiento casi lineal. El injerto de HPEEK en los CNTs, combinado con las interacciones no-covalentes entre grupos polares del polímero y ácidos carboxílicos de la superficie del nanotubo, forman una fuerte interfase CNT-matriz que aumentando el efecto de refuerzo. En cambio, en los materiales nanocompuestos reforzados directamente con CNTs, los resultados caen por debajo de las predicciones para concentraciones superiores a 0,1% en peso, atribuido a la aparición de pequeños agregados y una pobre transferencia de carga.

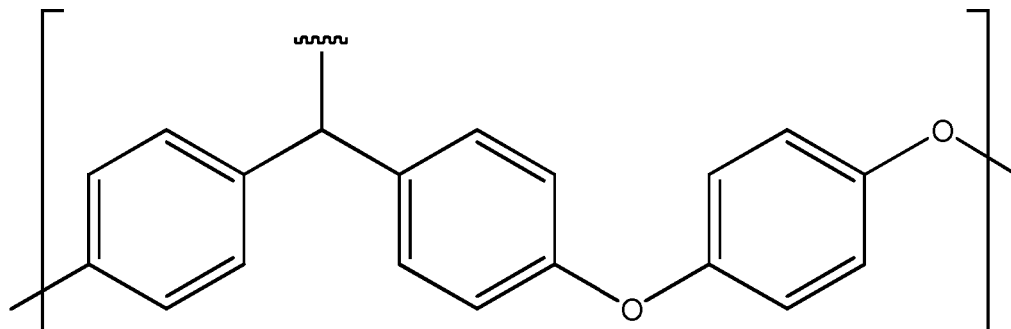
La resistencia a la tracción σ_y presenta tendencias similares a las descritas para el módulo, aunque las variaciones respecto a la matriz pura son considerablemente menores, lo que sugiere que los CNTs son más eficaces en aumentar la rigidez que la resistencia de la matriz. HPEEK-CNT-1 presenta ~27% mayor resistencia que PEEK. En los materiales compuestos de PEEK/HPEEK-CNT-1, σ_y aumenta en 6, 15 y 23% para 0,1, 0,5 y 1,0% en peso de CNTs, respectivamente, valores ligeramente superiores a las predicciones teóricas, mientras que para muestras reforzadas directamente con CNTs, los incrementos para las mismas concentraciones son de ~4, 8 y 11%. Por otro lado, el alargamiento a rotura (ϵ_b) de los materiales nanocompuestos reforzados directamente con CNTs disminuye desde 12,3% para el PEEK hasta 11,2, 9,1 y 6,6% para concentraciones de 0,1, 0,5 y 1,0% en peso, respectivamente. Por el contrario, los que incluyen enlaces covalentes presentan una ductilidad mayor que PEEK para una concentración de 0,1% en peso, similar para 0,5% en peso y ligeramente menor para contenidos mayores. Generalmente, la incorporación de refuerzos reduce drásticamente el alargamiento a rotura de la matriz. Sin embargo, en estos materiales nanocompuestos, la uniforme dispersión de los CNTs disminuye la concentración de tensiones en la interfase polímero-refuerzo, lo que contribuye a mantener la ductilidad.

La tenacidad de los materiales compuestos de PEEK/CNT, medida como el área bajo la curva de deformación por tensión, se reduce también progresivamente con el contenido de refuerzo. Sin embargo, en aquellos que incorporan HPEEK-CNT, la adición de 0,1, 0,5 y 1,0% en peso de CNTs causa un incremento medio de tenacidad de 18, 9 y 7%, respectivamente. El injerto de HPEEK en los CNTs mejora considerablemente la tenacidad de estos materiales, debido a la mejor adhesión interfacial que proporciona una barrera eficaz para la propagación de grietas.

