(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 435 801**

(21) Número de solicitud: 201230962

(51) Int. Cl.:

B82B 1/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
C08G 65/321 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

20.06.2012

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

23.12.2013

(71) Solicitantes:

NANOZAR, S.L. (100.0%)
Miguel Luesma Castan, 4
50018 Zaragoza ES

(72) Inventor/es:

CASTELL MUIXI, Pere

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

(54) Título: **Procedimiento para la obtención de un material compuesto formado por nanomaterial de carbono y poliéter éter cetona**

(57) Resumen:

Procedimiento para la obtención de un material compuesto formado por nanomaterial de carbono y poliéter éter cetona.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un material compuesto formado por nanomaterial de carbono (nanotubos de carbono CNTs del inglés carbon nanotubes o nanofibras de carbono CNFs del inglés carbon nanofibers o grafeno) y poliéter éter cetona (PEEK del inglés polyether ether ketone) basado en la funcionalización del nanomaterial de carbono con los monómeros que participan en la síntesis de PEEK. El nanomaterial de carbono (CNTs, CNFs o grafeno) es funcionalizado e incorporado al inicio del proceso de fabricación del PEEK, tomando parte en la formación de la estructura polimérica del PEEK, quedando el nanomaterial de carbono unido mediante enlaces covalentes a la matriz polimérica, maximizando de este modo la transferencia de propiedades.

ES 2 435 801 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de un material compuesto formado por nanomaterial de carbono y poliéter éter cetona.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un material compuesto formado por nanomaterial de carbono (nanotubos de carbono CNTs del inglés *carbon nanotubes* o nanofibras de carbono CNFs del inglés *carbon nanofibers* o grafeno) y poliéter éter cetona (PEEK del inglés *polyether ether ketone*) basado en la funcionalización del material de carbono con los monómeros que participan en la síntesis de PEEK.

Por tanto, la invención se podría encuadrar en el área de los materiales compuestos y, en particular, en el campo de la funcionalización de CNTs, CNFs o grafeno.

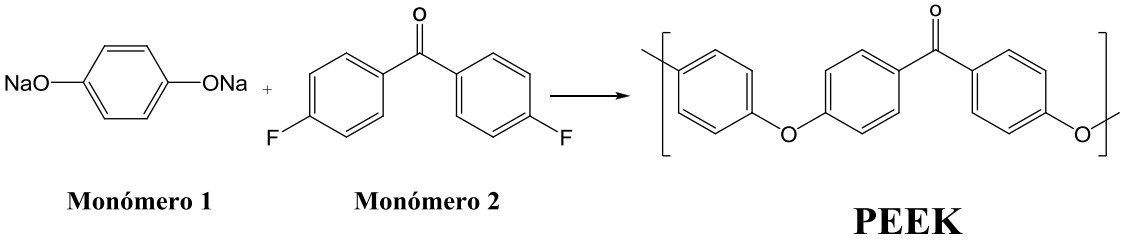
ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

La incorporación de nanomateriales de carbono (CNMs del inglés *carbon nanomaterials*) en matrices poliméricas, ha sido ampliamente estudiada porque mejora las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de los materiales plásticos y permite ampliar el rango de sus aplicaciones. Sin embargo, la integración de los CNMs a las matrices poliméricas es generalmente complicada. Es necesaria una buena dispersión del refuerzo dentro de la matriz, así como una fuerte adhesión interfacial entre las dos fases del compuesto para que las propiedades de los nanomateriales se transfieran eficazmente al polímero. Los CNMs tienen gran tendencia a formar aglomerados y, por tanto, es difícil distribuirlos homogéneamente en la matriz polimérica.

Las estrategias utilizadas generalmente para solventar estos problemas se pueden dividir en i) Integración de los CNMs en una disolución de polímero, donde se utilizan ultrasonidos para mejorar la dispersión de los CNMs, ii) Mezcla en fase sólida utilizando equipos de molienda para la mejora de la dispersión y su posterior conformado, iii) Incorporación de los CNMs en el polímero fundido mediante técnicas convencionales de extrusión, convenientemente modificadas y/o adaptadas para conseguir una dispersión eficaz y iv) Polimerización in situ en presencia de los CNMs, donde se pueden formar enlaces covalentes entre la matriz y el CNM y de este modo maximizar la adhesión y transferencia de propiedades a la matriz polimérica.

El PEEK es un polímero termoplástico semicristalino e incoloro que ofrece una combinación única de altas propiedades mecánicas, resistencia a la temperatura y excelente resistencia química. Por el conjunto de sus características distintivas es un material adecuado para aplicaciones que requieren altas prestaciones mecánicas bajo condiciones extremas de temperatura, agresividad química o alta energía radiante. Consecuentemente es empleado en todas las industrias en general, y más aún en los sectores de alta tecnología, como los de la industria aeroespacial, nuclear, química, eléctrica y alimenticia.

El PEEK se obtiene mediante policondensación de bisfenolato con dihaluros activados en presencia de una base. Una reacción típica de obtención es la de 4,4-difluorobenzofenona con la sal disódica de hidroquinona, que se genera in situ mediante desprotonación con carbonato de sodio. La reacción se lleva a cabo alrededor de 300ºC en disolventes polares apróticos, como difenilsulfona.



Esquema de la síntesis industrial del PEEK

La incorporación de CNMs en el refuerzo de matrices de PEEK es objeto de interés en la actualidad debido al enorme potencial de estos materiales y porque su incorporación no es inmediata.

Por un lado, la falta de solubilidad de PEEK en disolventes orgánicos convencionales imposibilita la integración de los CNMs en solución. Por otro, los procesos de mezclado en fundido y mezclado en estado sólido y posterior conformado, aún siendo los más estudiados, presentan dificultades técnicas por tener que llevarse a cabo a muy altas temperaturas. Por último, la adhesión del nanomaterial de carbono a la matriz no es óptima.

La esterificación del PEEK reducido con CNMs oxidados da buenos resultados, pero su integración en las líneas de producción industrial es compleja ya que requiere, por una parte, la reducción del PEEK, por otra, la funcionalización

de los CNMs con grupos oxigenados y, por último, la reacción del PEEK reducido con los CNMs funcionalizados ["Material nanocompuesto reforzado con un derivado polimerico injertado en un material de carbono" A. M. Diez Pascual et al. Patente WO2011/161294, "Novel nanocomposites reinforced with hydroxylated poly(ether ether ketone)-grafted carbon nanotubes" A. M. Diez Pascual et al. J. Mater. Chem. (2010) 20, 38, 8247-8256, "Grafting of Hydroxylated Poly(ether ether ketone) to the Surface of Single-Walled Carbon Nanotubes" A. M. Diez Pascual et al. J. Mater. Chem. 20, 38, 8285-8296, 2010].

Otra alternativa reportada trata de la funcionalización de los CNTs y las CNFs con polieter cetona (PEK) de estructura similar al PEEK y que sirve como compatibilizante ["Carbon nanofibers and Nanotubes grafted with a hyperbranched poly (Ether-Cetona) and its derivates" L.S. Tan et al. Patent US 8, 173, 763, "Solubilization of Carbon Nanofibers with a Covalently Attached Hyperbranched Poly(ether ketone)" Y.-D. H. Wang et al. Chemistry of Materials, 2008, 20 (4), 1502-1515.]. Este método consiste en una acilación de Friedel Kraft en presencia de ácido 2, 4, 6 –trimetil-fenoxi-benzoico utilizando el ácido polifosfórico (PPA) como ácido de Lewis.

