

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 591 232**

51 Int. Cl.:

C09C 1/40 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 7/08 (2006.01)

C08K 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.05.2013 PCT/EP2013/059334**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.11.2013 WO13167509**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2013 E 13721679 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2016 EP 2847280**

54 Título: **Fibras cortas monocristalinas de alfa-alúmina modificadas en la superficie con sílice y usos de las mismas**

30 Prioridad:

07.05.2012 EP 12382167

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.11.2016

73 Titular/es:

**NEOKER, S.L (100.0%)
Polígono Industrial do Novo Milladoiro, C/ de Xesta, local 78-A1
15895 Milladoiro-Ames (A Coruna), ES**

72 Inventor/es:

**CERECEDO FERNÁNDEZ, CARMEN;
VALCÁRCEL JUÁREZ, VÍCTOR y
GUITIÁN RIVERA, FRANCISCO**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 591 232 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fibras cortas monocristalinas de alfa-alúmina modificadas en la superficie con sílice y usos de las mismas

CAMPO DE LA INVENCIÓN

5 La presente invención se refiere al campo de cargas para materiales compuestos, y en particular a fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ funcionalizadas químicamente, a un procedimiento para prepararlas y a usos de las mismas.

ANTECEDENTES

10 El uso de cargas es de interés creciente en la formación de materiales compuestos ya que pequeñas fracciones de cargas (del 0,5 al 30 % en peso) son suficientes para conferir a los materiales compuestos propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas u ópticas superiores. Se está de acuerdo en que la razón de aspecto (razón de superficie con respecto a volumen) de los constituyentes desempeña un papel clave para tales mejoras.

15 Entre las cargas, la alúmina ha recibido atención especial para materiales compuestos poliméricos, metálicos y cerámicos (PMC, MMC y CMC respectivamente) con diferentes áreas de aplicaciones tales como los sectores de construcción, aeroespacial, eléctrico, de automoción y militar, debido a su peso ligero, alta resistencia mecánica y resistencia térmica incluso a temperaturas muy altas. Las cargas de alúmina pueden competir ventajosamente con cargas sin óxido (por ejemplo SiC), que pierden sus propiedades a través de oxidación o reacción con las matrices a altas temperaturas.

20 Aunque se usan tanto fibras como partículas de alúmina como cargas en materiales compuestos, los materiales compuestos reforzados con fibra ofrecen propiedades mecánicas extraordinarias en comparación con aquellos con refuerzos particulados que tienen propiedades más isotrópicas. Por ejemplo, se han descrito materiales compuestos poliméricos que contienen fibras de alúmina con propiedades extremadamente altas (Noordin y col. (2010). Ashok Kumar (Ed.), ISBN: 978-953-7619-86-2, InTech). Sin embargo, se ha observado la tendencia de que las fibras se agrupen entre sí y por tanto deterioren las propiedades volumétricas de los materiales compuestos. Esto es especialmente frecuente en el caso de materiales compuestos poliméricos. Similar a otras partículas inorgánicas, la alúmina es difícil de dispersar en matrices poliméricas ya que su compatibilidad con materiales poliméricos es escasa. Como consecuencia, las fibras tienden a agruparse entre sí deteriorando las propiedades de los correspondientes materiales compuestos. Se ha observado el mismo efecto sobre las propiedades volumétricas debido a la escasa interacción entre las fibras y la matriz polimérica (Sun y col.; Composites Sci. Techn. 2009, 69, 2392).

30 El documento US 4.036.599 describe el uso de fibras de alúmina policristalinas como refuerzo en una matriz de magnesio, en la que dichas fibras de alúmina están recubiertas con una película de sílice a fin de impartir una resistencia mecánica mayor a las mismas. La película de sílice refuerza mecánicamente las fibras de alúmina y, por lo tanto, las propiedades mecánicas del material compuesto, pero no funcionaliza la actividad química de las fibras y, en consecuencia, este recubrimiento de sílice no contribuye a un aumento en la interacción entre las fibras y la matriz. De forma similar, el documento EP 0 080 551 A2 (Toyota) describe un material compuesto de aluminio o magnesio reforzado con una mezcla de fibras de alúmina/sílice. En este caso, la incorporación de sílice se pretende para mejorar la resistencia al desgaste del material compuesto resultante en el producto final, pero no funcionaliza químicamente las fibras de alúmina ni mejora la interacción fibras/matriz.

40 La eficacia de un material compuesto reforzado con fibra depende de la superficie de contacto de la matriz y la capacidad de transferir tensión desde la matriz hasta la fibra. En otras palabras, la respuesta de un material a una tensión aplicada es fuertemente dependiente de la naturaleza de los enlaces. Una unión escasa entre la fibra y la matriz tal como en materiales compuestos introduce defectos artificiales, que en consecuencia dan como resultado un efecto perjudicial sobre las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales compuestos. La interacción interfacial entre la fibra y la matriz desempeña por tanto un papel crucial en la determinación de la calidad y las propiedades de los materiales compuestos.

