

①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①1 Número de publicación: **2 372 856**

②1 Número de solicitud: 201031055

⑤1 Int. Cl.:

C01B 31/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

④2 Fecha de presentación: **12.07.2010**

④3 Fecha de publicación de la solicitud: **27.01.2012**

④3 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
27.01.2012

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

⑦2 Inventor/es: **Salavagione, Horacio J. y**
Martínez Albillos, Gerardo

⑦4 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤4 Título: **Procedimiento de obtención de materiales nanocompuestos de polímeros clorados y nanoestructuras de carbono.**

⑤7 Resumen:

Procedimiento de obtención de materiales nanocompuestos de polímeros clorados y nanoestructuras de carbono. La presente invención proporciona procedimiento para la obtención un material nanocompuesto de polímero clorado unido covalentemente a nanoestructuras de carbono, y los sus usos de dicho material como refuerzo de nanocompuestos poliméricos.

ES 2 372 856 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de materiales nanocompuestos de polímeros clorados y nanoestructuras de carbono.

5 La presente invención se encuadra en el sector de la industria de los plásticos y, en particular, en el área de los nanocompuestos poliméricos dedicados a la obtención de materiales más ligeros con prestaciones térmicas y mecánicas mejoradas. A su vez, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material nanocompuesto que comprende, al menos, un polímero clorado unido covalentemente a nanoestructuras de carbono, y también al uso del material obtenido por dicho procedimiento como refuerzo en materiales nanocompuestos.

10

Estado de la técnica anterior

15 Los materiales nanocompuestos o nanocomposites son aquellos formados por una matriz, en este caso polimérica, a la que se añade un segundo componente de dimensiones nanométricas que mejoran las propiedades de la matriz. De manera general, el uso de nanopartículas de carbono (nanotubos de carbono (CNTs) y grafeno), así como el porcentaje incorporado a la matriz (generalmente menos del 10%) produce resultados muy mejorados al aumentar las propiedades como rigidez, estabilidad térmica y dimensional, propiedades mecánicas y eléctricas, sin perder otras como el peso, la tenacidad y la transparencia. Esto se debe a la alta relación de aspecto que tienen estos materiales (dimensiones laterales/espesor en el caso de grafeno y longitud/diámetro para los CNTs).

20

Uno de los materiales más empleados como reforzante son los CNTs. Debido a su gran relación longitud/diámetro, los CNTs tienen propiedades intrínsecas únicas. Son cuatro veces más ligeros y cinco veces más resistentes que el acero, su conductividad eléctrica es equivalente a la del cobre, su conductividad térmica es extremadamente alta y son tan duros como el diamante. En los plásticos, los CNTs se emplean para mejorar las propiedades de resistencia, tenacidad, flexibilidad y conductividad, ya que su alta relación de aspecto proporciona un gran área superficial de interacción con la matriz polimérica. Por otra parte, se conoce por grafeno a una única lámina bidimensional de átomos de carbono de las que se compone el grafito, una forma alotrópica del carbono que se obtiene de la naturaleza. Las propiedades del grafeno, comparadas con las propiedades de los CNTs, son iguales o incluso mejores debido a su mayor relación de aspecto, ya que está formado por sólo una lámina de átomos de carbono de espesor del orden de Amstrongs. Nuevamente, esta característica hace que la superficie de interacción con el polímero sea muy grande y la transferencia de carga al mismo, muy efectiva. La clave de la preparación de esta clase de nanocompuestos está en conseguir una dispersión homogénea de las nanocargas de carbono en la matriz polimérica para obtener la transferencia más efectiva. Aunque algunos trabajos han estudiado la preparación de nanocompuestos de policloruro de vinilo (PVC) reforzados con nanoestructuras de carbono, no existen productos comerciales de estos materiales.

25

30

35

Dentro de los nanocompuestos de PVC con CNTs se han desarrollado dos estrategias de preparación. La primera consiste en el mezclado directo de los CNTs con el polímero. Jung *et al.* han preparado nanocompuestos de PVC con CNTs de pared múltiple (MWNT) por adsorción de los nanotubos en microesferas de PVC. El material presenta buena conductividad eléctrica, así como mejoras en las propiedades mecánicas como la resistencia a la tracción y el módulo de Young (Jung *et al.*, Macromol. Symp., 2007, 249-250, 259). Igualmente, Broza *et al.* han preparado nanocompuestos de PVC con MWNT y CNTs de pared simple (SWNT) que presentan propiedades distintas de las del polímero como la expansión por absorción de cloruro de metileno, mayor temperatura de transición vítrea (T_g) y conductividad eléctrica (Broza *et al.*, Composites Sci. Technol., 2007, 67, 890).

45

La segunda estrategia empleada consiste en la modificación de los CNTs con polímeros, para conseguir matrices poliméricas reforzadas. Se han empleado MWNT modificados con polipropileno (PP) clorado como reforzante de poliestireno (PS) y PVC para producir materiales con propiedades mecánicas mejoradas (Blake, *et al.*, J. Mater. Chem., 2006, 16, 4206). Otro estudio muestra un aumento en las propiedades mecánicas y en la dureza de PVC reforzado con MWNT modificados con poli (metacrilato de n-butilo) (Shi *et al.*, Nanotechnology, 2007, 18, 375704). Otro estudio ha mostrado que usando MWNT modificados con un copolímero de estireno y anhídrido maleico se pueden obtener nanocompuestos con mejoras sustanciales en el alargamiento a la rotura y en la resistencia al impacto comparadas con el polímero y/o con otros nanocompuestos PVC/MWNT (Guojian *et al.*, Mater. Sci. Eng., A 2008, 472, 136). Otro trabajo ha descrito el empleo de MWNT modificados con poli- ϵ -caprolactona como carga en nanocompuestos con PVC. El producto muestra mejoras en el módulo de Young, resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura, área de la curva tensión-deformación y resistencia al impacto (Guojian *et al.*, Composites: Part A, 2009, 40,1476). Además, se ha descrito la preparación de sensores potenciométricos selectivos a iones que emplean nanocompuestos CNTs/polímero. Este trabajo emplea copolímeros de bloque poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) (PEO-PPO-PEO) como dispersante de los MWNT en matrices poliméricas de PVC produciendo membranas uniformes (Zhu *et al.*, Electrochem. Común., 2009, 11,1684). Por otra parte, existe una patente reciente que describe el empleo de nanocompuestos poliméricos con grafeno para materiales que se aplican como barrera de gases y que mejoran las propiedades mecánicas (módulo, dureza, etc.) y la estabilidad térmica (Prud'homme *et al.*, PCT/US2007/080504).

55

60

65 A la vista del estado de la técnica, no se tiene información que describa la modificación directa de las nanoestructuras de carbono con polímeros clorados termoplásticos comerciales. Por consiguiente, existe la necesidad de desarrollar un método de modificación de nanoestructuras de carbono con polímeros clorados para producir materiales que puedan ser empleados como reforzante de PVC y de otras matrices poliméricas.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de un material nanocompuesto de polímero clorado unido covalentemente a nanoestructuras de carbono (a partir de ahora procedimiento de la invención), y los usos de dicho material como refuerzo de nanocompuestos poliméricos.

Los materiales nanocompuestos se preparan, de forma general, mediante reacción entre los grupos funcionales de las nanoestructuras de carbono y los grupos funcionales del polímero. Por lo tanto, se requiere la modificación previa, tanto de las nanopartículas de carbono como del polímero.