REIVINDICACIONES

1. Material nanocompuesto que comprende:

- a. una matriz que comprende un polímero que posee grupos $-C=O$, y
- b. un refuerzo de nanomaterial de carbono que comprende grupos $-COOH$ y $-CO-R_1-Z$, donde R_1 se selecciona entre O ó NH, y Z es un polímero formado por monómeros de fórmula (I):



Fórmula (I)

2. Material según la reivindicación 1, donde la matriz polimérica es de la familia de las poli(aril éter cetonas).

3. Material según la reivindicación 2, donde la poli(aril éter cetona) se selecciona entre poli(éter cetona), poli(éter éter cetona) y poli(éter cetona cetona).

4. Material según la reivindicación 3, donde la poli(aril éter cetona) es poli(éter éter cetona).

5. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde R_1 es O.

6. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el nanomaterial de carbono se selecciona entre nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, nanoespirales de carbono, fullerenos o cualquiera de sus combinaciones.

7. Material según la reivindicación 6, donde los nanotubos de carbono son de pared simple o múltiple.

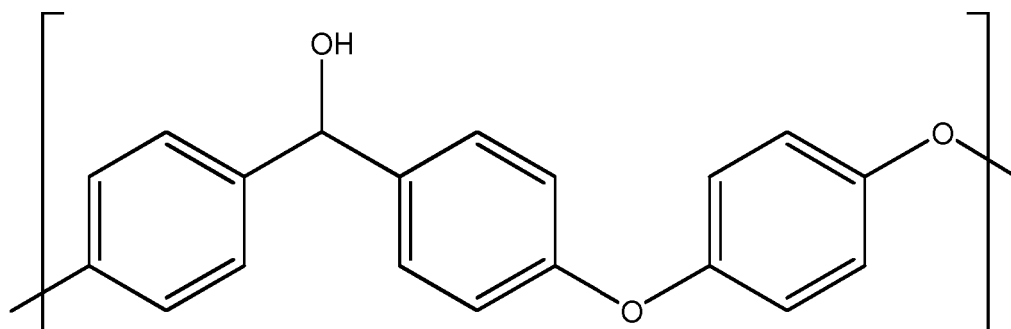
8. Material según la reivindicación 7, donde el nanotubo de carbono es de pared simple.

9. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el nanomaterial de carbono está en una proporción menor de un 10% en peso de la composición final.

10. Material según la reivindicación 9, donde el nanomaterial de carbono está en una proporción menor de un 5% en peso de la composición final.

11. Procedimiento de obtención de un material nanocompuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende las etapas:

- a. reducción de la poli (éter éter cetona) para la obtención de un polímero formado por monómeros de fórmula (II),



Fórmula (II)

- b. mezclado del nanomaterial de carbono carboxilado con el polímero obtenido en (a), y
- c. mezclado en fundido del producto obtenido en la etapa (b) con la matriz polimérica.

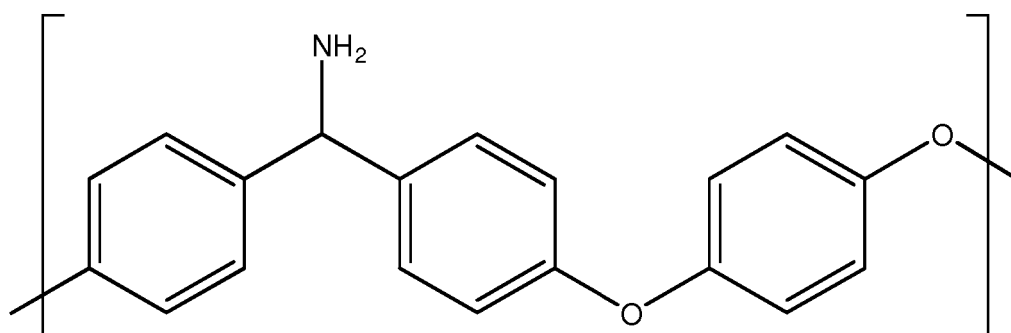
12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** por comprender además una etapa (d) de procesado del material nanocompuesto obtenido en (c).

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, donde la reducción de la etapa (a) se realiza con NaBH_4 .

