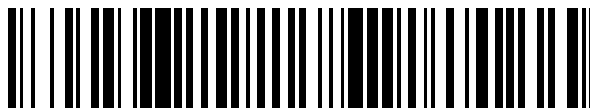


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 118**

21 Número de solicitud: 201830477

51 Int. Cl.:

C08K 3/04 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

18.05.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.02.2019

71 Solicitantes:

**THE FOREST NEXT, S.L. (100.0%)
CAN FATJO DELS AURONS, S/N
08290 CERDANYOLA DEL VALLES (Barcelona) ES**

72 Inventor/es:

**SANJUAN GOMEZ , Gemma;
LIS ARIAS , Manel;
LÓPEZ DE PRADA , Cristian y
FERNANDEZ VELA , Jorge**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE MATERIAL COMPUESTO DE FIBRA
DECARBONO O ARAMIDA CON ÓXIDO DE GRAFENO Y ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un material composite comprendiendo óxido de grafeno que comprende las siguientes etapas:

- dispersión de óxido de grafeno en una resina epoxi,
- adición a la dispersión obtenida en la etapa a), de un endurecedor,
- impregnación del material de refuerzo con la resina endurecida en la etapa b),
- solidificación del producto obtenido en la etapa c), donde la etapa a) de dispersión no comprende disolventes orgánicos.

La presente invención se refiere también al material composite obtenido mediante el procedimiento de la presente invención.

ES 2 702 118 A1

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE MATERIAL COMPUESTO DE FIBRA DE CARBONO O ARAMIDA CON ÓXIDO DE GRAFENO Y ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO**Objeto de la invención**

- 5 La presente invención se encuadra en el campo general de los materiales compuestos, y en particular se refiere a un procedimiento para la preparación de materiales compuestos de fibra de carbono o aramida con óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.

Estado de la técnica

- 10 En los últimos años, se ha generalizado el uso de los materiales compuestos. La mejora de este tipo de materiales se basa en la modificación de la estructura y composición del material para dotarle de una serie de propiedades dependiendo del uso particular.

- Lo que se pretende es conseguir un material que combine un alto límite elástico y una alta tenacidad, esto se consigue introduciendo nanopartículas en la composición del material para
15 dotarle de una mejor interacción entre la matriz y el refuerzo.

- Existen distintos documentos que describen las mejoras de los materiales composites con distintas partículas (Fillers), como por ejemplo en Pin-Ning Wang, et al. "Synergetic Effects of Mechanical Properties on Graphene Nanoplatelet and Multiwalled Carbon Nanotube Hybrids Reinforced Epoxy/Carbon Fiber Composites". Journal of Nanomaterials. Volume 2015 (2015),
20 donde se describe el efecto sinérgico de nanoplaquetas de grafeno y nanotubos de carbono en materiales composite reforzados con fibra de carbono/resina epoxi. El proceso de preparación de dichos compuestos reforzados, utilizan anhídrido maleico para modificar las partículas utilizadas y un proceso de dispersión en tres pasos, utilizando como dispersante, la acetona.

- 25 Long-Cheng Tang et al. "The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites Carbon". Vol.60, August 2013, Pages 16-27. Describen el efecto de la dispersión del grafeno en las propiedades mecánicas de los composites grafeno/epoxi, utilizando etanol como dispersante del óxido de grafeno reducido.

- B.Ahmadi-Moghadam et al. "Effect of functionalization of graphene nanoplatelets on the
30 mechanical response of graphene/epoxy composites". Materials & Design (1980-2015). Volume 66, Part A, 5 February 2015, Pages 142-149

Utiliza nanoplaquetas de grafeno (GNP) para mejorar las propiedades de los composites. Para dispersar las GNP utiliza el método "three-roll Mill" (molino de tres rodillos) y una dispersión en alcohol o acetona, y una eliminación del disolvente mediante un sistema mecánico.

Abhishek K. Pathak, et Al. Improved mechanical properties of carbon fiber/graphene oxide-epoxy hybrid composites. Composites Science and Technology. Volume 135, 27 October 2016, Pages 28-38

Divulgan que las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de polímero reforzado con fibra de carbono dependen de las propiedades interfaciales de la matriz. Utilizan óxido de grafeno como filler para la preparación de materiales composites de fibra de carbono-óxido de grafeno-epoxi. Dispersan el óxido de grafeno en una solución de etanol antes de ser mezclado con la resina epoxi. El exceso de etanol en la mezcla es retirado a 60°C.