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

- a. ozonolisis de una nanoestructura de carbono,
- b. adición de H_2O_2 al producto obtenido en (a),
- c. agitación del producto obtenido en (b),
- d. adición de un hidroxitiófenolato a un polímero clorado, y
- e. dispersión de los productos obtenidos en (c) y en (d) en un reactivo orgánico.

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.

Preferiblemente la nanoestructura de carbono se selecciona de entre nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, grafeno, fullerenos o cualquiera de sus combinaciones. Más preferiblemente los nanotubos de carbono se seleccionan de entre nanotubos de pared simple (SWCNTs) o nanotubos de pared múltiple (MWCNTs). Y aún más preferiblemente los nanotubos de carbono son de pared múltiple.

Por “nanotubos de carbono” (CNTs) en la presente invención se entiende por materiales formados únicamente por carbono, donde la unidad básica es un plano grafitico enrollado que forma un cilindro, formando unos tubos cuyo diámetro es del orden de algunos nanómetros.

Por “nanofibras de carbono” (CNFs) en la presente invención se entiende por filamentos de carbono con estructura altamente grafitica.

Por “hidroxitiófenolato” en la presente invención se entiende aquella sal orgánica que comprende un benceno sustituido al menos por un grupo alcohol (OH) y un grupo con un azufre.

Se entiende por “polímero clorado” en la presente invención, aquel compuesto que comprende la repetición n veces de una unidad monomérica que contiene al menos un cloro.

El grafeno es una monocapa bidimensional de átomos de carbono, de la misma composición que los CNTs, fullerenos y grafito. El grafeno se obtiene de la exfoliación química o térmica del grafito y posee muy buenas propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas como en el caso de los CNTs.

Preferiblemente la etapa (a) de ozonolisis se realiza a una temperatura de entre 5 y 40°C y a una presión de entre 0 y 2 atm.

En una realización preferida el H_2O_2 adicionado en la etapa (b) está en un porcentaje en peso respecto al total de entre el 20 y 40%.

En otra realización preferida la etapa (b) se realiza a una temperatura de entre 50 y 80°C.

El grafeno funcionalizado se puede obtener por oxidación de grafito (GO) mediante tratamiento con agentes oxidantes en medio ácido.

Estos tratamientos químicos generan una variedad de grupos oxigenados superficiales en las superficies grafiticas, como hidroxilos, epóxidos, anhídridos y grupos carboxílicos.

Preferiblemente la agitación de la etapa (c), en la que se producen los grupos carboxílicos, se realiza a una temperatura de entre 50 a 80°C y durante 4 a 8 horas.

ES 2 372 856 A1

Preferiblemente el hidroxitiófenolato adicionado en la etapa (d) es 4-hidroxitiófenolato potásico, más preferiblemente en un porcentaje en peso de entre el 50 y 70%. El tiempo de reacción con este nucleófilo es variable, y se puede modificar según los distintos grados de modificación que se deseen. El polímero modificado con el 4-hidroxitiófenolato potásico presenta bandas infrarrojas adicionales a las del polímero clorado inicial, que corresponden a la vibración C=C aromática y a la tensión del grupo OH presentes en el nucleófilo. El polímero modificado presenta nuevas señales en el espectro de ^1H RMN debido a los hidrógenos aromáticos y al hidrógeno del hidroxilo en el sustituyente. Y en el espectro de ^{13}C RMN el polímero modificado contiene nuevas señales debido a los carbonos aromáticos y otras originadas por cambios locales en la microestructura del polímero clorado como consecuencias de la reacción de sustitución.

El polímero clorado modificado después del injerto con MWNTs presenta nuevas señales en el espectro de resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN) debido al anillo bencénico injertado en el polímero clorado. El polímero modificado con MWNTs contiene nuevas señales en el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono 13 (^{13}C RMN) debido a cambios locales en la microestructura del polímero clorado como consecuencias de la reacción de injerto.

En una realización preferida el polímero clorado se selecciona de entre policloruro de vinilo, policloruro de vinilideno, policloropreno, policlorometil estireno, o cualquiera de sus combinaciones. Y en una realización más preferida el polímero clorado es policloruro de vinilo (PVC).

En la etapa (e) se produce una reacción de esterificación, en la que preferiblemente el reactivo orgánico empleado se selecciona de entre diciclohexilcarbodiimida (DCC), 4-dimetilamino piridina (DMAP) o cualquiera de sus combinaciones.

En otra realización preferida en las etapas (d) y/o (e) del procedimiento de la invención se emplea un disolvente orgánico que se selecciona de entre ciclohexanona (CH), tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF), N-vinilpirrolidona (NVP) o cualquiera de sus combinaciones. En una realización más preferida el disolvente empleado es ciclohexanona (CH).

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un material nanocompuesto obtenible por el procedimiento de la invención.

El material nanocompuesto se ha obtenido por el procedimiento de la invención en el que en la etapa (d) se ha empleado 4-hidroxitiófenolato potásico y en la etapa (e) se dispersan los componentes con una mezcla de DCC y DMPA en ciclohexanona, el material nanocompuesto resultante presenta una banda adicional en el espectro infrarrojo que corresponde a la vibración C=O en el grupo carboxílico, confirmando la incorporación covalente de CNT en la cadena polimérica. El espectro ^1H RMN presenta una disminución de la intensidad de la señal de los hidrógenos en el grupo OH y la aparición de nuevas bandas debidas a la pérdida de equivalencia de los protones en el anillo aromático por la incorporación de los CNTs. En el espectro Raman se observa la aparición de dos bandas muy intensas que corresponden a las bandas típicas, D y G de los CNTs.

En general los compuestos obtenidos siguiendo el procedimiento de la invención presentan propiedades distintas de las del polímero clorado inicial, como de mayor estabilidad térmica y propiedades mecano-dinámicas mejoradas. Los cambios en las propiedades intrínsecas del polímero son indicadores de la interacción fuerte entre el polímero clorado y las nanoestructuras de carbono debido al enlace covalente.

Uno de los marcadores empleados para comprobar la interacción nanocarga/polímero es la temperatura de transición vítrea (T_g). Los compuestos preparados como se muestra en los ejemplos de la presente invención presentan un aumento significativo en la temperatura de transición vítrea. El aumento depende del grado de incorporación de los nanotubos. Polímeros con una cantidad de nanotubos del orden de 2% presentan un aumento en la T_g de 24°C. En consecuencia, la movilidad de segmentos de cadenas se encuentra impedida por la presencia de los CNTs.

Debido a las características de la modificación los materiales nanocompuestos preparados en la presente invención tienen mayor estabilidad térmica a bajos grados de degradación. La degradación isotérmica a 160°C durante una hora en atmósfera de nitrógeno muestra que los compuestos preparados en la presente invención son más estables que el PVC inicial. Se obtienen valores menores de velocidad de degradación de para los compuesto preparados por el procedimiento de la invención entre $1,4 \times 10^{-2}\%.\text{min}^{-1}$ y $1,2 \times 10^{-2}\%.\text{min}^{-1}$, lo que corresponde a un grado de estabilización de entre el 12% y el 25%. Esta estabilización se pone de manifiesto por la menor concentración de polienos originados por la eliminación de HCl y obtenidos al final de la degradación.