Esta alternativa presenta ciertos inconvenientes. Por una parte, la alta viscosidad del PPA hace muy difícil la dispersión de los CNTs y las CNFs en el medio de reacción, por otra, la eliminación del PPA una vez realizada la funcionalización requiere cantidades ingentes de agua para su eliminación, que no llega a ser total. Por ello, es difícil de implementar a escala industrial y requiere un paso final adicional de mezclado con el PEEK.

Por tanto, es de interés encontrar un proceso sencillo y de fácil implantación industrial que incorpore los CNTs, las CNFs o el grafeno en matrices poliméricas de PEEK.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

En la presente invención se describe un procedimiento para la obtención de un material compuesto formado por nanomaterial de carbono (CNTs o CNFs o grafeno) y PEEK basado en la funcionalización del material de carbono con los monómeros 1 ó 2 y su incorporación al inicio del proceso de síntesis del PEEK.

Por **"material compuesto"** se entiende, en la presente invención, materiales formados por dos o más componentes distinguibles entre sí, que poseen propiedades que se obtienen de las combinaciones de sus componentes, siendo superiores a la de los materiales que los forman por separado.

El término **"nanomaterial de carbono"** (CNM del inglés *carbon nanomaterial*) se refiere, en la presente invención, a aquel material de carbono cuyo tamaño es nanométrico. En la presente invención este término engloba los nanotubos de carbono, las nanofibras de carbono y el grafeno.

En la presente invención, el término **"grafeno"** se refiere a una forma alotrópica de carbono consistente en una lámina bidimensional plana formada por átomos de carbono unidos covalentemente entre ellos en una estructura hexagonal. El espesor de la lámina de grafeno es el de un solo átomo de carbono y su superficie variable según el método de producción utilizado.

El término **"nanotubos del carbono"** (CNT) se refiere, en la presente invención, a una forma alotrópica del carbono, cuya unidad básica es un plano grafítico enrollado que forma un cilindro, formando unos tubos cuyo diámetro es del orden de algunos nanómetros. La estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma. Dependiendo del grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna.

En la presente invención, el término "**nanofibras de carbono"** (CNF) se refiere a materiales intermedios entre las fibras micrométricas y los CNTs.

El procedimiento de la presente invención no se limita a un solo tipo de CNT, puede ser aplicado a cualquier tipo de CNTs, CNTs de capa única, de capa doble o de capa múltiple.

Se entiende por **"nanotubo de carbono de capa única"** (CNT de capa única o CNT monocapa)", en la presente invención, por aquel CNT formado por un solo tubo. En inglés los nanotubos de carbono de una sola capa se denominan *single wall carbon nanotubes* (SWCNTS), nanotubos de carbono de una única pared.

Se entiende por **"nanotubo de carbono de capa doble"** (CNT de capa doble o CNT doble capa), en la presente invención, por aquellos CNT formados por dos nanotubos concéntricos. En inglés, los nanotubos de carbono de capa doble se denominan *double wall carbon nanotubes* (DWCNTs).

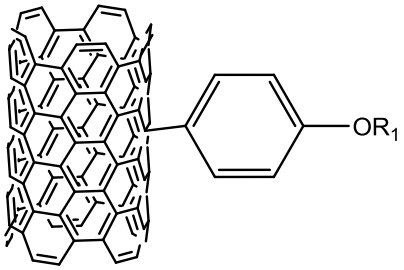
El término "**nanotubo de carbono de capa múltiple"** (CNT de capa múltiple o multicapa) se refiere a aquel CNT formado por varios tubos organizados en forma concéntrica. En inglés, los nanotubos de carbono multicapa se denominan *multiple wall carbon nanotubes* (MWCNT), nanotubos de carbono de múltiples paredes.

En la presente invención, el nanomaterial de carbono se incorpora a la matriz de PEEK mediante una polimerización in situ llevada a cabo en presencia de CNTs o CNFs o grafeno funcionalizados con los monómeros de la reacción, hecho que permite la incorporación de elevadas cargas del nanomaterial de carbono manteniendo una buena dispersión dentro de la matriz.

Durante el proceso de la presente invención, los CNTs, las CNFs y el grafeno son funcionalizados con cada uno de los dos monómeros que se usan en la reacción de polimerización del PEEK. Estos grupos funcionales unidos covalentemente al material de carbono participan activamente en la reacción de polimerización in situ llevada a cabo con CNTs o CNFs o grafeno funcionalizados con los respectivos monómeros, hecho que da lugar a una buena dispersión y una transferencia eficaz de las propiedades del material de carbono a la matriz PEEK.

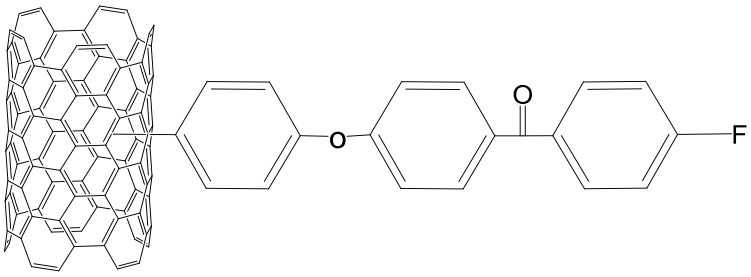
El hecho de que se utilicen monómeros funcionalizados con CNTs o CNFs o grafeno durante el proceso de síntesis del material compuesto NanoMaterial de Carbono (CNTs o CNFs o grafeno) - PEEK, descrito en la presente invención, simplifica enormemente su implantación industrial porque las líneas de producción existentes no precisan de modificaciones sustanciales.

En un primer aspecto, la invención se refiere al procedimiento de obtención de un material compuesto de PEEK y nanomaterial de carbono que comprende la polimerización del monómero de fórmula (I)



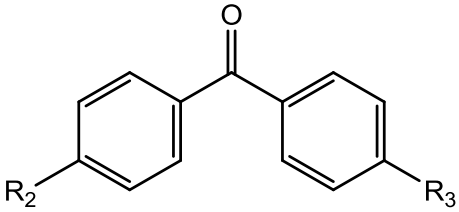
(I)

o el monómero de fórmula (II)



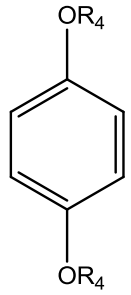
(II)

con el compuesto de fórmula (III)



(III)

o el compuesto de fórmula (IV) respectivamente,



(IV)

en presencia de una base fuerte y un disolvente polar aprótico, donde R_1 y R_4 son un catión monovalente respectivamente, y R_2 y R_3 son, de manera independiente, halógenos.

Por **"halógeno"** se entiende en la presente invención bromo, cloro, yodo o flúor.

En una realización preferida, el catión monovalente se selecciona de la lista que comprende Na^+, K^+ y Li^+.

En otra realización preferida, el nanomaterial de carbono se selecciona de la lista que comprende CNF, SWCNTs, DWCNTs, MWCNTs y grafeno.

En otra realización preferida, la base fuerte se selecciona de la lista que comprende Na_2CO_3, K_2CO_3, KOH, NaOH y NH_4OH.