Los resultados muestran que la dispersión y exfoliación del grafeno es un obstáculo cuando está mezclado con el polímero dando lugar a nano-defectos en los compuestos laminados que producen una mínima mejora de propiedades mecánicas.

La patente CN103627139, describe un método de preparación de un nanocompuesto de óxido de grafeno/resina epoxy funcionalizada que, comprende las etapas de realizar un tratamiento con ultrasonido sobre el óxido de grafeno modificado con silano (f-GO) y dispersión en un disolvente orgánico; posterior adición de la resina epoxi y mezclado; el disolvente orgánico es eliminado finalmente mediante vacío;

Todos los procedimientos descritos anteriormente utilizan para dispersar el óxido de grafeno en la resina disolventes orgánicos tales como acetona o el etanol, este disolvente posteriormente debe ser eliminado, generalmente mediante evaporación por calor, o mediante procedimiento mecánicos que generan la reticulación de las resinas y por tanto, la pérdida de propiedades de las mismas.

Existe pues la necesidad de proporcionar un material compuesto para aplicaciones con elevado límite elástico y alta tensión a rotura, que tenga las propiedades inalteradas para su uso en aplicaciones con elevado límite elástico y alta tensión a la rotura.

Breve descripción de la invención

La presente invención soluciona los problemas descritos en el estado de la técnica ya que proporciona un procedimiento de preparación de un material compuesto con una mejorada

resistencia a la fatiga, mejor límite elástico y mejor resistencia a la rotura, respecto al método original.

Así pues, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un composite comprendiendo óxido de grafeno que comprende las siguientes etapas:

5

- a) dispersión de óxido de grafeno en una resina epoxi,
- b) adición a la dispersión obtenida en la etapa a), de un endurecedor,
- c) impregnación del material de refuerzo con la resina endurecida en la etapa b),
- 10 d) solidificación del producto obtenido en la etapa c).

donde, la etapa a) de dispersión no comprende disolventes orgánicos.

En la presente invención por composite se refiere a materiales constituidos por dos componentes, donde uno de ellos es el componente matriz y el otro es el componente refuerzo; donde el componente matriz proporciona las propiedades químicas al material compuesto y el componente refuerzo aporta la consistencia geométrica y determina las propiedades mecánicas del material compuesto, de tal forma que el composite alcanza las propiedades de los dos componentes. En la presente invención, la matriz del composite es seleccionado de entre resinas de base epoxy y polipropilénica y el refuerzo es seleccionado de entre fibra de carbono, poliaramida y mezcla de las mismas.

15

20 En la presente invención por fibra de carbono se refiere a cualquier fibra constituida por filamentos principalmente de carbono.

En la presente invención por poliamida se refiere a polímeros fibrosos con alto grado de cristalinidad, gran rigidez y alta ordenación química, que presenta una estructura con los enlaces amida en posición "para" dotándola de propiedades mecánicas mejoradas.

25

En una realización particular, la etapa a) consta de las siguientes sub-etapas:

- i) tratamiento del óxido de grafeno/óxido de grafeno reducido con ultrasonidos, con una frecuencia comprendida entre 18-20 khz durante 10-25 minutos; preferentemente 18 Khz durante 20 minutos.
- ii) desglomeración del óxido de grafeno/óxido de grafeno reducido obtenido en la etapa i),

iii) tratamiento del óxido de grafeno obtenido en la etapa ii) con ultrasonidos con una frecuencia comprendida entre 18-20 Khz durante 1-7 minutos; preferentemente 20 Khz durante 5 minutos.

En una realización particular, la desglomeración del óxido de grafeno de la etapa ii) se realiza mediante ultra centrifugación a 22.000-40.000 rpm.

En una realización particular la etapa ii) se repite al menos 2 veces.

En la presente invención, por resina epoxi se refiere a polímeros termostables con un grupo funcional epóxido (también conocido como oxirano o glicidilo). En la presente invención las resinas epoxi son seleccionadas de entre glicidil-éteres fenólicos, glicidil aminas. Más en particular, la resina epoxi de la etapa a) es seleccionada de entre N,N,N',N'-tetraglycidyl-4,4'-diamino-diphenylmethane (TGDDM), Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA), Biphenol epoxy (BP), Tetramethyl biphenyl epoxy (TMBP), AzomethineLinkage Epoxy Resin (AM) o mezcla de las mismas.