Los materiales nanocompuestos preparados por el procedimiento de la invención presentan también propiedades mecano-dinámicas mejoradas respecto al PVC inicial. Las relajaciones α y β sufren variaciones de posición y de intensidad muy determinantes en función de la temperatura, lo que pone en evidencia la influencia que los CNTs incorporados en las muestras estudiadas tienen en sus propiedades mecánicas. En los compuestos obtenidos en el procedimiento de la invención con CNTs la relajación β disminuye de intensidad a medida que el grado de incorporación de CNTs aumenta y prácticamente llega a desaparecer. En cuanto a la relajación α (asociada con la T_g) se obtienen aumentos en la temperatura del máximo y del área bajo la curva respecto al PVC inicial.

En el caso de emplear grafeno como nanoestructura de carbono bajo la forma de óxido de grafito (GO), el producto final presenta una banda adicional en el espectro infrarrojo que corresponde a la vibración C=O en el grupo carboxílico y a la vibración de las láminas gráficas. Esto confirma la incorporación covalente de GO en la cadena polimérica. El espectro $^1\text{H RMN}$ presenta una disminución en la intensidad de la señal de los hidrógenos en el grupo OH y la aparición de nuevas bandas debido a la pérdida de equivalencia de los protones en el anillo aromático por la incorporación de GO. En el espectro Raman se observan dos bandas muy intensas a 1310 y 1600 cm^{-1} que corresponden a las bandas típicas D y G de las láminas gráficas con defectos causados por la oxidación.

Los compuestos obtenidos siguiendo el procedimiento de la invención presentan propiedades distintas de las del PVC inicial. Los cambios en las propiedades intrínsecas del polímero son indicadores de la interacción fuerte entre el polímero y el GO debido al enlace covalente.

Los compuestos preparados por el procedimiento de la invención presentan un aumento significativo en la T_g . El aumento depende del grado de incorporación de GO. Polímeros con una cantidad de GO de 2-3% presentan un aumento en la T_g de 28°C. Por lo tanto, la movilidad de segmentos de las cadenas se encuentra impedida por la presencia de GO.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso del material nanocompuesto descrito anteriormente para la fabricación de recubrimientos antiestáticos, dispositivos electroquímicos, sensores, catalizadores, condensadores redox, escudos electromagnéticos y baterías.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del material nanocompuesto descrito anteriormente como refuerzo en polímeros compatibles con los polímeros clorados, estas matrices poliméricas se pueden seleccionar de entre: la poli- ϵ -caprolactona, poliariolato, poli-1,4-butilentereftalato y copolímeros de bloque estadísticos dando lugar a nuevos sistemas poliméricos de gran interés en ingeniería.

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

Figura 1. Variación del grado de sustitución de PVC con 4-hidroxitiofenolato potásico en función del tiempo de reacción.

Figura 2. Espectros infrarrojos de PVC y PVC-HTF.

Figura 3. Espectros $^1\text{H RMN}$ de PVC-HTF.

Figura 4. Espectro infrarrojo de PVC-HTF esterificado con CNTs.

Figura 5. Espectro $^1\text{H RMN}$ de PVC-HTF esterificado con CNTs.

Figura 6. Espectro Raman de PVC-HTF esterificado con CNTs.

Figura 7. Espectro UV-visible de PVC y PVC-HTF esterificado con CNTs después de la degradación a 160°C.

Figura 8. Representación del factor de pérdida ($\tan \delta$) para PVC y nanocompuestos PVC-HTF-CNT1 (4,6% de HTF) y PVC-HTF-CNT2 (13% HTF).

Figura 9. Espectro infrarrojo de PVC-HTF esterificado con GO.

Figura 10. Espectro $^1\text{H RMN}$ de PVC-HTF esterificado con GO.

Figura 11. Representación del factor de pérdida ($\tan \delta$) para PVC y nanocompuestos PVC-HTF-GO (13% HTF).

Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad del procedimiento de la invención para la obtención de materiales nanocompuestos que comprenden polímeros clorados unidos covalentemente a nanoestructuras de carbono, con propiedades mejoradas.

Ejemplo 1

Fabricación de materiales nanocompuestos por esterificación de PVC modificado con 4-hidroxitiofenolato potásico y CNTs ozonolizados

5

En este ejemplo se ha obtenido nanocompuestos por esterificación de PVC modificado con 4-hidroxitiofenolato potásico con CNTs.

10 *Reacción de modificación de PVC con 4-hidroxitiofenolato potásico (PVC-HTF)*

En este experimento se disolvieron 1 g (16,0 mmol, basados en unidades monoméricas) de PVC en 100 ml de CH. A la disolución se agregaron 2,2 g (15,9 mmol) de K_2CO_3 y 2,0 g (15,9 mmol) de 4-hidroxitiofenol (HTF). La mezcla se agitó a 40°C bajo atmósfera de nitrógeno. A determinados tiempos de reacción, el producto de reacción se precipitó en una mezcla metanol/agua. El producto resultante se purificó por disolución en THF y reprecipitación en metanol/agua y se secó a vacío a 40°C. Los tiempos de reacción determinan el grado de funcionalización. A mayor tiempo mayor grado de sustitución con HTF (Figura 1).

El espectro infrarrojo por transmisión en pastilla de bromuro potásico del producto muestra bandas adicionales a las del PVC. Estas bandas aparecen a 1497, 1587, 1602 y 3400 cm^{-1} . Las tres primeras corresponden a modos de vibración del enlace C=C en el anillo aromático, mientras que la última corresponde a la vibración del grupo OH (Figura 2). El producto también presenta picos adicionales a los de PVC en el espectro 1H RMN. Aparecen señales nuevas entre 7,5 y 6,9 ppm correspondientes a los hidrógenos en el anillo aromático y a 7,9 ppm correspondiente al protón del grupo hidroxilo (Figura 3). Este compuesto presenta nuevas bandas en el espectro de ^{13}C RMN. Aparece una banda a 140 ppm, debido a los carbonos aromáticos además de otras que se originan por cambios locales en la microestructura del polímero debido a la sustitución (60,5-59,9 ppm).

20 *Reacción de esterificación de PVC-HTF con CNTs*

30

La reacción de esterificación de los CNTs y el PVC-HTF se realiza usando un sistema catalítico formado por N-N-diciclohexilcarbodiimida (DCC) (2,12 g, 10,2 mmol) y 4-dimetilamino piridina (DMAP) (0,123 g, 1 mmol) en 40 ml de CH. Se agregaron 42 mg de MWNT y se dispersaron por ultrasonidos durante 1 hora. Se agregó una disolución de PVC-HTF (420 mg) en CH. La mezcla se agitó a 40°C durante 72 horas. La muestra se centrifugó y el sobrenadante se coaguló con metanol y se purificó por redisolución en THF, centrifugación a 15000 rpm (desechando los restos sólidos) y coagulación del sobrenadante con metanol. Este proceso se repitió dos veces. El producto se secó a vacío a 50°C durante 30 horas.