45 Intentos para mejorar la compatibilidad y la interacción entre la carga de alúmina y la matriz implican la funcionalización de superficie de las partículas de alúmina. Se han descrito partículas de alúmina químicamente funcionalizadas con ácidos híbridos orgánicos-inorgánicos (documento US2007/0049659 A1) o carboxilato-alumoxanos (Shahid y col.; Compos. Sci. Techn. 2005, 65, 2250-2258) en materiales compuestos de resina. Sin embargo, se observó que, aunque la alúmina funcionalizada es más miscible dentro de la matriz, también aparecía una reducción marcada en el rendimiento debido a un aumento en la fragilidad. Se propuso que esto se debía a la interacción débil entre la resina y la fibra de alúmina. Guo y col. (J. Mater. Chem. 2006, 16, 2800-2808) describieron la funcionalización de superficie de partículas de alúmina con un derivado de trimetoxisilano (MPS) como agente de acoplamiento. El material compuesto polimérico resultante usando las partículas tratadas mostró una fuerte unión interfacial de partícula/matriz con un aumento significativo en el módulo y resistencia mecánica, pero no se observó ningún efecto sobre las propiedades térmicas.

En vista de lo anterior, existe una necesidad de obtener fibras de alúmina tratadas en la superficie como material de

refuerzo para materiales compuestos con buena compatibilidad y fuerte interacción en la superficie de contacto matriz-fibra, con el fin de producir materiales compuestos con propiedades tanto mecánicas como térmicas superiores.

- 5 Las fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ son en particular buenas candidatas para su uso como cargas en materiales compuestos metálicos (Corrochano y col.; Mater. Lett. 2008, 62, 103) y tienen la ventaja de la ausencia de crecimiento de granos que aparece a altas temperaturas en fibras policristalinas. Las fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ son fibras muy finas, carentes de defectos, que son de hecho los materiales más resistentes conocidos, incluso a altas temperaturas. Las fibras de alúmina se producen habitualmente usando
- 10 tratamiento hidrotérmico (Ma y col.; Mater. Lett. 2009, 63, 881) y técnicas de sol-gel (Teoh y col.; J. Sol-Gel Sci. Technol. 2007, 44(3), 177) de diversos precursores de alúmina. Estas fibras de alúmina, que consisten en boehmita fibrosa, pueden calcinarse para obtener las fibras de α -alúmina. El procedimiento de deposición vapor-líquido-sólido (VLS), que consiste en quemar aluminio junto con partículas de sílice a alta temperatura (Cerecedo-Fernández y col.; documento EP1975125 A1), permite obtener fibras de alúmina monocristalinas puras (fibras cortas monocristalinas de alúmina). Sin embargo, no se ha descrito la funcionalización de superficie de fibras cortas
- 15 monocristalinas de α -Al₂O₃ y su uso como material de refuerzo en materiales compuestos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Los autores de la presente invención han encontrado que el uso de fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ funcionalizadas químicamente en la superficie con sílice como cargas proporciona materiales compuestos poliméricos, metálicos y cerámicos con propiedades mecánicas y térmicas mejoradas.

- 20 A diferencia de otras fibras de alúmina que únicamente se recubren con una película de sílice, las fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ de la invención se funcionalizan con sílice a fin de incorporar grupos reactivos e impartir una activación química sobre la superficie de las mismas.

- 25 La ventaja conferida por la incorporación de las fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ funcionalizadas químicamente en la superficie con sílice en las matrices surge principalmente como consecuencia de la interacción potenciada entre las superficies de alúmina y la matriz. Esto es particularmente relevante en el caso de matrices poliméricas debido al hecho de que la alúmina es difícil de dispersar dentro de las matrices poliméricas ya que su compatibilidad con materiales poliméricos es escasa.

- 30 Las fibras cortas monocristalinas de alúmina también son superiores a las fibras policristalinas de alúmina ya que no presentan crecimiento de granos, ni siquiera a alta temperatura (> 1000 °C). Esto es una ventaja sobre las cargas fibrosas existentes, ya que el crecimiento de granos induce una disminución posterior en las propiedades mecánicas. El crecimiento de granos a altas temperaturas se limita habitualmente en fibras policristalinas mediante la incorporación de aditivos, dando como resultado una disminución del crecimiento de granos y una mejora de la resistencia. En el caso de usar fibras cortas monocristalinas de alúmina, no son necesarios aditivos.

- 35 Por tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a una fibra corta monocristalina de α -Al₂O₃ cuya superficie está funcionalizada químicamente con partículas de sílice.

Otro aspecto de la invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ funcionalizadas en la superficie con sílice, que comprende:

- añadir fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ a una disolución coloidal de fase acuosa de partículas de sílice para formar una suspensión coloidal de fibra corta monocristalina de α -Al₂O₃ funcionalizada en la superficie con sílice;
- 40 - precipitar la suspensión coloidal resultante;
- someter la fibra corta monocristalina de α -Al₂O₃ funcionalizada en la superficie con sílice precipitada a un proceso de calentamiento.

Finalmente, otro aspecto de la presente invención se refiere a un material compuesto que comprende fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ funcionalizada en la superficie con sílice tal como se definió anteriormente.

- 45 Un aspecto adicional de la invención se refiere a un artículo conformado que comprende un material compuesto tal como se definió anteriormente.

Finalmente, otro aspecto de la invención se refiere al uso del material compuesto tal como se definió anteriormente para la preparación de componentes en los sectores de construcción, aeronáutico, de automoción, óptico, alimentario o médico.

50 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 muestra el análisis de EDX para las fibras cortas monocristalinas de α -alúmina antes del tratamiento de purificación correspondiente a los análisis de MEB.

La figura 2 muestra micrografías de MEB de fibras cortas monocristalinas de α -alúmina funcionalizadas químicamente en la superficie con sílice.