En otra realización preferida, el disolvente polar aprótico se selecciona de la lista que comprende 1,2-diclorobenceno, dimetilformamida (DMF), difenilsulfona, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, acetato de etilo, acetona y N-metil pirrolidona (NMP).

En otra realización preferida, la duración de la polimerización tiene un valor de entre 15 y 120 minutos.

En otra realización más preferida, la duración de la polimerización tiene un valor de entre 45 y 90 minutos.

En otra realización preferida, la temperatura de la polimerización tiene un valor de entre 100ºC a 500ºC.

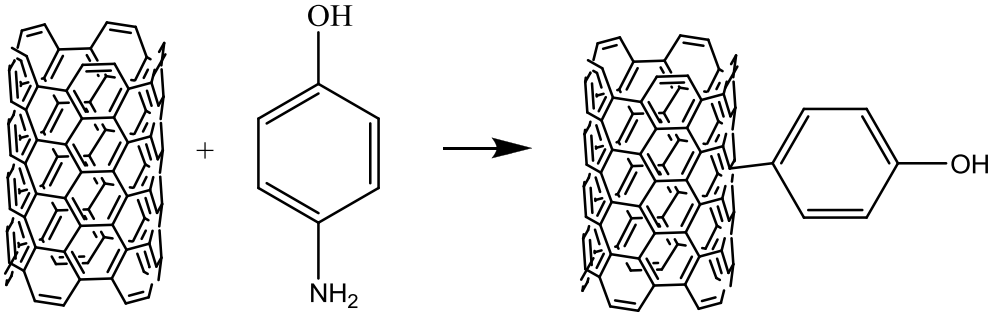
En otra realización más preferida, la temperatura de la polimerización tiene un valor de entre 250ºC y 350 ºC.

En otra realización preferida, la proporción del nanomaterial de carbono en la matriz polimérica PEEK está comprendida entre un 0.05% (p) y 50% (p).

En otra realización más preferida, la proporción del nanomaterial de carbono en la matriz polimérica PEEK está comprendida entre un 0.1% (p) y un 15% (p).

El segundo aspecto de la invención se refiere al procedimiento de obtención del monómero de fórmula (I) mediante una secuencia de reacciones que comprende las siguientes etapas:

a) Reacción de funcionalización del nanomaterial de carbono con 4-aminophenol en presencia de un nitrito y un disolvente para dar el compuesto de fórmula (V).



(V)

b) Obtención del monómero funcionalizado de fórmula (I) a partir de la reacción del compuesto de fórmula (V) con una base fuerte.

En una realización preferida, el nitrito de la etapa a) es nitrito de isoamilo.

En otra realización más preferida, el disolvente de la etapa a) se selecciona de la lista que comprende dimetilformamida (DMF) y N-metil pirrolidona (NMP).

En otra realización preferida, el nitrito de la etapa a) es nitrito sódico.

En otra realización más preferida, el disolvente de la etapa a) es ácido clorhídrico.

En otra realización preferida, la etapa a) se realiza a una temperatura de 20ºC a 90ºC.

En otra realización más preferida, la etapa a) se realiza a una temperatura de 40ºC a 70ºC.

En otra realización preferida, el tiempo de reacción de la etapa a) tiene una duración comprendida entre 1 y 24 horas.

En otra realización más preferida, el tiempo de reacción de la etapa a) tiene una duración comprendida entre 10 y 15 horas.

En otra realización preferida, la base fuerte de la etapa b) se selecciona de la lista que comprende Na_2CO_3, K_2CO_3, KOH, NaOH y NH_4OH.

En otra realización preferida, el tiempo de reacción de la etapa b) tiene una duración comprendida entre 1 y 72 horas.

En otra realización más preferida, el tiempo de reacción de la etapa b) tiene una duración comprendida entre 36 y 60 horas.

El tercer aspecto de la invención se refiere al procedimiento de obtención del monómero de fórmula (II) se obtiene a partir de la reacción del monómero de fórmula (I) con el compuesto de fórmula (III) en presencia de un disolvente.

En una realización preferida, el disolvente se selecciona de la lista que comprende N-metil pirrolidona (NMP), difenilsulfona, cloroformo y diclorometano.

En otra realización preferida, el tiempo de la reacción tiene una duración comprendida entre 1 y 24 horas.

En otra realización más preferida, el tiempo de la reacción tiene una duración comprendida entre 2 y 12 horas.

En otra realización preferida, la reacción se realiza a una temperatura de 50ºC a 250ºC.

En otra realización más preferida, la reacción se realiza a una temperatura de 90ºC a 200ºC.

Los compuestos de la presente invención, pueden incluir isómeros, dependiendo de la presencia de enlaces múltiples (por ejemplo, Z, E), incluyendo isómeros ópticos o enantiómeros, dependiendo de la presencia de centros quirales. Los isómeros, enantiómeros o diastereoisómeros individuales y las mezclas de los mismos caen dentro del alcance de la presente invención. Los enantiómeros o diastereoisómeros individuales, así como sus mezclas, pueden separarse mediante técnicas convencionales.

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 figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Figura 1. Esquema de la funcionalización de los CNTs con los monómeros que participan en la síntesis del PEEK

Figura 2. Espectro FTIR de la primera etapa de la funcionalización 1.

Figura 3. TGA del producto obtenido en la primera etapa de funcionalización1.

Figura 4. Espectros FTIR de los CNT de partida, del producto obtenido en la etapa 1 y del producto de la etapa 2 de la funcionalización 1.

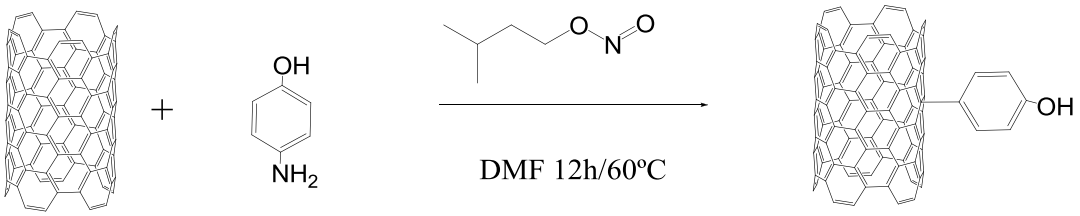
Figura 5. Esquema de obtención de materiales compuestos de PEEK y CNM/PEEK mediante polimerización in situ con CNTs, CNFs o grafeno funcionalizados con los monómeros precursores del PEEK.

Figura 6. Termogramas de los oligómeros de PEEK obtenidos mediante polimerización in situ.

EJEMPLO

En la Figura 1 se muestra un esquema de la funcionalización de los CNTs con los monómeros que participan en la síntesis del PEEK.

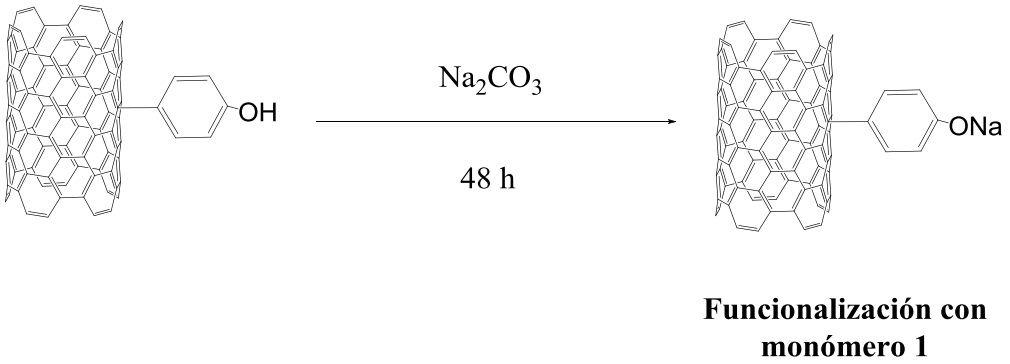
Reacción del anclado de los grupos fenólicos a la superficie de los CNTs. Primera etapa de funcionalización 1.