40 *Caracterización de las propiedades de los compuestos*

El espectro infrarrojo por transmisión en pastilla de bromuro de potasio del producto muestra una banda adicional en el espectro infrarrojo a 1758 cm^{-1} respecto del PVC-HTF. Esta banda se debe a la vibración C=O en el grupo carboxílico. Esto confirma la incorporación covalente de MWNT en la cadena polimérica (Figura 4). El espectro 1H NMR del compuesto presenta una disminución en la intensidad de la señal del protón en el grupo OH y la aparición de nuevas bandas a 7,6 y 7,2 ppm debido a la pérdida de equivalencia de los protones en el anillo aromático por la incorporación de los MWNT (Figura 5). El espectro Raman presenta la aparición de dos bandas muy intensas a 1310 y 1600 cm^{-1} que corresponden a las bandas típicas, D y G de los MWNT (Figura 6). La relación de las intensidades de estas bandas está asociada al grado de modificación de los nanotubos ya que la banda D corresponde a defectos generados en la red sp^2 original de los nanotubos o a tensiones por unión covalente, en este caso del polímero.

Los compuestos preparados en esta parte de la invención presentan propiedades mejoradas respecto del PVC inicial. La T_g de las muestras esterificadas a partir de PVC-HTF con un grado de modificación de 4.6% presentan un aumento en la T_g de 11,9°C (de 78,8°C para el PVC inicial a 90,7°C), mientras que la T_g para un compuesto esterificado a partir de PVC-HTF con un grado de modificación de 13% presenta un aumento de 20°C respecto al PVC inicial. Este cambio en la T_g se debe a la incorporación de los MWNT en la cadena polimérica que afecta la dinámica molecular del polímero, así como también a cambios en la microestructura del polímero por la reacción de modificación.

Los productos preparados en esta parte de la invención son térmicamente más estables a bajos porcentajes de degradación. La degradación térmica a bajas conversiones se llevó a cabo mediante isoterma a 160°C durante una hora en atmósfera de nitrógeno. Los resultados muestran una velocidad de degradación 25% más baja para los compuestos esterificados ($1,2 \times 10^{-2} \%.min^{-1}$, mientras que para el PVC inicial es $1,6 \times 10^{-2} \%.min^{-1}$).

La degradación de este tipo de materiales da lugar a la formación de polienos debido a la eliminación de cloruro de hidrógeno (HCl). La cuantificación de estos polienos es otra medida de la estabilidad térmica. Los productos preparados en esta invención presentan una marcada menor concentración de polienos después del tratamiento isotérmico que el del PVC inicial (Figura 7).

Los productos preparados en esta invención presentan propiedades mecano-dinámicas mejoradas. La relajación β de los compuestos con CNTs injertado disminuye de intensidad y se desplaza a temperaturas mayores llegando prácticamente a desaparecer.

5 La relajación α (asociada a la T_g) aumenta en 8,5°C y 15,4°C para los nanocompuestos PVC-HTF-CNT1 (4,6% de HTF) y PVC-HTF-CNT2 (13% HTF), respectivamente (Figura 8). Esto está de acuerdo con los valores obtenidos anteriormente por calorimetría diferencial de barrido. El aumento de la intensidad de los picos de relajación y el ensanchamiento de la misma indican mayor capacidad de disipación de energía, lo que está relacionado con una mayor interacción entre el polímero y los CNTs incorporados en el polímero. Esto se traduce en mayor capacidad de
10 resistencia al impacto y mayor resistencia y alargamiento a la rotura.

Ejemplo 2

15 *Fabricación de materiales nanocompuestos por esterificación de PVC modificado con 4-hidroxitiofenolato potásico y óxido de grafito*

En este ejemplo se han obtenido nanocompuestos por esterificación de PVC modificado con 4-hidroxitiofenolato potásico con GO. El polímero modificado es el mismo que el empleado en el ejemplo 2 (PVC-HTF).
20

Reacción de esterificación de PVC-HTF con GO

La reacción de esterificación de las láminas del GO y el PVC-HTF se realiza usando un sistema catalítico formado por N-N-diciclohexilcarbodiimida (DCC) (1,14 g, 5,5 mmol) y 4-dimetilamino piridina (DMAP) (0,074 g, 0,6 mmol) en 40 ml de CH. Se agregaron 21 mg de GO y se dispersaron por ultrasonidos durante 1 hora. A continuación se agregó una disolución de PVC-HTF (210 mg) en CH. La mezcla se agitó a 40°C durante 72 horas. La muestra se centrifugó eliminando los restos de GO sin reaccionar. El sobrenadante se coaguló con metanol y se purificó por redisolución en THF, centrifugación a 15000 rpm (descartando los restos sólidos) y coagulación con metanol. Este proceso se repitió
30 dos veces. El producto se secó a vacío a 50°C durante 30 horas.

Caracterización de las propiedades de los compuestos

35 El espectro infrarrojo por transmisión en pastilla de bromuro de potásico del producto muestra dos bandas adicionales en el espectro infrarrojo respecto del PVC-HTF. La primera, a 1660 cm^{-1} , corresponde a la vibración de los dominios grafiticos y otra, a 1758 cm^{-1} , correspondiente a la vibración C=O en el grupo carboxílico. Esto confirma la incorporación covalente de GO en la cadena polimérica (Figura 9). El espectro ^1H NMR presenta dos nuevas bandas en forma de dobletes a 7,65 y 7,25 ppm debido a la pérdida de la equivalencia de los protones en el anillo aromático
40 por la incorporación de las láminas de GO (Figura 10). El espectro Raman, medido con una fuente láser de 514 nm, presenta las dos bandas típicas de las láminas grafiticas a 1360 y 1585 cm^{-1} . La primera, llamada banda D, está relacionada con defectos estructurales de carácter sp^3 en las láminas grafiticas. Esta banda es muy intensa en GO debido a la alto contenido de átomos de carbono sp^3 , como consecuencia de la oxidación. La banda a 1585 es la llamada banda G, típica de materiales de carbono con conjugación extendida (sp^2).
45

Los compuestos preparados en esta parte de la invención presentan propiedades mejoradas respecto del PVC original. La T_g del compuesto preparado a partir de PVC-HTF con un grado de modificación de 4,6% es 91,3°C ($\Delta T_g = 12,5^\circ\text{C}$ respecto del PVC inicial), mientras que para el PVC-HTF con un grado de modificación de 13% es 106,7 ($\Delta T_g = 27,9^\circ\text{C}$ respecto de PVC inicial). Estos cambios son sorprendentes y mayores que los experimentados en el ejemplo 1, debido a que las láminas de GO individuales presentan mayor relación de aspecto que los MWNT lo que genera mayor interacción interfacial entre las láminas de GO y el PVC.
50

Los compuestos preparados en esta invención presentan propiedades mecano-dinámicas mejoradas. La relajación β de los compuestos con GO injertado disminuye de intensidad y prácticamente llega a desaparecer. La relajación α (asociada a la T_g) aumenta en 13,6°C para el nanocompuesto PVC-HTF-GO (13% HTF)(Figura 11). Esto está de acuerdo con los valores obtenidos anteriormente por calorimetría diferencial de barrido. El aumento de la intensidad de los picos de relajación y el ensanchamiento de la misma indican mayor capacidad de disipación de energía, lo que está relacionado con una mayor interacción entre el polímero y las láminas graníticas (GO) incorporados en el polímero. Esto se traduce en mayor capacidad de resistencia al impacto y mayor resistencia y alargamiento a la rotura.
60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de un material nanocompuesto que comprende las etapas:

- a. ozonolisis de una nanoestructura de carbono,
- b. adición de H_2O_2 al producto obtenido en (a),
- c. agitación del producto obtenido en (b),
- d. adición de un hidroxitiófenolato a un polímero clorado, y
- e. dispersión de los productos obtenidos en (c) y en (d) en un reactivo orgánico.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la nanoestructura de carbono se selecciona de entre nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, grafeno, fullereno o cualquiera de sus combinaciones.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde los nanotubos de carbono se seleccionan de entre nanotubos de pared simple o nanotubos de pared múltiple.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, donde los nanotubos de carbono son de pared múltiple.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la etapa (a) de ozonolisis se realiza a una temperatura de entre 5 y 40°C y a una presión de entre 0 y 2 atm.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el H_2O_2 adicionado en la etapa (b) está en un porcentaje en peso respecto al total de entre el 20 y 40%.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la etapa (b) se realiza a una temperatura de entre 50 y 80°C.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la agitación de la etapa (c) se realiza a una temperatura de entre 50 a 80°C y durante 4 a 8 horas.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el hidroxitiófenolato adicionado en la etapa (d) es 4-hidroxitiófenolato potásico.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, donde el 4-hidroxitiófenolato potásico tiene un porcentaje en peso respecto al total de entre 50 y 70%.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el polímero clorado se selecciona de entre policloruro de vinilo, policloruro de vinilideno, policloropreno, policlorometil estireno o cualquiera de sus combinaciones.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, donde el polímero clorado es policloruro de vinilo.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde el reactivo orgánico empleado en la etapa (e) se selecciona de entre dicitohexilcarbodiimida, 4-dimetilamino piridina o cualquiera de sus combinaciones.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde en las etapas (d) y/o (e) se emplea un disolvente orgánico que se selecciona de entre ciclohexanona, tetrahidrofurano, dimetilformamida, N-vinil-pirrolidona o cualquiera de sus combinaciones.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, donde el disolvente empleado es ciclohexanona.

16. Material nanocompuesto obtenible según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 15.

17. Uso del material nanocompuesto según la reivindicación 16, para la fabricación de recubrimientos antiestáticos, dispositivos electroquímicos, sensores, catalizadores, condensadores redox, escudos electromagnéticos y baterías.