La figura 3 muestra el análisis de EDX para las fibras cortas monocristalinas de α -alúmina funcionalizadas químicamente en la superficie con sílice correspondiente a los análisis de MEB.

- 5 La figura 4 muestra micrografías de MEB de un material compuesto con un contenido en HDPE del 90 % en peso y un contenido en fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 funcionalizadas químicamente en la superficie con sílice del 10 % en peso.

- 10 La figura 5 muestra micrografías de MEB de un material compuesto con un contenido en PA12 del 90 % en peso y un contenido en fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 funcionalizadas químicamente en la superficie con sílice del 10 % en peso.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 cuya superficie está funcionalizada químicamente con partículas de sílice.

- 15 Por el término "fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 funcionalizadas en la superficie con sílice" se entiende fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 cuya superficie se ha funcionalizado químicamente con partículas de sílice.

La expresión "fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 " se refiere a fibras de óxido de aluminio de monocristal con crecimiento preferente en la dirección de la orientación del eje C del sistema hexagonal presente para la fase de alfa-alúmina (corindón).

- 20 En una realización particular, la superficie de las fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 se funcionaliza de modo que se permite incorporar grupos silanol en la misma.

Más preferiblemente, dichas fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 funcionalizadas en la superficie con sílice comprenden en su superficie una composición de silanol que oscila entre el 5 y el 40 % en peso basándose en el peso total de la fibra corta monocristalina de α - Al_2O_3 funcionalizada.

- 25 En una realización particular de la invención, las fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 tienen una razón de aspecto superior a 5, más preferiblemente de entre 10 y 80, más preferiblemente entre 25 y 50.

Por la expresión "razón de aspecto" se entiende la razón entre la longitud de la fibra y su diámetro. Preferiblemente, el diámetro de la fibra se oscila entre 0,01 y 10 μm .

En otra realización particular, las fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 tienen una resistencia a la tracción superior a 6 GPa, más preferiblemente de entre 10 y 25 GPa.

- 30 Las fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 pueden prepararse mediante un procedimiento de deposición vapor-líquido-sólido (VLS) con un mecanismo de goteo en los extremos de las fibras en atmósferas inertes y la adición de metales de transición seleccionados que mejora la cantidad de fibras de α - Al_2O_3 producidas. Un procedimiento para la preparación de fibras de α - Al_2O_3 mediante VLS se describe particularmente en la patente española ES2182684.

- 35 En el contexto de la presente invención, el término "procedimiento de deposición vapor-líquido-sólido (VLS)" significa gases de alimentación de vapor (V), catalizador líquido (L) y crecimiento de fibras cortas monocristalinas sólidas (S). Se producen fácilmente fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 mediante este procedimiento y crecen dando una masa similar al algodón, blanca de cristales alrededor del fragmento de aluminio. Cada fibra tenía una sección hexagonal, gotas en uno de sus extremos, y una pirámide hexagonal basal. Las gotas en los extremos de las fibras demuestran que las fibras han crecido mediante deposición VLS.

- 40 En una realización particular, las fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 tienen una pureza superior al 99,9 %, más preferiblemente superior al 99,97 %. Puede llevarse a cabo la purificación de las fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 obtenidas anteriormente mediante el procedimiento VLS descrito anteriormente mediante volatilización de las impurezas en la fase sólida usando vacío a presión parcial de oxígeno inferior a 10^{-1} atm (9,80 kPa) y temperaturas que oscilan entre 1400 y 2000 °C.

- 45 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 funcionalizadas en la superficie con sílice tal como se definió anteriormente.

Dicho procedimiento comprende en primer lugar añadir las fibras cortas monocristalinas de alúmina en una disolución coloidal de fase acuosa de partículas de sílice para formar una suspensión coloidal de fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 funcionalizadas en la superficie con sílice.

- 50 La disolución coloidal de fase acuosa de partículas de sílice se conoce generalmente como silisol.

Preferiblemente, el contenido de las partículas de sílice en la disolución acuosa oscila entre el 10 y el 70 % en peso con respecto al peso total de la disolución acuosa.

5 Como resultado de esta etapa, el grupo reactivo presente en la superficie de las fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 , tal como grupos hidroxilo, y la humedad adsorbida reaccionan con la sílice dispersada en la disolución coloidal de modo que se permite incorporar grupos silanol sobre la superficie de dichas fibras cortas monocristalinas.

Por tanto, esta etapa conduce a la formación de una suspensión coloidal en la que se dispersan las fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 funcionalizadas con grupos silanol.

Después se somete la suspensión coloidal resultante a una etapa de precipitación. En una realización particular, dicha precipitación se realiza mediante agitación y sedimentación a temperatura ambiente.

10 Después se someten las fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 precipitadas funcionalizadas con grupos silanol a una etapa de calentamiento.

En una realización particular, dicha etapa de calentamiento se realiza entre 70 y 150 °C. A este intervalo de temperatura, se desorbe agua y se elimina de la superficie de las fibras cortas monocristalinas funcionalizadas. Más preferiblemente dicha etapa se realiza a 80 °C durante aproximadamente 12 horas.

15 En dicha realización particular, se obtienen fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 secas funcionalizadas con grupos silanol en su superficie. Preferiblemente, dichas fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 funcionalizadas en la superficie con sílice comprenden en su superficie una composición de silanol que oscila entre el 5 y el 40 % en peso basándose en el peso total de la fibra corta monocristalina de α - Al_2O_3 funcionalizada.