En una reacción tipo se mezclan 250 mg de CNTs previamente dispersados en el disolvente de reacción (DMF 100 mL) en baño de ultrasonidos (30 min) con 25 mmol de 4-aminophenol y 2 mL de nitrito de isoamilo. Se calienta la reacción a 60ºC durante 12 h para obtener los CNTs funcionalizados (grupos fenoles) tal y como indica el esquema. El producto obtenido se filtra con una membrana Ominopore de 0.1 micras de tamaño de poro y se lava con DMF y metanol. El producto obtenido se seca en la estufa a 60ºC. El producto obtenido pesa unos 373 mg.

El material obtenido en esta etapa fue caracterizado mediante FTIR y termogravimetría confirmando la presencia de los grupos fenoles en la superficie del CNT. El espectro FTIR confirmó el anclaje del grupo fenol (1017 cm^{-1}) tal y como se puede observar en la Figura 2. Los datos de TGA permitieron calcular el rendimiento de la reacción (un 11% de ganancia en peso correspondiente a los grupos funcionales Figura 3).

Conversión de los grupos fenoles anclados a los CNTs a fenolatos. Segunda etapa de funcionalización 1. Funcionalización con monómero número 1

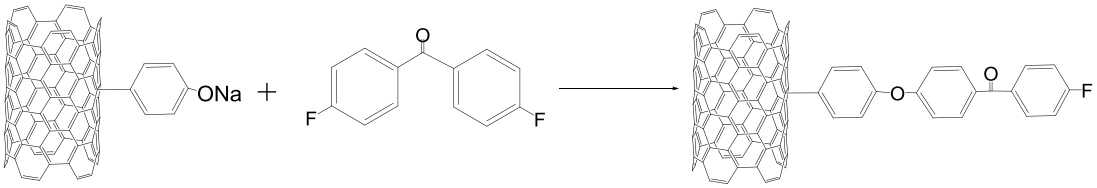


Los grupos fenoles se transforman en fenolatos en una disolución de carbonato sódico. En una reacción tipo 100 mg de CNTs funcionalizados se dispersan en 100 mL de una disolución de carbonato sódico 0.05 M sonicando durante 30 min. La reacción se mantiene en agitación durante 48h. Una vez transcurrido el tiempo se filtra y se lava abundantemente con agua. Se obtienen unos 105 mg de producto seco.

El material obtenido fue caracterizado mediante FTIR y TGA. El espectro FTIR muestra la desaparición de la banda a 1017 cm^{-1} asociada a la vibración del OH indicando la completa conversión a fenolato (Figure 4).

Reacción de anclado de dihaluros a la superficie de los CNTs. Funcionalización con el monómero número 2

Para la funcionalización de los CNTs con el monómero número 2 se partió del material funcionalizado con el monómero 1. Obtenido tal y como se ha descrito anteriormente y se hizo reaccionar con 4,4-difluorobenzofenona (DFBP) usada en la síntesis del PEEK. El esquema de la reacción se adjunta a continuación.



Funcionalización con monómero 2

Se hizo reaccionar 200ml de una dispersión de 2mg/ml de fenolato en NMP con 400 mg de DFBP a 160ºC a tres tiempos de reacción distintos: 2, 4 y 12 horas.

La mezcla de reacción se filtra al vacío usando un filtro OMNIPORE 0,1 µm. El precipitado se lava con DMF (200 ml) y con MeOH (400ml).

El producto obtenido se seca en estufa a 60ºC durante 24 horas.

El material obtenido en esta etapa fue caracterizado mediante FTIR y termogravimetría confirmando la presencia de los grupos fluorados en la superficie del CNT.

Obtención de CNM/PEEK materiales compuestos a través de una polimerizacón in situ.

El esquema de la obtención de materiales compuestos CNM/PEEK a través de una polimerizacón in situ con los CNTs, las CNFs o grafeno funcionalizados con los monómeros precursores del PEEK se muestra en la figura 5.

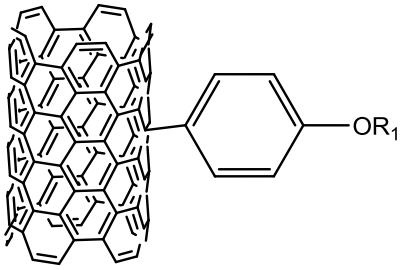
Los materiales obtenidos mostraron una estabilidad térmica notablemente mejorada debido a la efectiva transferencia de propiedades de los CNMs hacía la matriz.

Es destacable también la posibilidad de obtención de materiales compuestos que presentan una buena dispersión con cargas del 5, 10, 15 y 25 %, e incluso superiores, las cuales no son posibles mediante métodos de mezclado en fundido.

Los materiales compuestos obtenidos fueron estudiados mediante termogravimetría y resonancia magnética en estado sólido para determinar la formación de enlaces entre el CNM y la matriz. En la figura 6 se muestras los termogramas de TGA de unos oligómeros de PEEK obtenidos según el esquema anterior. En dichos termogramas se puede apreciar el aumento significativo en la estabilidad térmica debido a la presencia de CNMs funcionalizados.

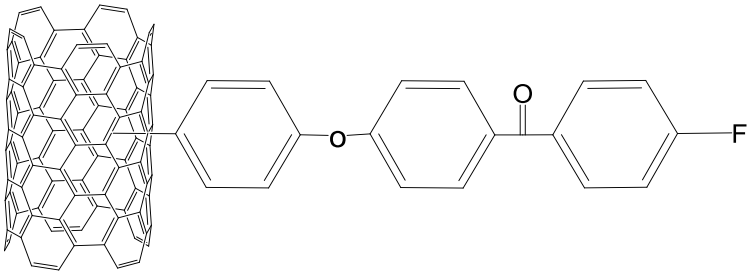
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de un material compuesto de poliéter éter cetona y nanomaterial de carbono que comprende la polimerización del monómero de fórmula (I)



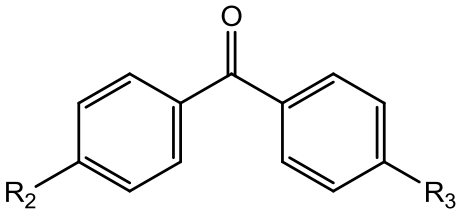
(I)

o el monómero de fórmula (II)



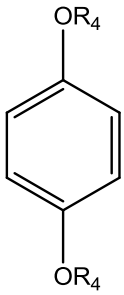
(II)

con el compuesto de fórmula (III)



(III)

o el compuesto de fórmula (IV) respectivamente,



(IV)

en presencia de una base fuerte y un disolvente polar aprótico,

donde R_1 y R_4 son un catión monovalente respectivamente,
y R_2 y R_3 son, de manera independiente, halógenos.

2. Procedimiento, según la reivindicación anterior, donde el catión monovalente se selecciona de la lista que comprende Na^+, K^+ y Li^+.

3. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el nanomaterial de carbono se selecciona de la lista que comprende nanofibras de carbono, nanotubos de carbono de capa única, nanotubos de carbono de capa doble, nanotubos de carbono de capa múltiple y grafeno.

4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la base fuerte se selecciona de la lista que comprende Na_2CO_3, K_2CO_3, KOH, NaOH y NH_4OH.

5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el disolvente polar aprótico se selecciona de la lista que comprende 1,2-diclorobenceno, dimetilformamida, difenilsulfona, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, acetato de etilo, acetona y N-metil pirrolidona.

6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la duración de la polimerización tiene un valor de entre 15 y 120 minutos.

7. Procedimiento, según la reivindicación anterior, donde la duración de la polimerización tiene un valor de entre 45 y 90 minutos.

8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la temperatura de la polimerización tiene un valor de entre 100ºC a 500ºC

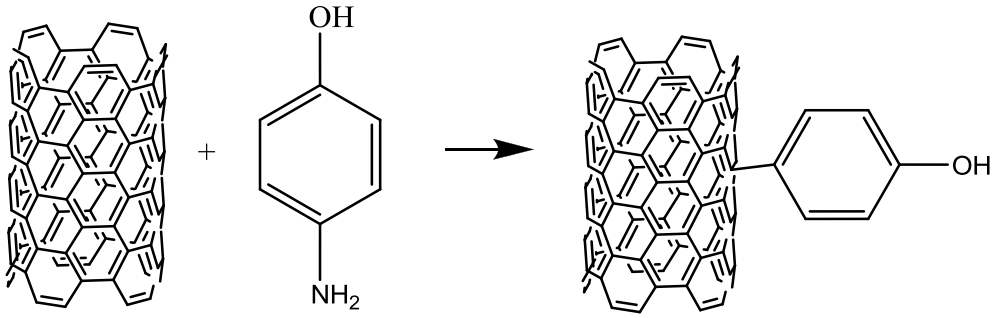
9. Procedimiento, según la reivindicación anterior, donde la temperatura de la polimerización tiene un valor de entre 250ºC y 350 ºC.

10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la proporción de nanomaterial de carbono en el material compuesto está comprendida entre un 0,05% (p) y 50% (p).

11. Procedimiento, según la reivindicación anterior, donde la proporción de nanomaterial de carbono en el material compuesto está comprendida entre un 0,1% (p) y un 15% (p).

12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el monómero de fórmula (I) se obtienen mediante una secuencia de reacciones que comprende las siguientes etapas:

a) Reacción de funcionalización del nanomaterial de carbono con 4-aminophenol en presencia de un nitrito y un disolvente para dar el compuesto de fórmula (V).



(V)

b) Obtención del monómero funcionalizado de fórmula (I) a partir de la reacción del compuesto de fórmula (V) con una base fuerte.

13. Procedimiento, según la reivindicación anterior, donde el nitrito de la etapa a) es nitrito de isoamilo

14. Procedimiento, según la reivindicación 12, donde el nitrito de la etapa a) es nitrito sódico.

15. Procedimiento, según la reivindicación 13, donde el disolvente de la etapa a) se selecciona de la lista que comprende dimetilformamida (DMF) y N-metil pirrolidona (NMP).

16. Procedimiento, según la reivindicación 14, donde el disolvente de la etapa a) es ácido clorhídrico.

17. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, donde la etapa a) se realiza a una temperatura de 20ºC a 90ºC.

18. Procedimiento, según la reivindicación anterior, donde la etapa a) se realiza a una temperatura de 40ºC a 70ºC.

19. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, donde el tiempo de reacción de la etapa a) tiene una duración comprendida entre 1 y 24 horas.

20. Procedimiento, según la reivindicación anterior, donde el tiempo de reacción de la etapa a) tiene una duración comprendida entre 10 y 15 horas.

21. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 20, donde la base fuerte de la etapa b) se selecciona de la lista que comprende Na_2CO_3, K_2CO_3, KOH, NaOH y NH_4OH.

22. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 21, donde el tiempo de reacción de la etapa b) tiene una duración comprendida entre 1 y 72 horas.

23. Procedimiento, según la reivindicación anterior, donde el tiempo de reacción de la etapa b) tiene una duración comprendida entre 36 y 60 horas.

24. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 23, donde el monómero de fórmula (II) se obtiene a partir de la reacción del monómero de fórmula (I) con el compuesto de fórmula (III) en presencia de un disolvente.

25. Procedimiento, según la reivindicación anterior, donde el disolvente se selecciona de la lista que comprende N-metil pirrolidona, difenilsulfona, cloroformo y diclorometano.

26. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 25, donde el tiempo de la reacción tiene una duración comprendida entre 1 y 24 horas.

27. Procedimiento, según la reivindicación anterior, donde el tiempo de la reacción tiene una duración comprendida entre 2 y 12 horas.

28. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 27, donde la reacción se realiza a una temperatura de 50ºC a 250ºC.