18. Uso del material nanocompuesto según la reivindicación 17, como refuerzo en nanocompuestos poliméricos.

FIG. 1

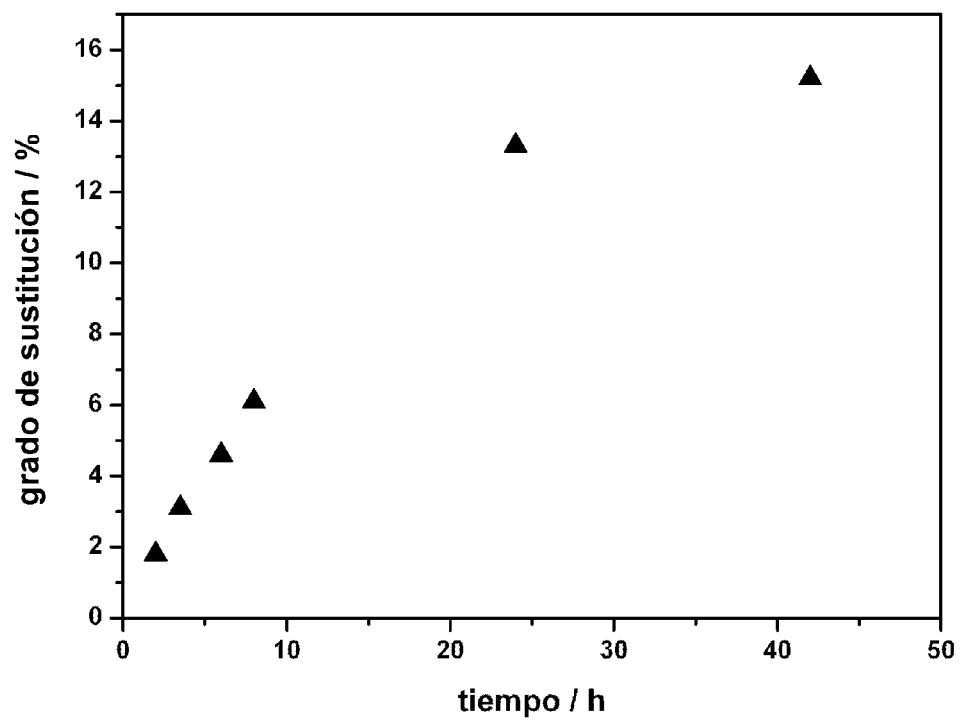


FIG. 2

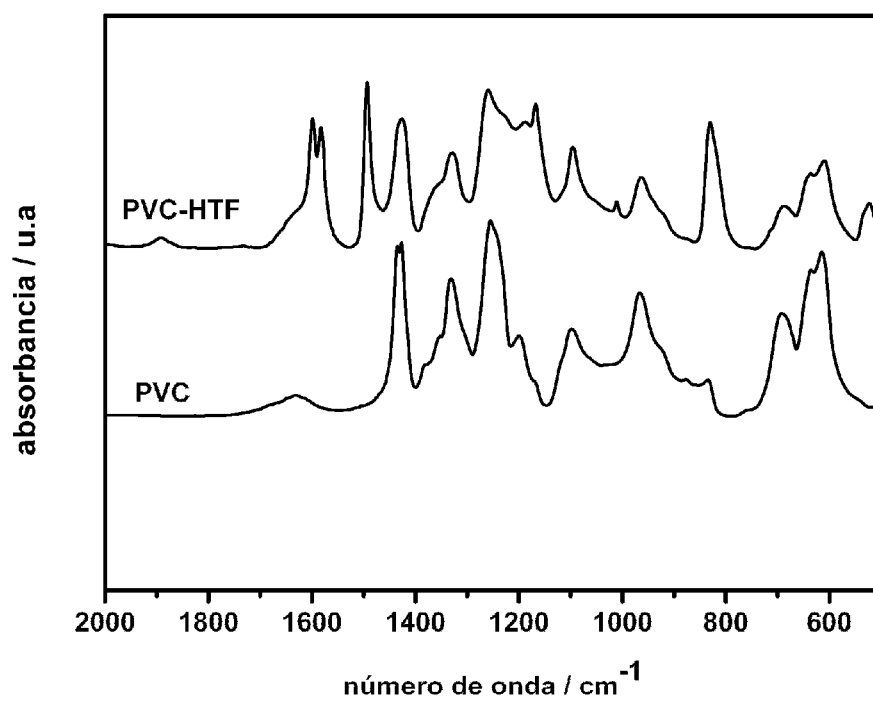


FIG. 3

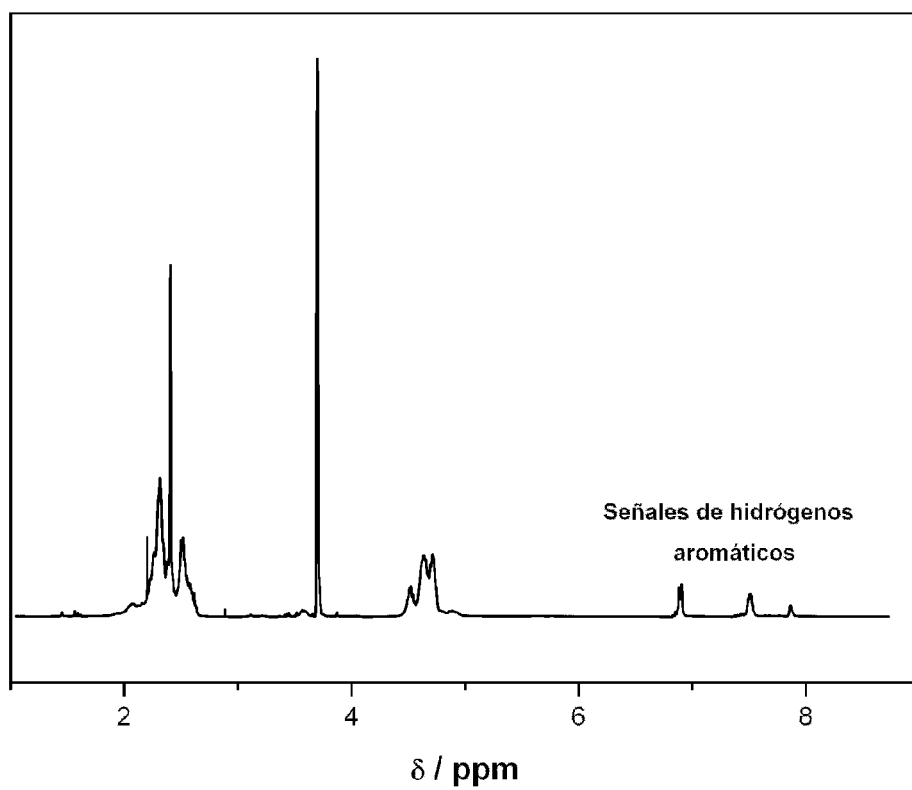


FIG. 4

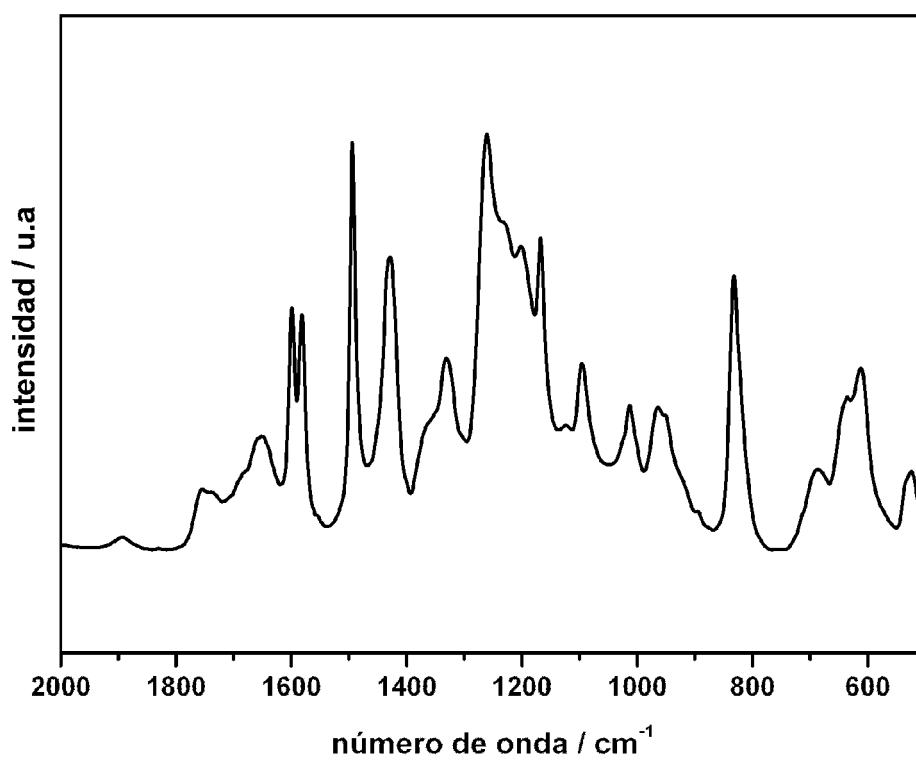


FIG. 5

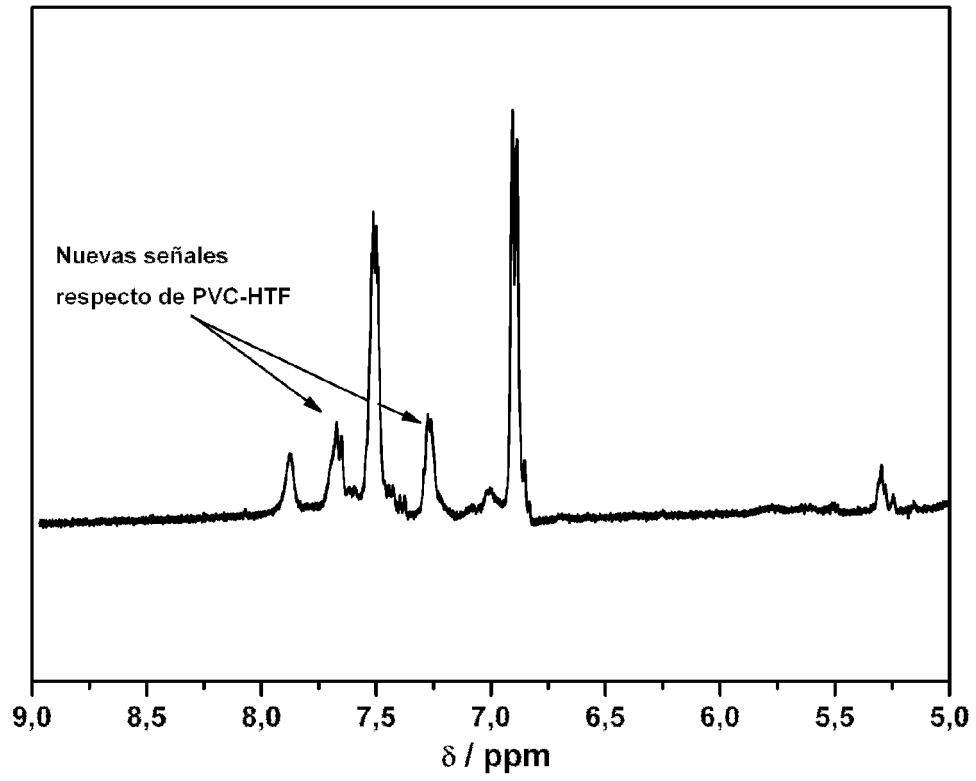


FIG. 6

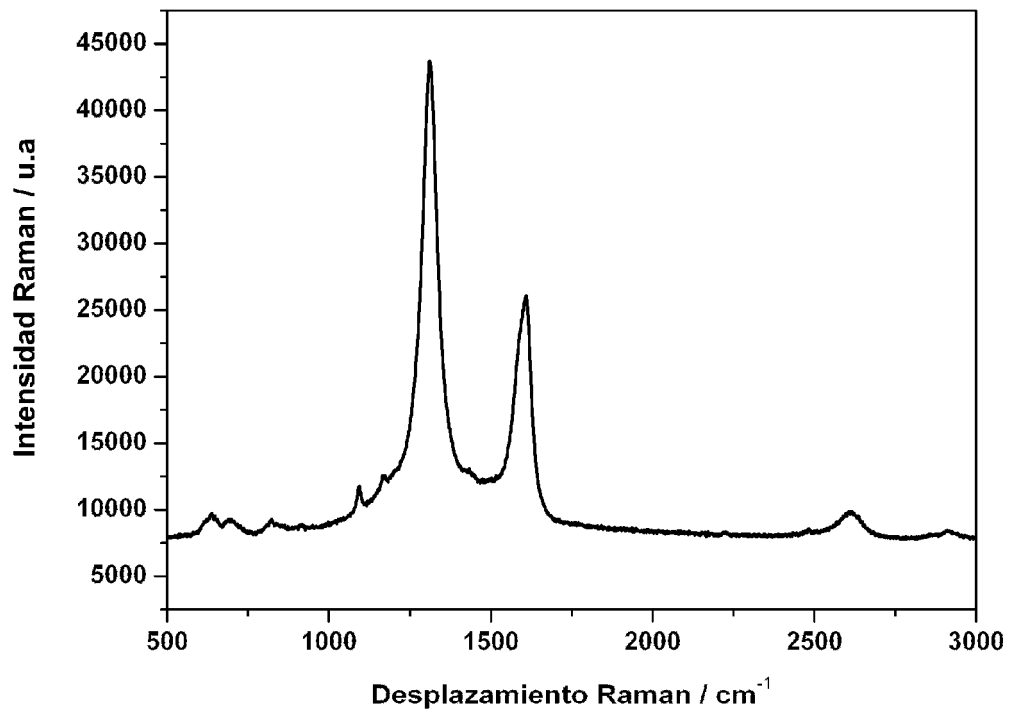


FIG. 7

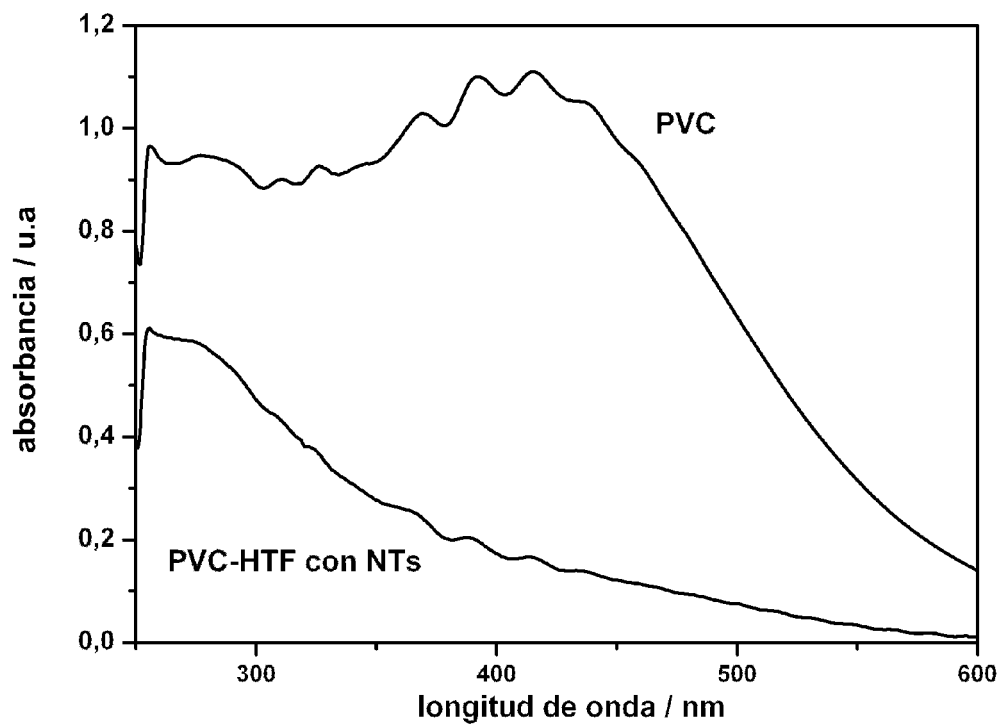


FIG. 8

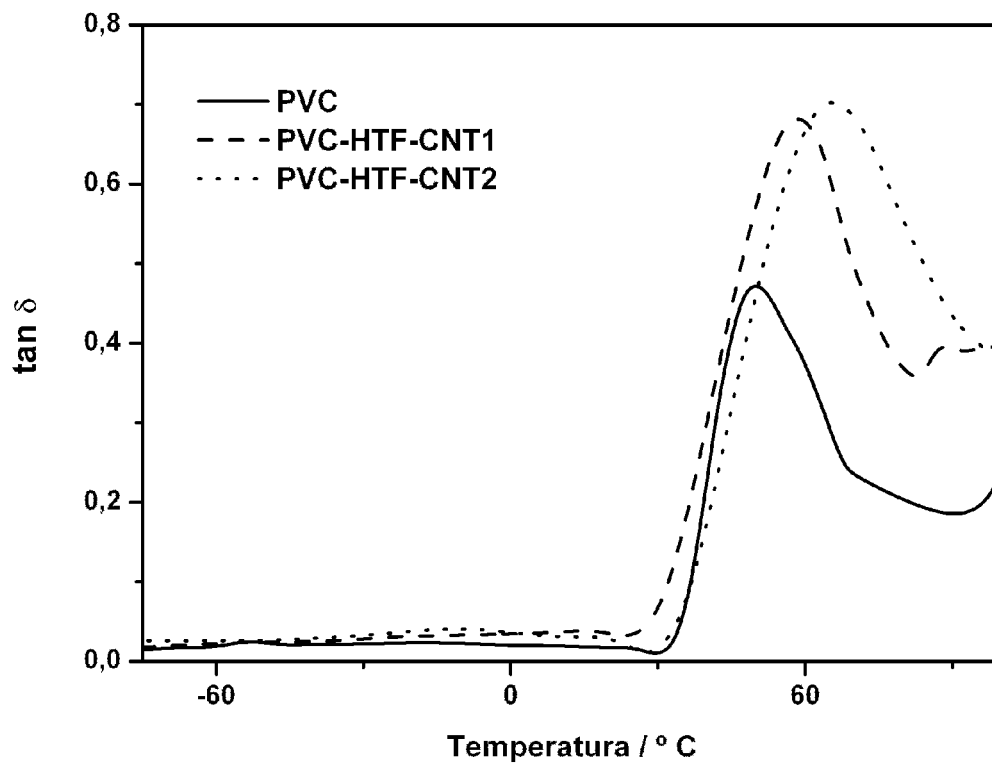


FIG. 9

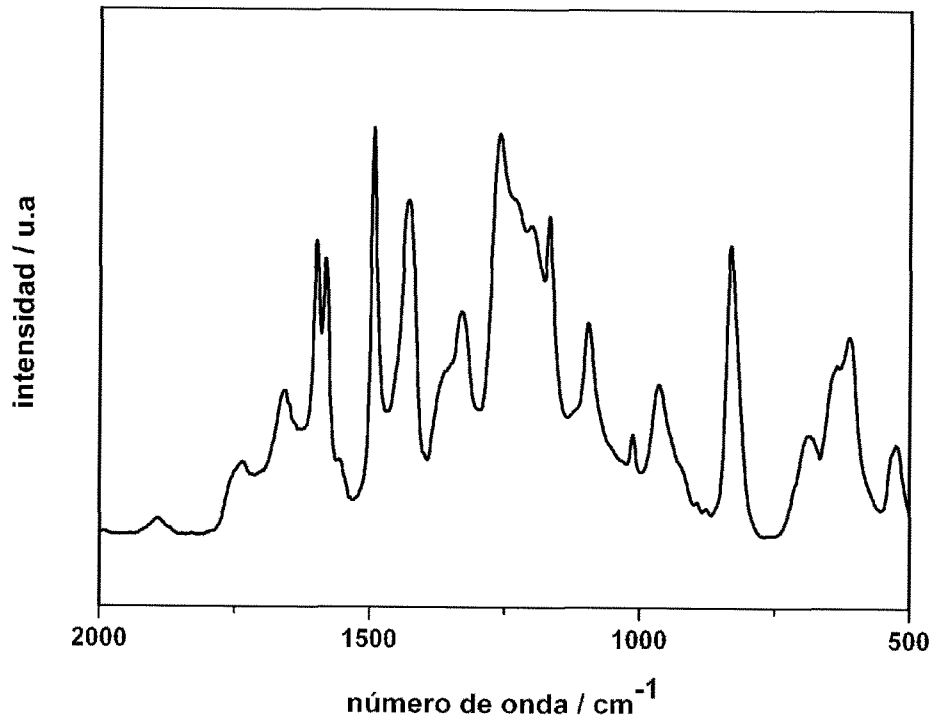


FIG. 10

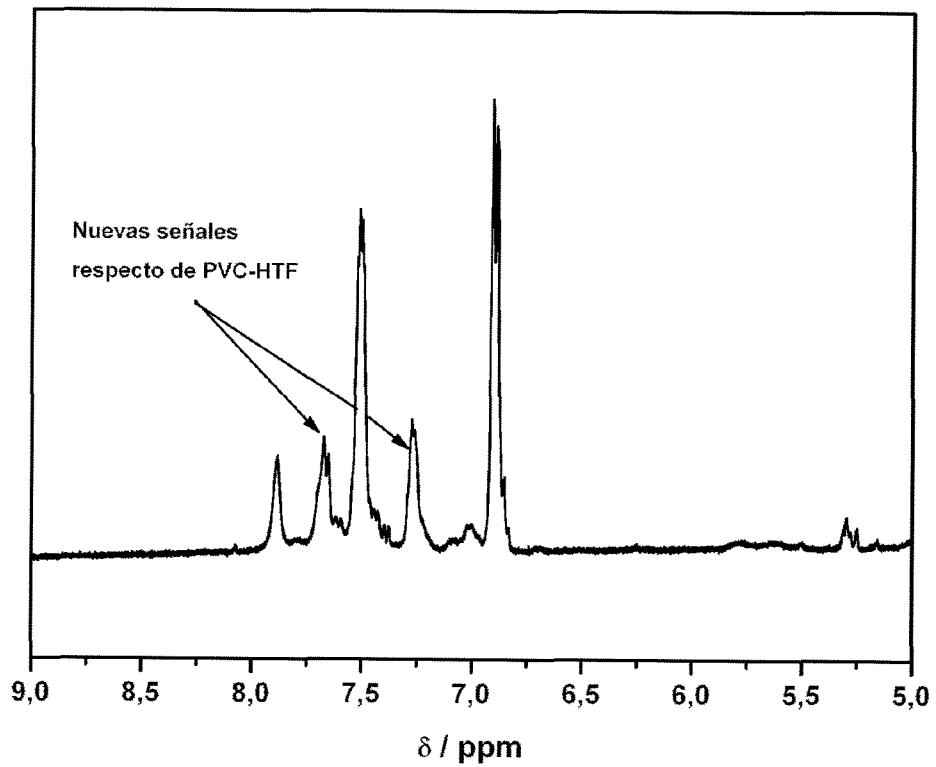
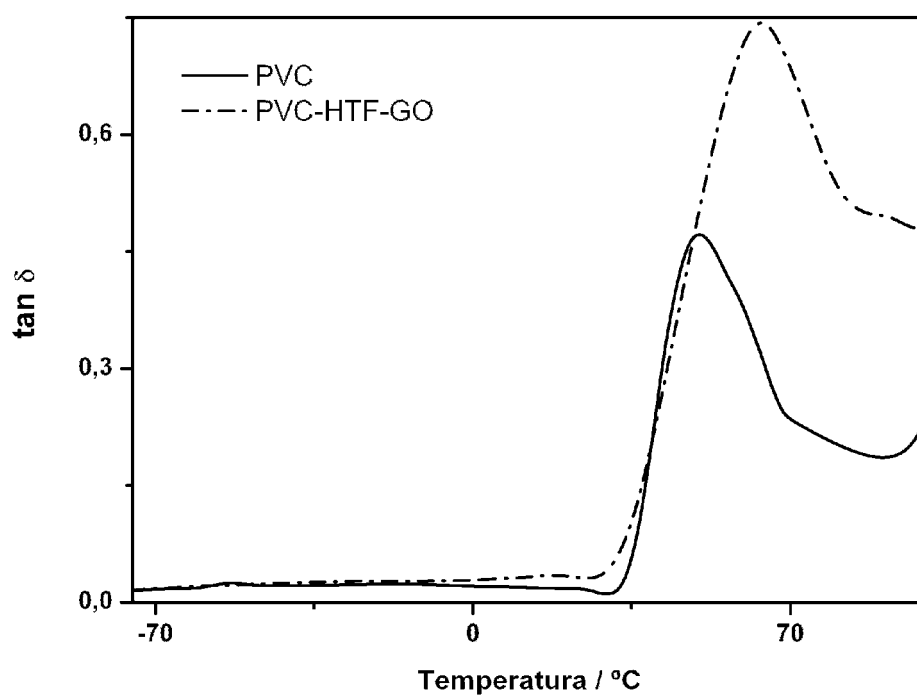


FIG. 11





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud: 201031055

②² Fecha de presentación de la solicitud: 12.07.2010

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. Cl.: **C01B31/00** (2006.01)
B82Y30/00 (2011.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	SALVAGIONE, H.J. ET AL. "Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Stereoselective Nucleophilic Substitution on PVC" Macromolecules. 11-03-2010 [online]. Vol.43, páginas 9754-9760; Experimental Section.	1-18