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, donde la reducción de la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura entre 80 y 150°C.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 14, donde la etapa (a) se realiza durante 2 a 50 horas.

16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, que comprende además una etapa (a') que consiste en la aminación del polímero obtenido en la etapa (a) para la obtención del polímero formado por monómeros de fórmula (III).



Fórmula (III)

17. Procedimiento según la reivindicación 16, donde la aminación se realiza con un reactivo del tipo $\text{HOOC-R}_2\text{-NH}_2$, donde R_2 es un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$.

18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, donde el mezclado de la etapa (b) se realiza en atmósfera inerte.

19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 18, donde en el mezclado de la etapa (b) se produce una reacción de amidación o esterificación que se realiza mediante activación o mediante acilación.

20. Procedimiento según la reivindicación 19, donde la esterificación se activa con N,N-diciclohexilcarbodiimida.

21. Procedimiento según la reivindicación 19, donde la acilación se realiza con SOCl_2 .

22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 21, donde el disolvente empleado en la etapa (b) es polar.

23. Procedimiento según la reivindicación 22, donde el disolvente polar se selecciona entre N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, 1-metil-2-pirrolidona, hexametilenoisocianato, dimetilsulfóxido o cualquiera de sus combinaciones.

24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 23, donde la etapa (b) de mezclado se realiza a una temperatura entre 30 y 100°C.

25. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 24, donde la etapa (b) de mezclado se realiza durante 10 a 100 horas.

26. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 25, donde la etapa (c) de mezclado en fundido se realiza a una temperatura entre 350 y 400°C.

ES 2 372 339 A1

27. Uso del material nanocompuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, para la fabricación de materiales de alta resistencia mecánica y/o estabilidad térmica.

5 28. Uso del material nanocompuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, para la fabricación de materiales de alta conductividad eléctrica y/o térmica.

29. Uso del material nanocompuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, para la fabricación de estructuras de la industria aeronáutica, aeroespacial o de transporte.

10 30. Uso del material nanocompuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, para la fabricación de recubrimientos antiestáticos y de apantallamiento de señales electromagnéticas.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