20 En otra realización particular, el proceso de calentamiento se realiza a temperaturas superiores a aproximadamente 200 °C, de modo que la deshidratación de los grupos silanol comienza a producirse y se forman enlaces Si-O-Si.

Las fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 funcionalizadas en la superficie con sílice pueden usarse como cargas o agentes de refuerzo para la preparación de materiales compuestos poliméricos, metálicos y cerámicos.

Por tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere a un material compuesto que comprende fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 funcionalizadas en la superficie con sílice tal como se definió anteriormente como cargas.

25 En una realización preferida, las fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 funcionalizadas en la superficie con sílice se usan como cargas o agentes de refuerzo para la preparación de materiales compuestos poliméricos, metálicos y cerámicos.

La expresión "materiales compuestos" abarca materiales compuestos poliméricos, metálicos y cerámicos.

30 Debido a la alta razón de aspecto, pequeñas fracciones de fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 modificadas en la superficie con sílice son suficientes para conferir a materiales compuestos poliméricos, metálicos y cerámicos propiedades mecánicas y térmicas mejoradas.

35 Por tanto, en otra realización particular, las fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 funcionalizadas en la superficie con sílice están presentes en una proporción que oscila entre el 5 y el 30 % en peso con respecto al peso total del material compuesto, más preferiblemente entre el 8 y el 20 % en peso, incluso más preferiblemente en una proporción de aproximadamente el 10 % en peso.

En una realización particular, el material compuesto es un material compuesto polimérico que comprende al menos una matriz polimérica y fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 funcionalizadas en la superficie con sílice como cargas de refuerzo.

40 En esta realización particular, la superficie de las fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 se funcionaliza preferiblemente con grupos silanol. La presencia de grupos hidroxilo de silanol en la superficie de las fibras cortas monocristalinas potencia interacciones que se producen a través de las superficies de contacto fibra-matriz formando puente de hidrógeno. Además, la alta razón de aspecto de las fibras cortas monocristalinas de α - Al_2O_3 (razón de longitud con respecto a diámetro) es proporcional al efecto de refuerzo sobre la matriz polimérica.

45 La expresión "material compuesto polimérico" se refiere a un material compuesto que es un polímero cargado con fibra. En una realización preferida, dicha expresión abarca un nanocompuesto polimérico, entendiéndose como tal un material compuesto que es un polímero cargado con fibra para el que al menos una dimensión de la fibra dispersada está en el intervalo de nanómetros.

50 Pueden usarse termoplásticos, materiales termoestables y elastómeros de cualquier tipo para preparar dichos materiales compuestos poliméricos según la invención. Sin embargo, en una realización particular, se prefiere el uso de polímeros termoplásticos.

Se conocen bien en la técnica polímeros termoplásticos y abarcan los polímeros, también conocidos como polímeros de termorreblandecimiento, que se vuelven blandos y moldeables cuando se calientan y rígidos cuando se enfrían significativamente por debajo de su punto de reblandecimiento. Se componen de cadenas poliméricas no unidas, largas, generalmente con un alto peso molecular. Debido a que las cadenas moleculares no están unidas, se basan en otras interacciones, tales como interacciones dipolo-dipolo, apilamiento de anillos aromáticos, puentes de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals.

En una realización particular de la invención, el polímero termoplástico se selecciona de copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), polímero (met)acrílico, acetato de celulosa, copolímero de olefina cíclico (COC), etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno-alcohol vinílico (EVOH), fluoroplásticos (PTFE, junto con FEP, PFA, CTFE, ECTFE, ETFE), Kydex (una marca comercial de aleación de PVC/acrílico), polímero de cristal líquido (LCP), polioximetileno (POM o acetal), poliácridatos, poliácridonitrilo (PAN o acrilonitrilo), poliamida (PA o nailon), poliamida-imida (PAI), poliarilétercetona (PAEK o cetona), polibutadieno (PBD), polibutileno (PB), poli(tereftalato de butileno) (PBT), policaprolactona (PCL), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno) (PCT), policarbonato (PC), polihidroxicanoatos (PHA), policetona (PK), poliéster, polietileno (PE), polieterétercetona (PEEK), poliétercetona (PEKK), poliéterimida (PEI), poliétersulfona (PES), polietileno clorado (CPE), poliiimida (PI), poli(ácido láctico) (PLA), polimetilpenteno (PMP), poli(óxido de fenileno) (PPO), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), polifitalamida (PPA), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polisulfona (PSU), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poliuretano (PU), poli(acetato de vinilo) (PVA), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC) y estireno-acrilonitrilo (SAN).

Preferiblemente, el polímero termoplástico se selecciona de poliamida (PA), polietileno (PE), policarbonato (PC), polipropileno (PP) y copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). Más preferiblemente, el polímero termoplástico es una poliamida o polietileno, incluso más preferiblemente son las poliamidas conocidas como PA66 y PA6 o mezclas de las mismas y mezclas de policarbonato y copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno.

En una realización preferida, el material compuesto polimérico comprende polietileno como matriz polimérica y fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ funcionalizadas en la superficie con sílice como cargas de refuerzo.

En otra realización preferida, el material compuesto polimérico comprende una poliamida como matriz polimérica y fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ funcionalizadas en la superficie con sílice como cargas de refuerzo.

En otra realización preferida, el material compuesto polimérico comprende una combinación polimérica seleccionada de PC/ABS y PA66/PA6 y fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ funcionalizadas en la superficie con sílice como cargas de refuerzo.