En otra realización particular, la resina epoxi de la etapa a) se encuentra en un porcentaje de al menos 25 % en peso.

En otra realización particular, el óxido de grafeno de la etapa a) se encuentra en un porcentaje comprendido entre 0.01-0.35 % en peso con respecto a la resina.

En otra realización particular, el endurecedor de la etapa b) es seleccionado de entre anhídrido maleico (MA), Anhídrido hexahidroftálico (HHPA), Anhídrido metilciclohexano-1,2-dicarboxílico (MCHDA), Polioxipropilendiamina (D230) y sulfinilamida (SAA).

En otra realización particular, el endurecedor de la etapa b) se encuentra en un porcentaje comprendido entre 2.5-55 % en peso.

En otra realización particular, el material de refuerzo de la etapa c) es seleccionado de entre fibra de carbono y poliaramida.

En otra realización particular, la etapa d) de solidificación a temperatura comprendida entre 12-45 °C durante 10-24h.

En otra realización particular, el óxido de grafeno es óxido de grafeno reducido.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un material composite obtenido mediante el procedimiento de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

EJEMPLO 1: Procedimiento de preparación de un material composite con óxido de grafeno

El ensayo comenzó con la dispersión de 0.3 % en peso de óxido de grafeno en diglicidil éter de bisfenol-A, mediante la aplicación de ultrasonido con una frecuencia de 20 Khz durante 20 minutos. A continuación, se realizó una ultra centrifugación en ultra-turrax IKA T25 con una potencia de 30.000 rpm durante 5 minutos y repetimos la aplicación de ultrasonido con frecuencia 20 Khz durante 20 minutos y posterior ultra centrifugación, cuatro veces. Para finalizar el proceso, aplicamos ultrasonido con una frecuencia de 20 Khz durante 5 minutos e introdujimos la mezcla en el endurecedor (Polioxipropilendiamina) y aplicamos ultrasonido durante 5 minutos con una frecuencia de 20 Khz. Posteriormente impregnamos la fibra de carbono, (twill de 600K) y dejamos solidificar durante 15 hora a una temperatura de 20°C.

Con el material composite obtenido, medimos la tensión a la rotura y el módulo de Young y lo comparamos con otro material composite pero que no contenía óxido de grafeno, los resultados se muestran en la tabla 1. La prueba mecánica para determinar el módulo de Young y la tensión a rotura se realizó siguiendo la norma ISO527-1:2012; cada una de las muestras se tomaron del composite realizado tenía un ancho de 15+/-2mm, y una longitud total de 250mm y un grosor menor o igual a 1mm. Las pruebas se realizaron con una velocidad de 2mm/min a temperatura ambiente.

	Composite sin GO	Composite con GO
Tensión a la rotura (Mpa)	272	779
Módulo de Young (Gpa)	32	42

Tabla 1

EJEMPLO 2: Procedimiento de preparación de un material composite con óxido de grafeno reducido

El ensayo comenzó con la dispersión de 0.3 % en peso de óxido de grafeno en diglicidil éter de bisfenol-A, mediante la aplicación de ultrasonido con una frecuencia de 18 Khz durante 20 minutos. A continuación, se realizó una ultra centrifugación en ultra-turrax IKA T25 con una potencia de 22.000 rpm durante 5 minutos y repetimos la aplicación de ultrasonido con frecuencia 18 Khz durante 20 minutos y posterior ultra centrifugación, cuatro veces. Para finalizar el proceso, aplicamos ultrasonido con una frecuencia de 20 Khz durante 5 minutos e introdujimos la mezcla en el endurecedor (Polioxipropilendiamina) y aplicamos ultrasonido durante 5 minutos con una frecuencia de 20 Khz. Posteriormente impregnamos la poliamida, (twill de 300K) y dejamos solidificar durante 24 horas a una temperatura de 20°C.