A	CHIA-MING CHANG, YING-LING LIU. "Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with non-reactive polymers through an ozone-mediated process for the preparation through an ozone-mediated process for the preparation of a wide range of high performance polymer/carbon nanotubes composites" CARBON 06-12-2009 [online] Vol.48, páginas 1289-1297; apartados 1, 2.3.	1-18
A	WO 2009065225 A1 (NANOLEDGE INC.;CNRS;ENSCM) 28-05-2009, reivindicaciones 1,10,11,1.	1-18

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
20.07.2011

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

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

C01B, B82Y

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

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 20.07.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-18	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-18	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	SALVAGIONE, H.J. ET AL. "Macromolecules. 11-03-2010 [online]. Vol.43, paginas 9754-9760.	

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 presente invención es un procedimiento de obtención de un material nanocompuesto de polímero clorado unido covalentemente a nanoestructuras de carbono y los usos del material resultante como refuerzo de nanocompuestos poliméricos.

El documento D01 divulga un procedimiento de obtención de un material nanocompuesto que comprende la ozonólisis de un nanotubo de carbono de pared múltiple a temperatura ambiente, la adición de H₂O₂ a una temperatura de 70°C y su agitación durante de 4h, la adición de 4-hidroxitiofenolato potásico a PVC y la dispersión de los productos obtenidos en ciclohexanona. De este modo, el material resultante presenta propiedades mecánicas mejoradas con respecto a los materiales nanocompuestos conocidos (Experimental Section).

Así por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-18 han sido divulgadas idénticamente en el documento D01.

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.