En otra realización particular, el material compuesto es un material compuesto metálico que comprende al menos una matriz metálica y fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ funcionalizadas en la superficie con sílice como cargas de refuerzo.

La expresión "material compuesto metálico" se refiere a un material compuesto que es un metal cargado con fibra. En una realización preferida, dicha expresión abarca un nanocompuesto metálico, entendiéndose como tal un material compuesto que es un material de metal cargado con fibra para el que al menos una dimensión de la fibra dispersada está en el intervalo nanométrico.

Los materiales metálicos que pueden usarse para preparar dichos materiales compuestos metálicos según la invención son metal puro seleccionado de aluminio, magnesio, titanio, cromo, hierro, níquel y cobre, o aleaciones de los mismos.

El término "aleaciones" se refiere a una mezcla o disolución sólida metálica compuesta por dos o más elementos.

En otra realización preferida, la aleación es inconel, denominada como una aleación de níquel/cromo.

En otra particular realización, el material compuesto es un material compuesto cerámico que comprende al menos una matriz cerámica y fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ funcionalizadas en la superficie con sílice como cargas de refuerzo.

La expresión "material compuesto cerámico" se refiere a un material compuesto que es un material cerámico cargado con fibra. En una realización preferida, dicha expresión abarca un nanocompuesto cerámico, entendiéndose como tal un material compuesto que es un material cerámico cargado con fibra para el que al menos una dimensión de la fibra dispersada está en el intervalo nanométrico.

Los materiales cerámicos que pueden usarse para preparar dichos materiales compuestos cerámicos según la invención son material cerámico de un único componente puro seleccionado de alúmina, sílice, magnesia y mullita, o un material cerámico de material compuesto que comprende al menos uno de los materiales cerámicos de un único componente.

En una realización particular, el material compuesto de la presente invención tiene propiedades mecánicas

mejoradas y estabilidad térmica mejorada en comparación con la matriz pura.

En otro aspecto, la invención se refiere a un artículo conformado que comprende un material compuesto tal como se definió anteriormente.

5 Finalmente, otro aspecto de la invención se refiere al uso de un material compuesto tal como se definió anteriormente, para la preparación de componentes en los sectores de construcción, aeronáutico, de automoción, óptico, alimentario o médico.

Ejemplos

Ejemplo 1. *Preparación de fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ funcionalizadas en la superficie con sílice.*

10 Se sintetizaron previamente fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ según la solicitud de patente ES2182684 (véase la figura 1) y se purificaron adicionalmente mediante volatilización de las impurezas en la fase sólida usando vacío a presión parcial de oxígeno inferior a 10⁻¹ atm (9,80 kPa) y temperaturas que oscilaban entre 1400 y 2000 °C (pureza ≥ 99,97 %). Se funcionalizaron en la superficie las fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ resultantes con una disolución de silisol en agua (contenido en partículas de sílice del 10-70 %). Se secaron las fibras en un horno a 15 80 °C durante 12 horas. Las fibras cortas monocristalinas funcionalizadas resultantes tienen una razón de aspecto ≥ 10, longitud ≥ 0,01 μm y resistencia a la tracción ≥ 6 GPa.

Véase la figura 1 para el análisis de EDX de fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ antes del tratamiento de purificación. Véanse la figura 2 y la figura 3 para los análisis de EDX y MEB, respectivamente, de las fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ funcionalizadas en la superficie con sílice preparadas.

20 Ejemplo 2. *Preparación de materiales compuestos de fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ funcionalizadas en la superficie con sílice/HDPE.*

Para la matriz polimérica, se usó polvo de polietileno de alta densidad (HDPE). Se determinó experimentalmente que el índice de flujo de fusión (MFI) del HDPE era de 2,4 g/10 min. (norma ASTM D1238 — 175 °C, 2,16 kg). Se sintetizaron previamente las fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ usadas como cargas según el ejemplo 1. Entonces se combinó el material compuesto mezclando en polvo el polímero y las fibras cortas monocristalinas en 25 una mezcladora interna a 160 °C y una velocidad de 45 rpm durante 3 minutos. La composición de material compuesto resultante fue tal como sigue:

Componente	Composición (% en peso)
HDPE	90
Fibras cortas monocristalinas de Al ₂ O ₃ funcionalizadas en la superficie con sílice	10

Véase la figura 4 para micrografías de MEB del material compuesto polimérico preparado.

30 Ejemplo 3. *Estabilidad térmica de materiales compuestos de fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ funcionalizadas en la superficie con sílice/HDPE.*

Se midió la estabilidad térmica del material compuesto preparado en el ejemplo 2 usando análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de argón con una velocidad de calentamiento para las condiciones dinámicas de 10 °C/min. El material compuesto mostró una temperatura de degradación oxidativa térmica superior a la del HDPE puro con un aumento de 39 °C (8,5 %).