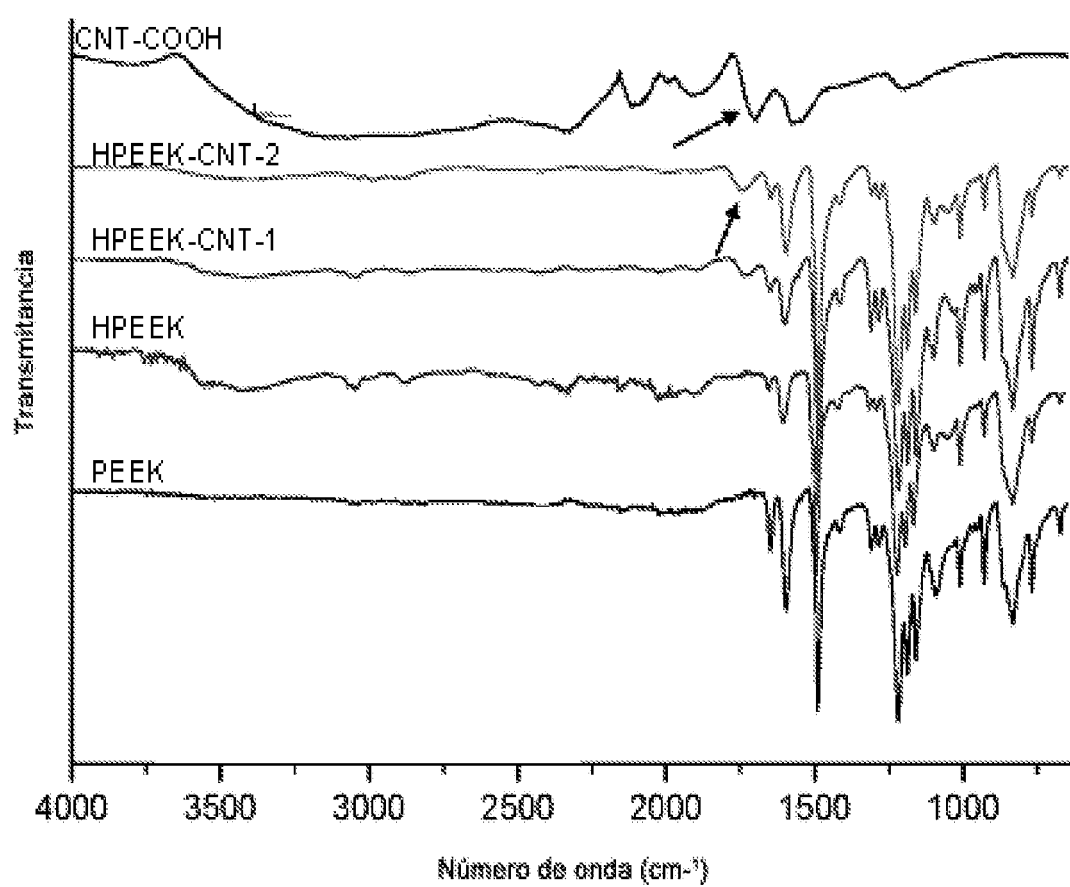


FIG. 2

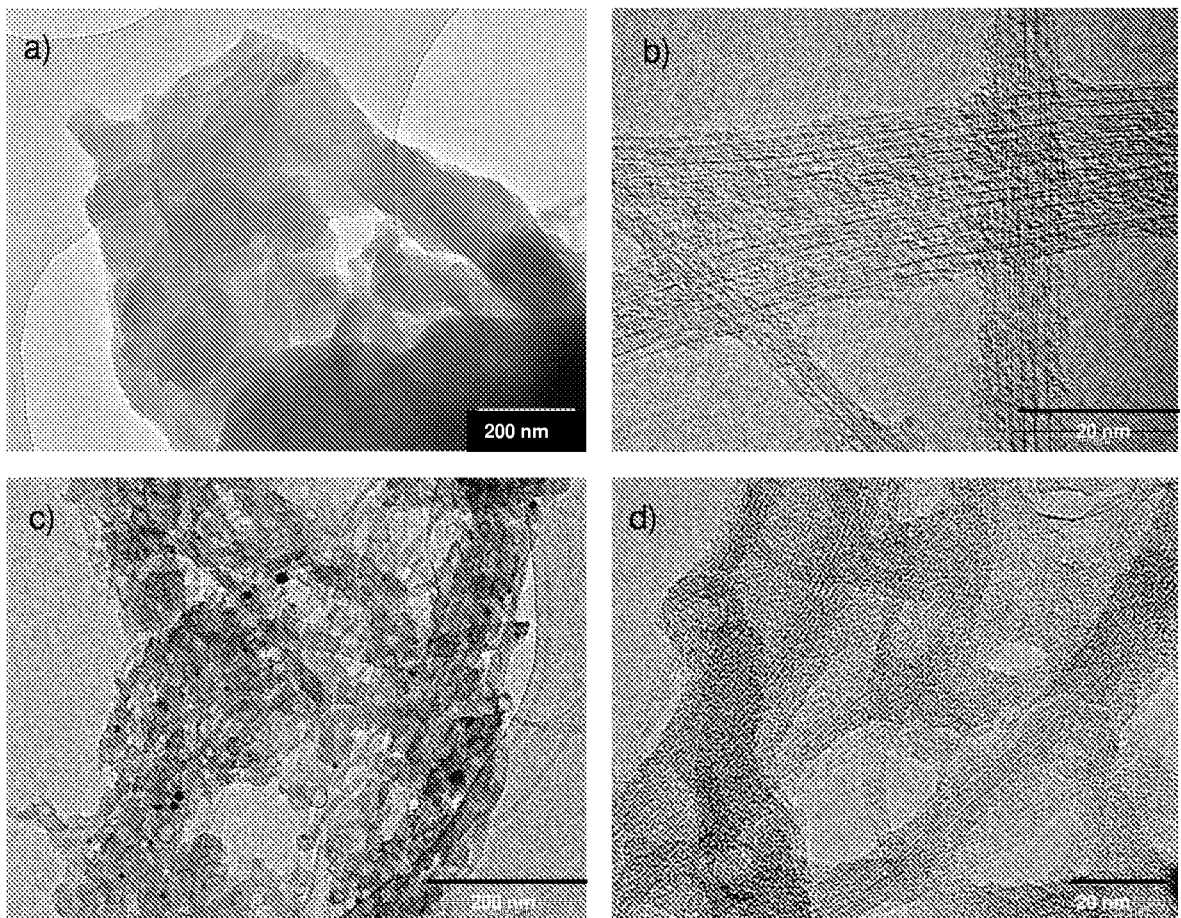