29. Procedimiento, según la reivindicación anterior, donde la reacción se realiza a una temperatura de 90ºC a 200ºC.

FIG.1

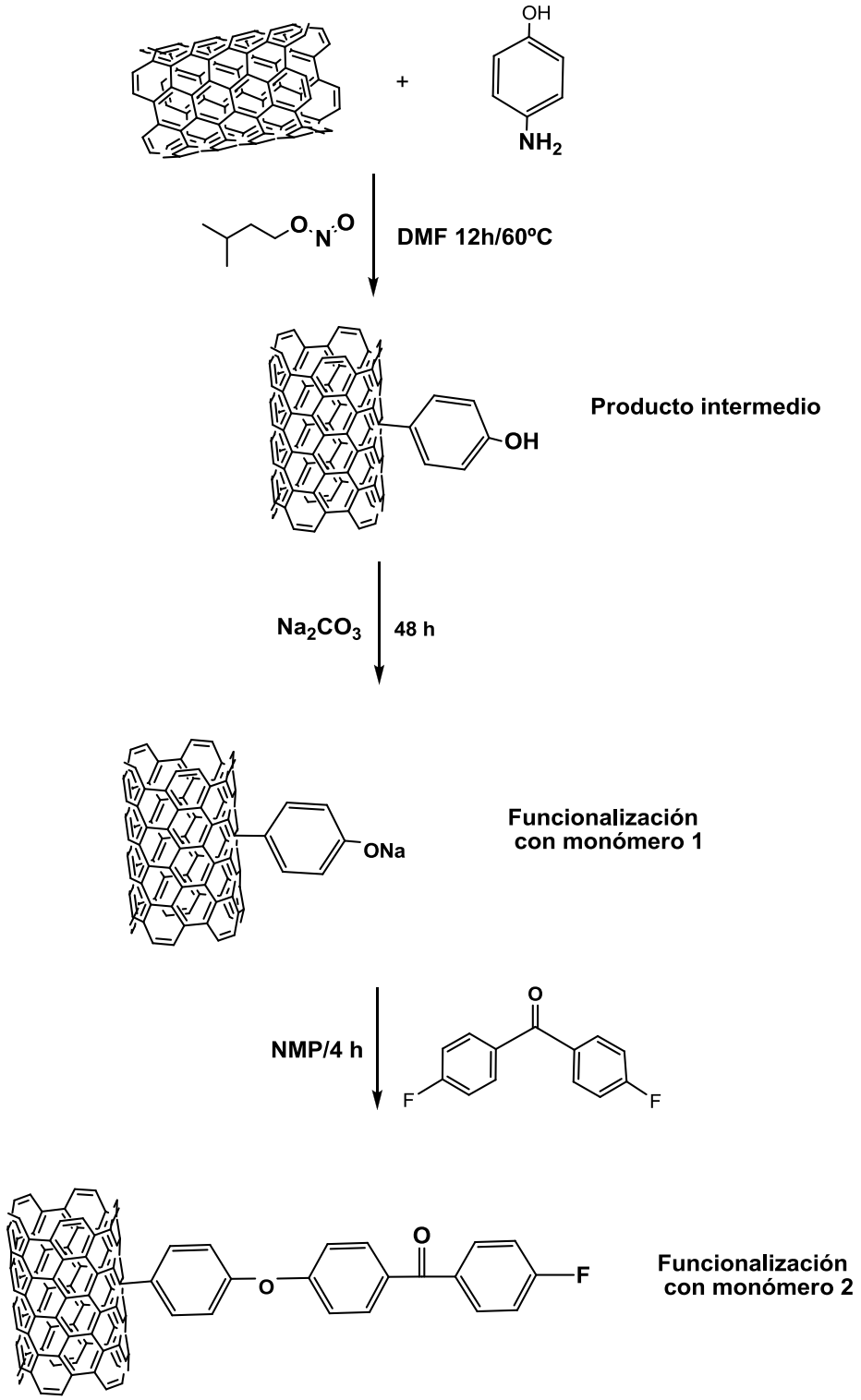

OH
+
NH2
O N O
DMF 12h/60ºC
OH
Producto intermedio
Na2CO3
48 h
ONa
Funcionalización
con monómero 1
NMP/4 h
O
F
F
O
O
F
Funcionalización
con monómero 2

FIG.2

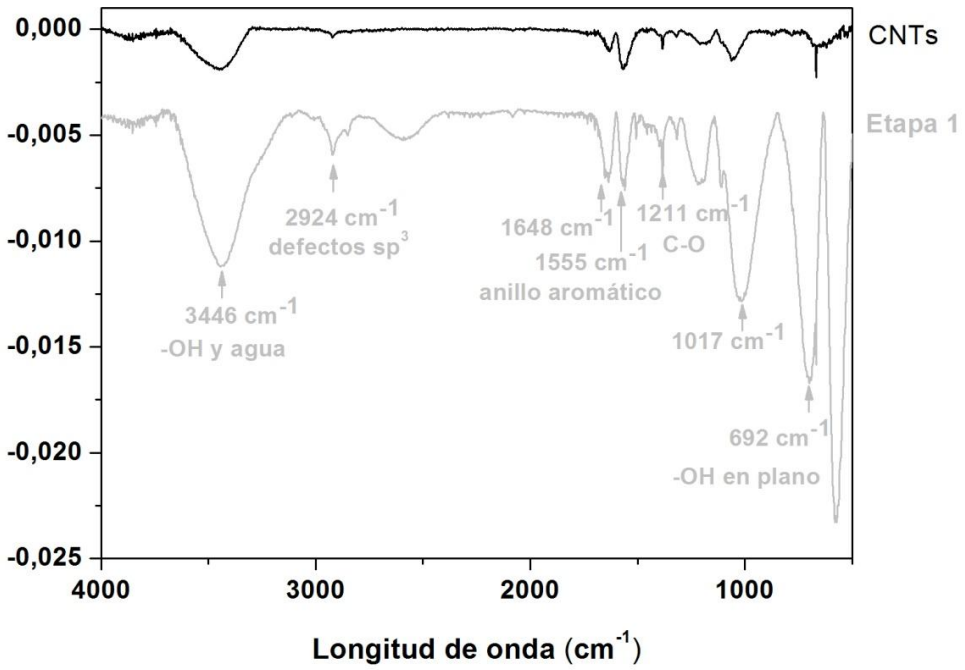

0,000
-0,005
-0,010
-0,015
-0,020
-0,025
4000
3000
2000
1000
Longitud de onda (cm-1)
CNTs
Etapa 1
3446 cm-1
-OH y agua
2924 cm-1
defectos sp3
1648 cm-1
1555 cm-1
anillo aromático
1211 cm-1
C-O
1017 cm-1
692 cm-1
-OH en plano

FIG.3

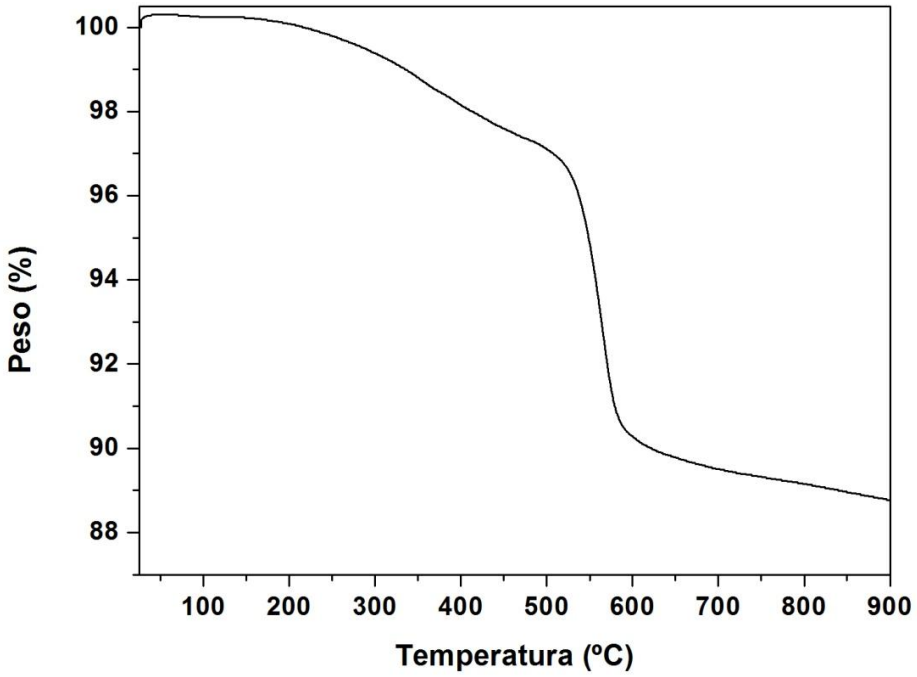

100
98
96
94
92
90
88
Peso (%)
100
200
300
400
500
600
700
800
900
Temperatura (ºC)