35 Ejemplo 4. *Pruebas de flexión de materiales compuestos de fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ funcionalizadas en la superficie con sílice/HDPE.*

Se midieron las propiedades mecánicas del material compuesto preparado en el ejemplo 2 a partir de muestras moldeadas por compresión. Se moldearon por compresión las muestras en dos placas (4 mm de anchura) a 170 °C y 5000 kPa durante 5 min. Entonces se realizaron las pruebas de flexión según la norma ISO 178 (velocidad de deformación de 5 mm/min) para las muestras preparadas. Las propiedades de flexión estudiadas en las condiciones 40 de tres puntos fueron el módulo de flexión y la resistencia a la flexión. Los materiales compuestos presentaban módulo de flexión y resistencia a la flexión superiores al equivalente de HDPE puro. Se muestran los resultados en la siguiente tabla:

Prueba de flexión	Aumento en porcentaje (%)
Módulo de flexión	64
Resistencia a la flexión	43

Ejemplo 5. *Preparación de materiales compuestos de fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ funcionalizadas en la superficie con sílice/PA12.*

- 5 Para la matriz polimérica, se usó polvo de poliamida 12 (PA12) con temperatura de fusión de alrededor de 185 °C. Se sintetizaron previamente las fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃ usadas como cargas según el ejemplo 1. Entonces se combinó el material compuesto mezclando en polvo el polímero y las fibras cortas monocristalinas en una mezcladora interna a 200 °C y una velocidad de 45 rpm durante 3 minutos. La composición de material compuesto resultante era tal como sigue:

10

Componente	Composición (% en peso)
PA12	90
Fibras cortas monocristalinas de Al ₂ O ₃ tratadas en la superficie con sílice	10

Véase la figura 5 para una micrografía de MEB del material compuesto polimérico preparado.

Ejemplo 6. *Estabilidad térmica de materiales compuestos de fibras cortas monocristalinas de α -Al₂O₃/PA12.*

- 15 Se midió la estabilidad térmica del material compuesto preparado en el ejemplo 6 usando análisis termogravimétrico (TGA) bajo argón con una velocidad de calentamiento para las condiciones dinámicas de 10 °C/min. El material compuesto mostró una temperatura de degradación oxidativa térmica superior a la de la PA12 pura con un aumento de 35 °C (8,1 %).

REIVINDICACIONES

1. Fibra corta monocristalina de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cuya superficie está funcionalizada químicamente con partículas de sílice.
- 5 2. Fibra corta monocristalina de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ funcionalizada en la superficie con sílice según la reivindicación 1, que comprende grupos silanol en la superficie de la misma.
3. Fibra corta monocristalina de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ funcionalizada en la superficie con sílice según la reivindicación 2, que comprende una composición de silanol que varía del 5 al 40 % en peso en base al peso total de la fibra corta monocristalina funcionalizada.
- 10 4. Fibra corta monocristalina de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ funcionalizada en la superficie con sílice según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la fibra corta monocristalina de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede obtenerse mediante deposición vapor-líquido-sólido (VLS).
5. Procedimiento para preparar una fibra corta monocristalina de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ funcionalizada en la superficie con sílice como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende:
 - 15 - añadir fibras cortas monocristalinas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en una disolución coloidal de fase acuosa de partículas de sílice para formar una suspensión coloidal de fibras cortas monocristalinas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ funcionalizadas en la superficie con sílice;
 - precipitar la suspensión coloidal resultante;
 - someter la fibra corta monocristalina de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ funcionalizada en la superficie con sílice precipitada a un proceso de calentamiento.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la disolución coloidal de fase acuosa comprende del 10 al 70 % en peso de partículas de sílice.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 y 6, en el que el proceso de calentamiento se realiza a una temperatura comprendida entre 70 y 150 °C.
- 25 8. Material compuesto que comprende fibras cortas monocristalinas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ funcionalizadas en la superficie con sílice como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
9. Material compuesto según la reivindicación 8, que comprende al menos una matriz metálica seleccionada de metal puro y aleaciones de los mismos, y las fibras cortas monocristalinas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ funcionalizadas en la superficie con sílice.
- 30 10. Material compuesto según la reivindicación 9, en el que el metal puro se selecciona de aluminio, magnesio, titanio, cromo, hierro, níquel y cobre.
11. Material compuesto según la reivindicación 8, que comprende al menos una matriz cerámica seleccionada de alúmina, sílice, magnesia y mullita, y las fibras cortas monocristalinas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ funcionalizadas en la superficie con sílice.
- 35 12. Artículo conformado que comprende un material compuesto como se define en cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11.
13. Uso de un material compuesto como se define en cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, para la preparación de componentes en los sectores de construcción, aeronáutico, de automoción, de defensa, óptico, alimentario o médico.