FIG. 3

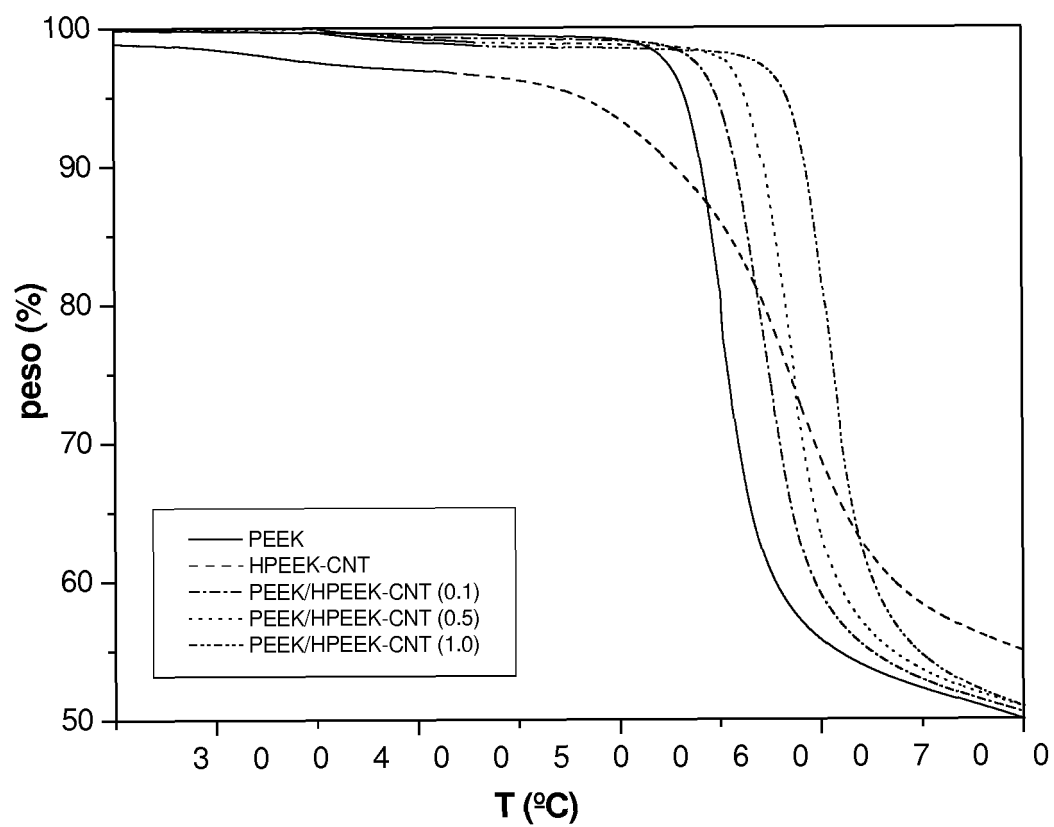


FIG. 4