Con el material composite obtenido, medimos la tensión a la rotura y el módulo de Young y lo comparamos con otro material composite pero que no contenía óxido de grafeno, los resultados se muestran en la tabla 2. Al igual que en el ejemplo 1, La prueba mecánica para determinar el módulo de Young y la tensión a rotura se realizó siguiendo la norma ISO527-1:2012, cada una de las muestras se tomaron del composite realizado tenía un ancho de 15+/- 2mm, y una longitud total de 250mm y un grosor menor o igual a 1mm. Las pruebas se realizaron con una velocidad de 2mm/min a temperatura ambiente.

	Composite sin GO	Composite con GO
Tensión a la rotura (Mpa)	214	376
Módulo de Young (Gpa)	13.4	19.5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un material composite comprendiendo óxido de grafeno que comprende las siguientes etapas:

- a) dispersión de óxido de grafeno en una resina epoxi,
- b) adición a la dispersión obtenida en la etapa a), de un endurecedor,
- c) impregnación del material de refuerzo con la resina endurecida en la etapa b),
- d) solidificación del producto obtenido en la etapa c).

caracterizado por que la etapa a) de dispersión no comprende disolventes orgánicos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la etapa a) consta de las siguientes sub-etapas:

i) tratamiento del óxido de grafeno con ultrasonidos, con una frecuencia comprendida entre 10-18khz durante 10-25 minutos.

ii) desglomeración del óxido de grafeno obtenido en la etapa i),

iii) tratamiento del óxido de grafeno obtenido en la etapa ii) con ultrasonidos con una frecuencia comprendida entre 18-20 Khz durante 1-7 minutos.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la desglomeración del óxido de grafeno de la etapa ii) se realiza mediante ultra centrifugación con una potencia comprendida entre 20.000 - 40.000 rpm.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa ii) se repite al menos 2 veces.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la resina epoxi de la etapa a) es seleccionada de entre N,N,N',N'-tetraglycidyl-4,4'-diamino-diphenylmethane (TGDDM), Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA), Biphenol epoxy (BP), Tetramethyl biphenyl epoxy (TMBP), AzomethineLinkage Epoxy Resin (AM) y mezcla de las mismas.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la resina epoxi de la etapa a) se encuentra en un porcentaje de al menos 25 % en peso.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el óxido de grafeno de la etapa a) se encuentra en un porcentaje comprendido entre 0.01-0.35 % en peso con respecto a la resina.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el endurecedor de la etapa b) es seleccionado de entre anhídrido maleico (MA), Anhídrido hexahidroftálico (HHPA), Anhídrido metilciclohexano-1,2-dicarboxílico (MCHDA), Polioxipropilendiamina (D230) y sulfinilamida (SAA).
- 5 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el endurecedor de la etapa b) se encuentra en un porcentaje comprendido entre 2.5-55 % en peso.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material de refuerzo de la etapa c) es seleccionado de entre fibra de carbono, poliaramida y mezcla de las mismas.
- 10 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa d) de solidificación a temperatura comprendida entre 12-45 °C durante 10-24h.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el óxido de grafeno es óxido de grafeno reducido.
13. Material composite obtenido por un procedimiento según cualquiera de las
- 15 reivindicaciones 1-12.



- ②① N.º solicitud: 201830477
②② Fecha de presentación de la solicitud: 18.05.2018
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C08K3/04** (2006.01)
B82Y30/00 (2011.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	AN, JI-EUN; JEONG, YOUNG GYU. Structure and electric heating performance of graphene/epoxy composite films. . European Polymer Journal, 2013, Vol. 49, Páginas 1322-1330 <DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.02.005>, apartado 2.	1-13
X	MARTIN-GALLEGO, MARIO, et al. Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites. . European Polymer Journal, 2013, Vol. 49, Páginas 1347-1353 <DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.02.033>; todo el documento.	1-13
X	GKIKAS, G.; BARKOULA, N.-M.; PAIPETIS, A. S. Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy. Composites Part B: Engineering, 2012, Vol. 43, Páginas 2697-2705. apartados 2,4.	1-13
A	TANG, XINLEI; ZHOU, YANG; PENG, MAO. Green preparation of epoxy/graphene oxide nanocomposites using a glycidylamine epoxy resin as the surface modifier and phase transfer agent of graphene oxide. . ACS applied materials & interfaces, 2016, Vol. 8, Páginas 1854-1866 Recuperado de Internet <URL: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.5b09830 >, <DOI: 10.1021/acsami.5b09830>. página 1855.	1-13

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
01.10.2018

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/2

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

C08K, B82Y

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

INVENES, EPODOC