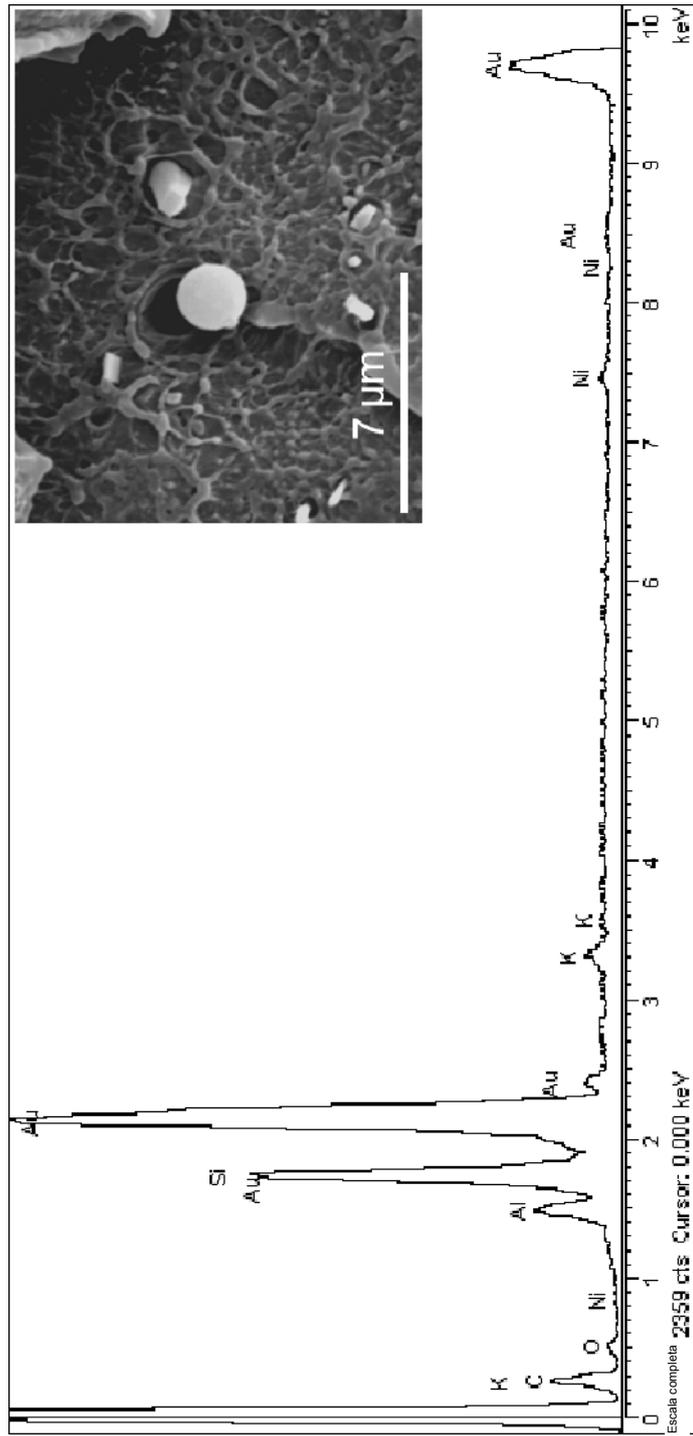


Figura 1

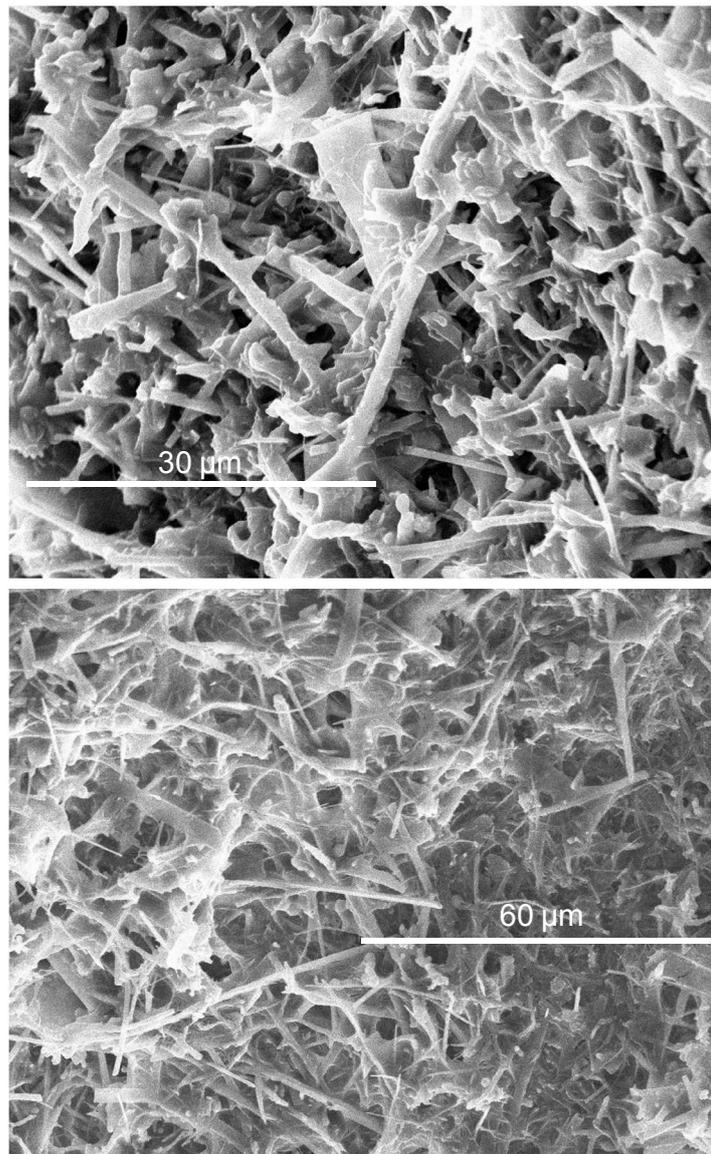


Figura 2

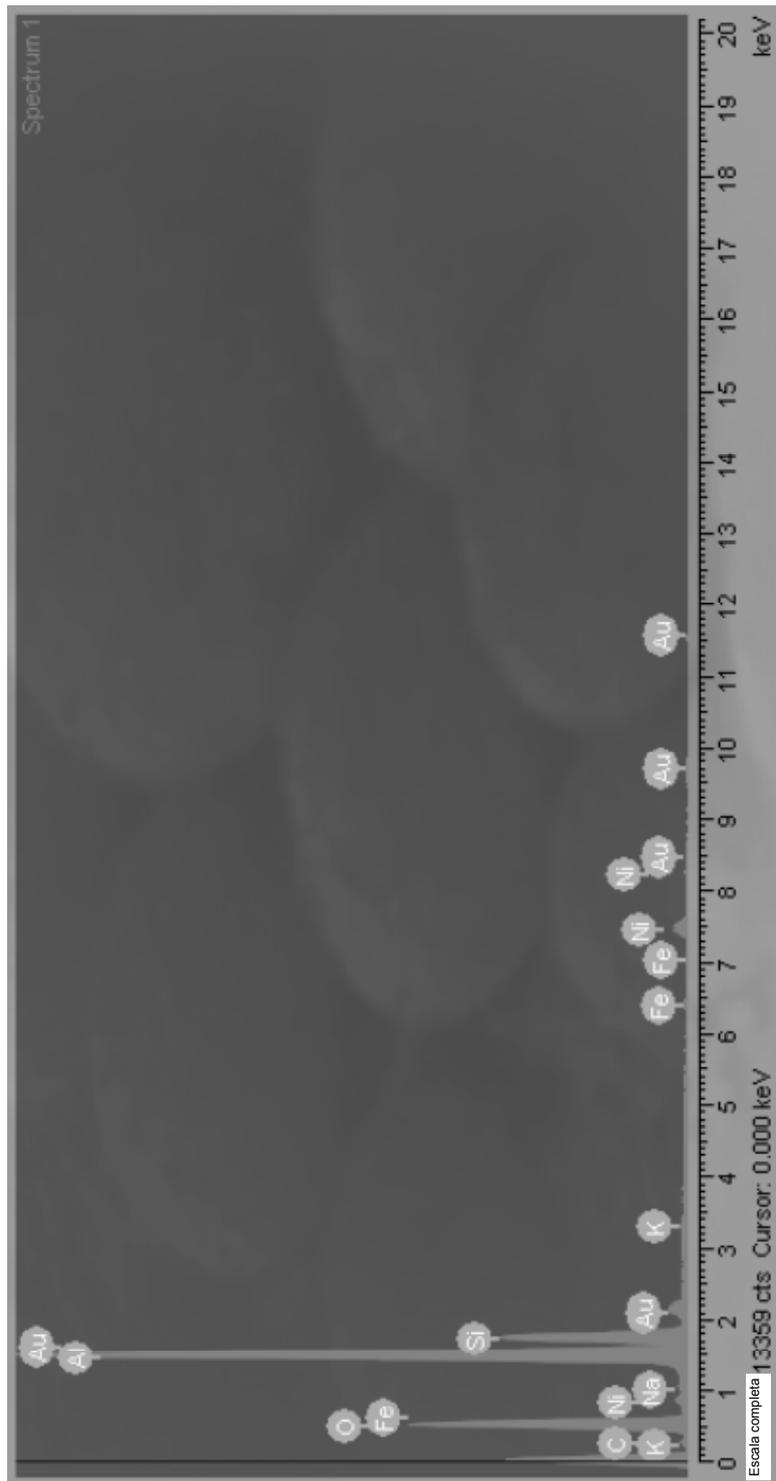