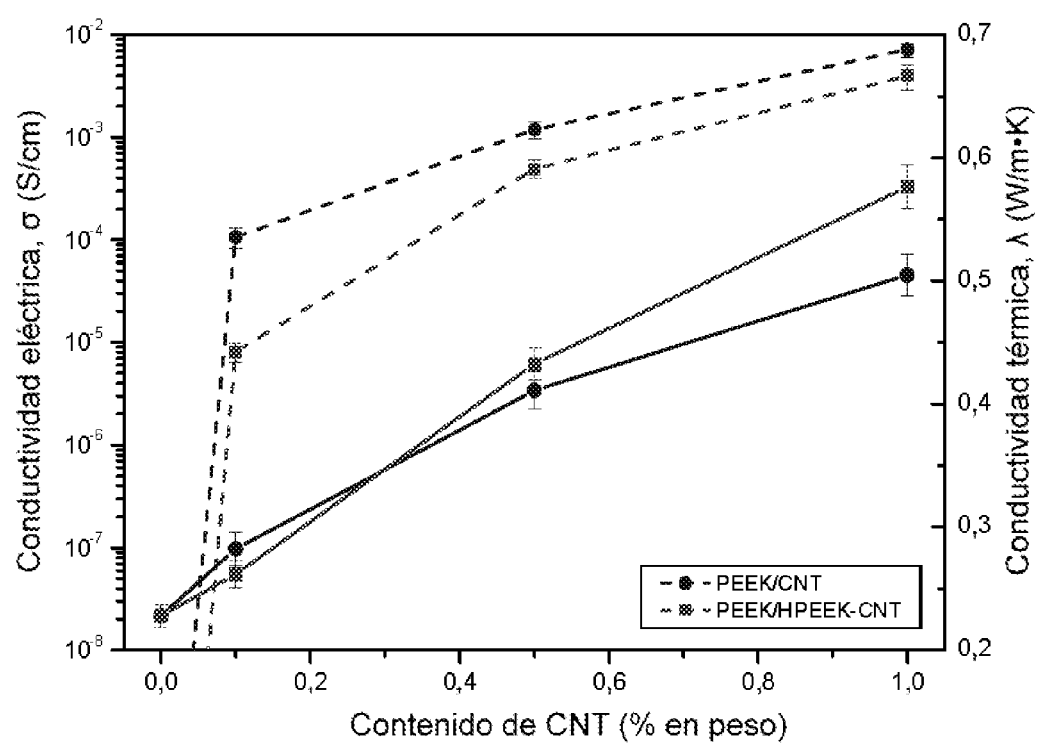
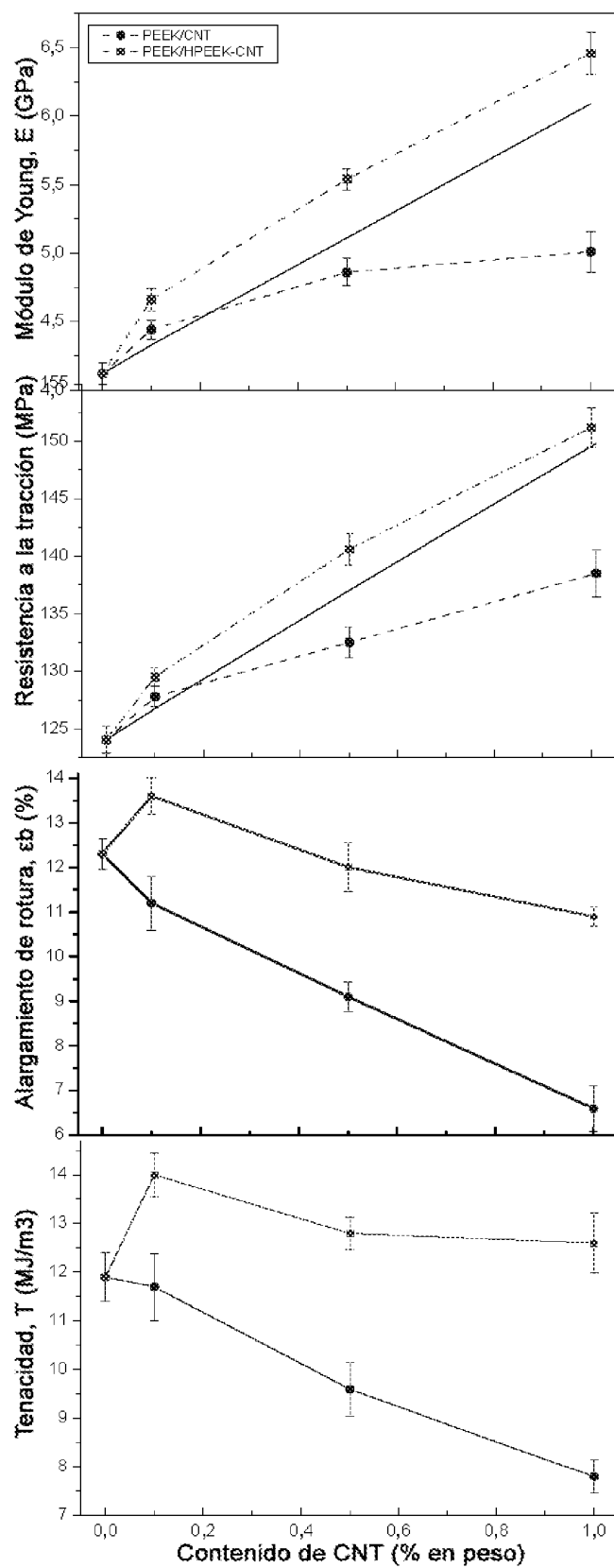