FIG.4

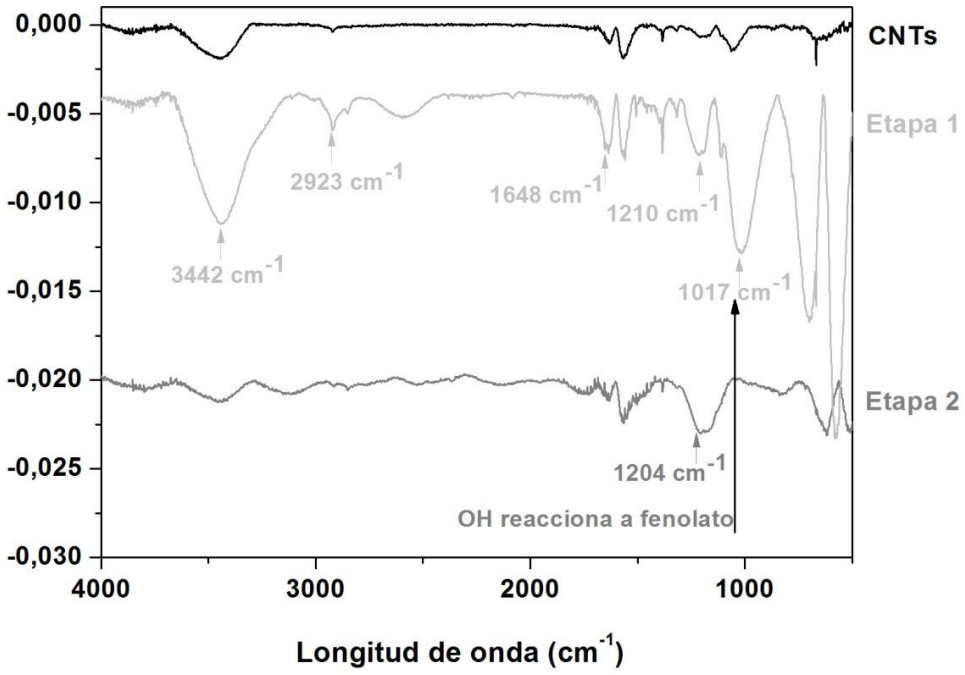

0,000
-0,005
-0,010
-0,015
-0,020
-0,025
-0,030
CNTs
Etapa 1
Etapa 2
2923 cm-1
1648 cm-1
1210 cm-1
3442 cm-1
1017 cm-1
1204 cm-1
OH reacciona a fenolato
4000
3000
2000
1000
Longitud de onda (cm-1)

FIG.5

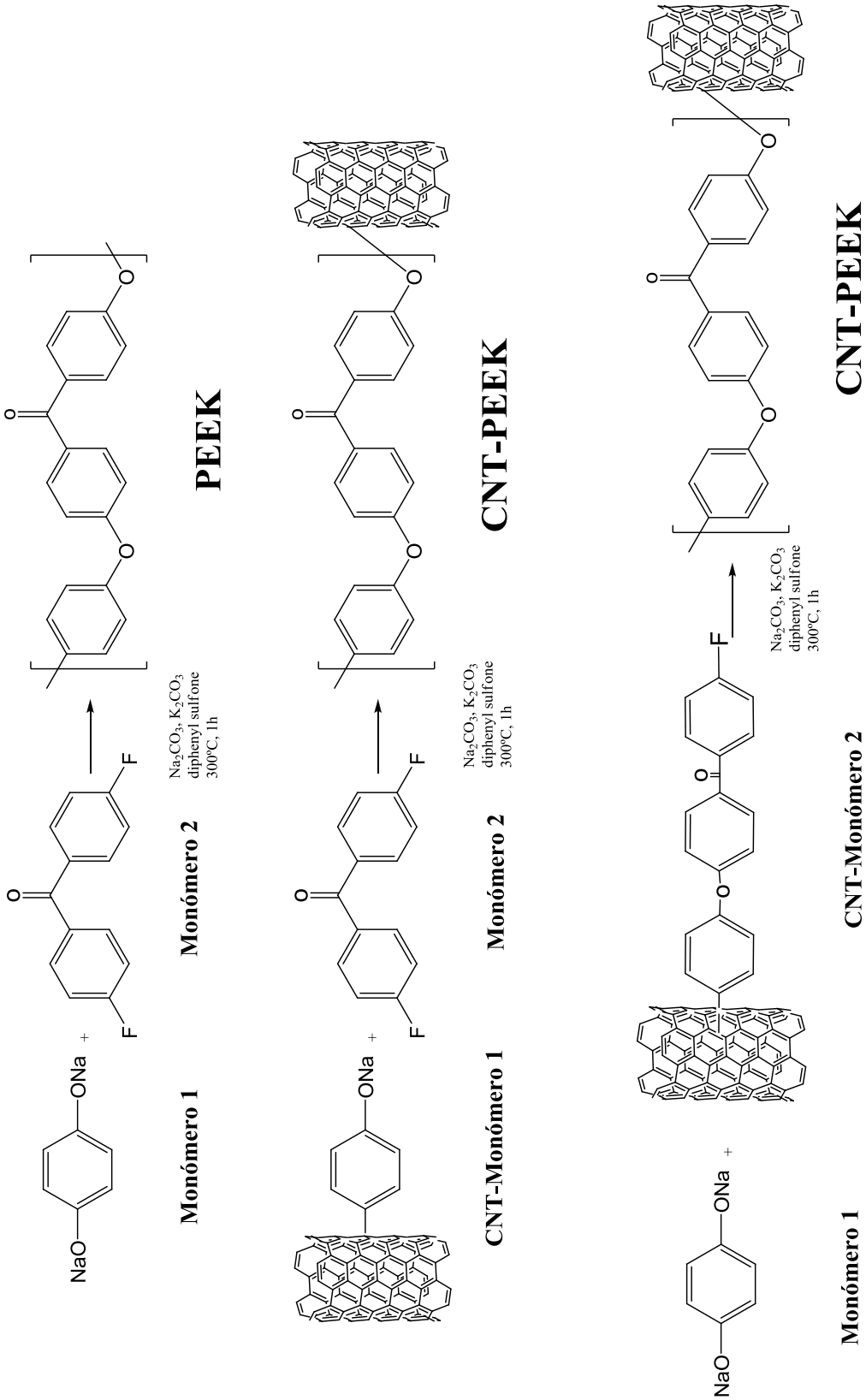
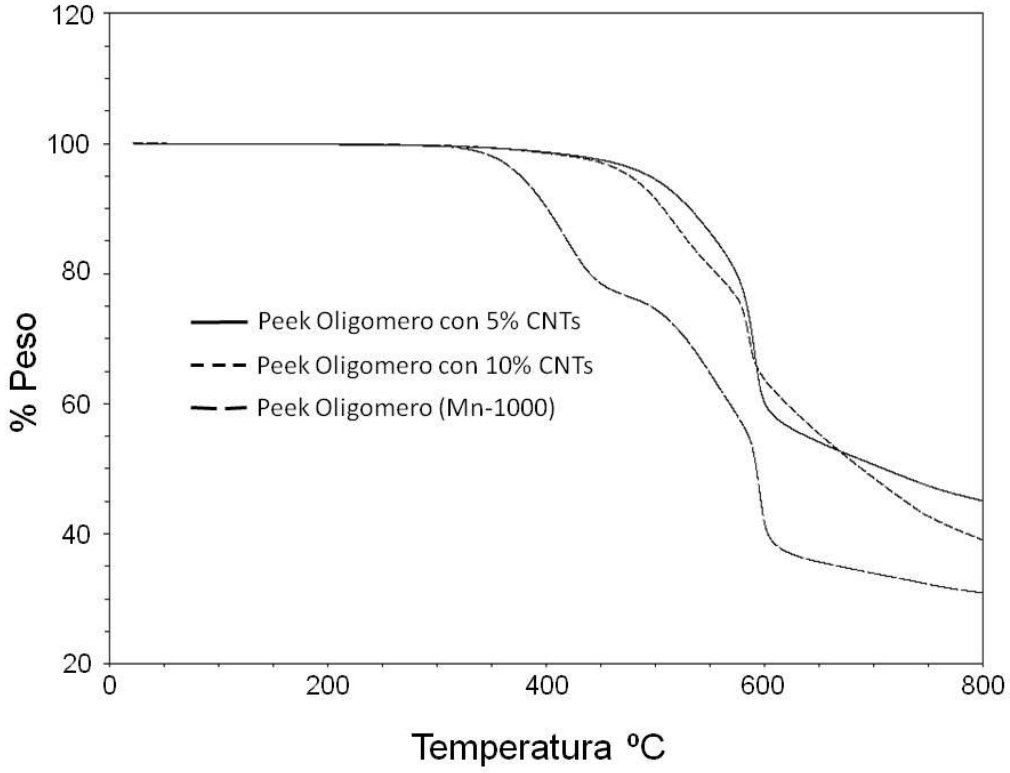