Figura 3

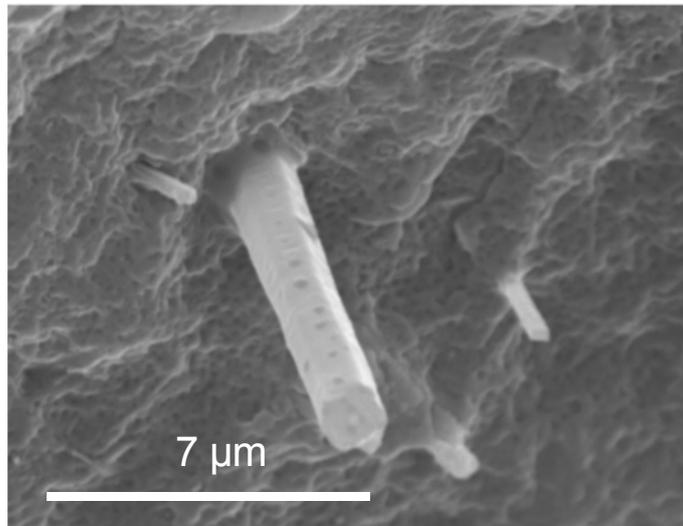


Figura 4

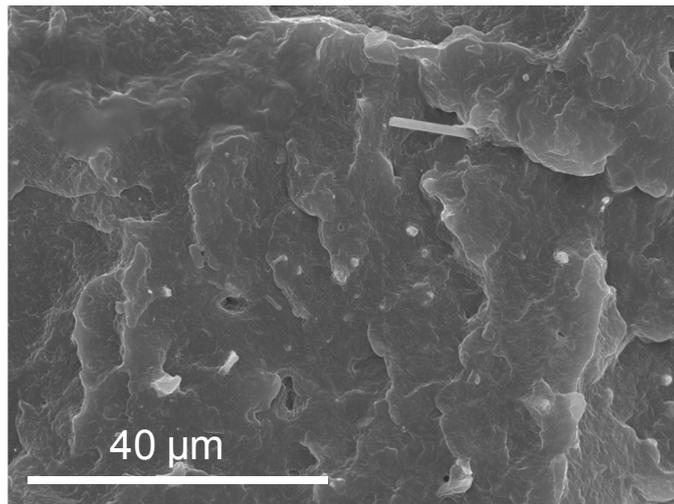


Figura 5