FIG. 5





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201030947

②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.06.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	S.-J. OH et al, "Multiwalled carbon nanotubes and nanofibers grafted with polyether ketones in a mild and viscous polymeric acid", Polymer, 2006, vol. 47, páginas 1132-1140.	1-10
Y	D. HILL et al., "Functionalization of carbon nanotubes with derivatized polyimide", Macromolecules, 2005, vol. 38, páginas 7670-7675.	11-26
Y	A. M. DIEZ-PASCUAL et al., "Synthesis and characterization of poly(ether ether ketone) derivatives obtained by carbonyl reduction", Macromolecules, 2009, vol. 42, páginas 6885-6892.	11-26,27-30
A	US 2005/0186378 A1 (S. M. BHATT) 25.08.2005, párrafos [0006],[0032],[0033],[0037]; reivindicaciones 1-10.	1-30
A	I.-Y. JEON et al., "Nanocomposites derived from <i>in situ</i> grafting of linear and hyperbranched poly(ether-ketone)s containing flexible oxyethylene spacers onto the surface of multiwalled carbon nanotubes", J. Polym. Sci. A: Polym.Chem., 2008, vol. 46, páginas 3471-3481.	1-30
A	US 6426134 B1 (J. G. LAVIN et al.) 30.07.2002, columna 1, línea 64 – columna 2, línea 23; columna 3, línea 62 – columna 4, línea 12; reivindicaciones.	1-30

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
25.11.2011

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08G65/321 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

B82B1/00 (2006.01)

B82B3/00 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

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

C08G, C08K, B82B, 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, XPESP, WPI, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.11.2011

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 11-30

SI

Reivindicaciones 1-10

NO**Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)**

Reivindicaciones

SI

Reivindicaciones 1-30

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	S.-J. OH et al, Polymer, 2006, vol. 47, páginas 1132-1140	
D02	D. HILL et al., Macromolecules, 2005, vol. 38, páginas 7670-7675	
D03	A. M. DIEZ-PASCUAL et al., Macromolecules, 2009, vol. 42, páginas 6885-6892	

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 material compuesto formado por una matriz polimérica y un refuerzo de nanomaterial de carbono unido covalentemente a dicha matriz polimérica, en este caso un derivado de poli(aril éter cetona). La invención también se refiere al procedimiento de obtención del material compuesto y a los usos del mismo para la fabricación de materiales con aplicación en la industria aeronáutica y del transporte, así como la fabricación de recubrimientos antiestáticos y de apantallamiento de señales electromagnéticas.