Monómero 1
Monómero 2
PEEK
Na_2CO_3, K_2CO_3
diphenyl sulfone
300ºC, 1h
CNT-Monómero 1
Monómero 2
CNT-PEEK
Na_2CO_3, K_2CO_3
diphenyl sulfone
300ºC, 1h
Monómero 1
CNT-Monómero 2
CNT-PEEK
Na_2CO_3, K_2CO_3
diphenyl sulfone
300ºC, 1h

FIG.6


120
100
80
60
40
20
% Peso
0
200
400
600
800
Temperatura ºC
Peek Oligomero con 5% CNTs
Peek Oligomero con 10% CNTs
Peek Oligomero (Mn-1000)

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201230962

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 20.06.2012

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 20040071624 A1 (J. M. TOUR et al.) 15.04.2004, resumen; párrafos [0009],[0012],[0013],[0015],[0016],[0100],[0116]; figuras 1,2,12,17.	1-29
A	W-J. KIM et al., "Selective functionalization and free solution electrophoresis of single-walled carbon nanotubes: Separate enrichment of metallic and semiconductiong SWNT", Chemistry of Materials, 2007, vol. 19, nº 7, páginas 1571-1576.	1-29
A	A. M. DIEZ-PASCUAL et al., "Grafting of a hydroxylated poly(ether ether etone) to the surface of single-walled carbon nanotubes", Journal of Material Chemistry, 2010, vol. 20, páginas 8285-8296.	1-29
A	WO 2005030858 A2 (WILLIAM MARSH RICE UNIVERSITY, UNIVERSITY OF HOUSTON) 07.04.2005, párrafos [0012],[0022],[0023]; figura 1.	1-29
A	US 8173763 B1 (L-S. TAN et al.) 08.05.2012, columnas 2,3; esquema 1.	1-29
A	J-Y. CHOI et al., "In-situ grafting of hyperbranched poly(ether ketone)s onto multiwalled carbon nanotubes via the A_3+B_2 approach", Macromolecules, 2007, vol. 40, páginas 4474-4480.	1-29

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	Examinador	Página
15.04.2013	E. Dávila Muro	1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B82B1/00 (2006.01)
B82B3/00 (2006.01)
C08G65/321 (2006.01)
C08K3/04 (2006.01)

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

B82B, C08G, C08K

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, NLP, REGISTRY, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 15.04.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-29	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	1-29	**SI**
	Reivindicaciones		**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 20040071624 A1	15.04.2004
D02	W-J. KIM et al., Chem. Mater., 2007, vol. 19, nº 7, pgs. 1571-1576	
D03	A. M. DIEZ-PASCUAL et al., J. Mater. Chem., 2010, vol. 20, pgs. 8285-8296.	
D04	WO 2005030858 A2	07.04.2005

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

La invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material compuesto formado por un nanomaterial de carbono (CNTs, CNFs, grafeno) y el polímero poliéter éter cetona (PEEK). El procedimiento se basa en la funcionalización del nanomaterial de carbono con 4-aminofenol en presencia de un nitrito de alquilo dando lugar a los monómeros de fórmula I o II que participan en la síntesis de PEEK mediante polimerización con los compuestos de fórmulas III o IV respectivamente.

El documento D01 divulga un proceso de funcionalización de nanotubos de carbono SWCNTs y MWCNTs con sales de arildiazonio sustituídas, lo que permite la unión covalente de diversos grupos funcionales fenilo sustituidos en las paredes y extremos de los nanotubos de carbono. Las sales de arildiazonio son generadas *in-situ* mediante diazotación de derivados de anilina en presencia de un nitrito de alquilo (ver párrafos [0081], [0083]). Se obtienen nanotubos de carbono funcionalizados con grupos fenilo sustituidos con Cl, terc-Bu, CO_2CH_3, NO_2, COOH, COR o alquilo (ver Figuras 1,12,17). En D01 se menciona que los nanotubos de carbono así funcionalizados se pueden utilizar para generar nuevos polímeros o materiales compuestos mediante polimerización con los monómeros adecuados (ver párrafos [0100],[0105],[0116] y Figura 17). La diferencia entre lo divulgado en el documento D01 y el objeto de la invención es que en D01 no se divulgan nanotubos de carbono funcionalizados específicamente con grupos fenilo sustituidos con un hidroxilo, como es el caso del monómero de fórmula I de la invención.

El documento D02 divulga la funcionalización selectiva de nanotubos de carbono SWCNTs con grupos hidroxifenilo utilizando una sal de p-hidroxibenceno diazonio. Mediante desprotonación en solución alcalina se obtienen nanotubos funcionalizados con un grupo fenolato como el monómero de fórmula I de la invención (ver Esquema 1). La diferencia con el objeto de la invención está en que en D02 no se menciona que los SWCNTs así funcionalizados reaccionen con otros monómeros o compuestos como los de las fórmulas III o IV para dar lugar a polímeros de tipo PEEK.

El documento D03 divulga un procedimiento para injertar covalentemente un derivado poli(éter éter cetona) hidroxilado (HPPEK), obtenido por reducción de PEEK con $NaBH_4$ en DMSO, sobre la superficie de nanotubos de carbono SWCNTs previamente tratados con ácido HNO_3. En este caso, la diferencia con el objeto de la invención es que son nanotubos de carbono funcionalizados con grupos carboxilo que se unen covalentemente mediante enlaces éster a un polímero derivado de PEEK (ver Figura 1).

El documento D04 divulga un procedimiento para generar, mediante polimerización aniónica o de apertura de anillo, cadenas poliméricas unidas covalentemente a las paredes laterales de nanotubos de carbono que han sido previamente funcionalizados con grupos fenilo sustituidos con un halógeno (en concreto, Br).

No se han encontrado en el estado de la técnica documentos que recojan un procedimiento de obtención de un nanomaterial de carbono unido covalentemente a PEEK mediante funcionalización previa de dicho nanomaterial con grupos hidroxifenilo y posterior reacción con compuestos difenilcetona o diéterfenilo. Tampoco existen indicios que lleven al experto en la material a un procedimiento que consista en incorporar dicho nanomaterial funcionalizado con grupos fenoxi en el proceso de formación de la estructura del polímero PEEK, de manera que el nanomaterial de carbono quede unido mediante enlaces covalentes a la matriz polimérica.

En consecuencia, la invención recogida en las reivindicaciones 1-29 de la invención se considera nueva, que implica actividad inventiva y con aplicación industrial (arts. 6.1 y 8.1 LP/1986).