El documento D01 divulga un nanomaterial obtenido mediante la unión covalente de un polímero poliéter cetona (*m*-PEK, *p*-PEK) a la superficie de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT) o nanofibras de carbono (VGCNF) mediante una reacción de acilación Friedel-Crafts. El proceso supone la polimerización in situ de un monómero ácido 3- ó 4-fenoxibenzoico con los nanotubos de carbono en presencia de ácido fosfórico y pentóxido de fósforo (PPA/P₂O₅) a 130°C en atmósfera de N₂ (ver páginas 1133-1134 y fig. 1). Se obtienen polímeros de PEK con un 10% en peso de de nanotubos de carbono injertados. En este caso, el procedimiento de obtención del material nanocompuesto es diferente al de la invención.

Las características de la invención recogidas en las reivindicaciones 1-10 ya son conocidas a la vista de lo divulgado en D01. Por lo tanto, esas reivindicaciones no se consideran nuevas ni con actividad inventiva según los Arts. 6.1 y 8.1 LP/1986.

El problema técnico que plantea la solicitud radica en formular un material compuesto formado por una matriz polimérica que incorpore un refuerzo de nanomaterial de carbono para la fabricación de materiales de altas prestaciones para aplicaciones estructurales. La solución propuesta en la solicitud supone preparar un material formado por una matriz de poli(aril éter cetona) que tenga unido covalentemente un refuerzo de nanomaterial de carbono mediante funcionalización previa de la matriz polimérica y posterior reacción química con el nanomaterial de carbono, como queda recogido en las reivindicaciones 1 y 11.

El documento D02 divulga un proceso de obtención de un material compuesto formado por una poliimida que tiene unidos nanotubos de carbono mediante enlaces covalentes. El procedimiento supone partir de la poliimida modificada previamente mediante introducción de grupos OH en la cadena polimérica, que se hacen reaccionar con los grupos carboxilo terminales de los nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) o múltiple (MWNT), en un proceso de esterificación en presencia de DCC como activador (ver páginas 7670-7671).

El documento D03 divulga la modificación de un polímero PEEK mediante carbonilación reductiva con NaBH₄ para obtener un poliéter cetona hidroxilado PEEK-OH. En D03 se indica que esta modificación permite interaccionar al polímero con otras sustancias (otros polímeros, nanocargas o nanopartículas) mediante interacciones covalentes, enlaces de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals (ver página 6891). También se menciona en el documento que la incorporación de nanomateriales de carbono como refuerzo en polímeros modificados permitiría obtener materiales compuestos con altas prestaciones adecuados para distintas aplicaciones industriales (ver página 6885).

Resulta obvio para un experto en la materia, sobre todo cuando se va a obtener el mismo resultado (una matriz polimérica que tenga unido covalentemente un refuerzo de nanomaterial de carbono), emplear un polímero PEEK modificado con grupos OH como matriz polimérica alternativa a la empleada en el documento D02. Se considera además que un experto en la materia puede determinar las condiciones de reacción adecuadas para llevar a cabo la unión covalente entre el polímero previamente funcionalizado y los nanotubos de carbono.

Respecto a las reivindicaciones 27-30 relativas al uso del material nanocompuesto reforzado con un derivado polimérico injertado en un nanomaterial de carbono para la fabricación de materiales de altas prestaciones, queda divulgado en D03 la posibilidad de utilizar una poli(éter éter cetona) funcionalizada para crear uniones covalentes con los nanotubos de carbono y, por tanto, se considera que carecen de actividad inventiva.

En consecuencia, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 11-26 y 27-30 se considera que no implica actividad inventiva con respecto a lo divulgado en los documentos D02 y D03 por lo que no satisfacen el criterio establecido en los Arts. 6.1 y 8.1 LP/1986.