

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 844 585**

21 Número de solicitud: 202030044

51 Int. Cl.:

**C07C 233/64** (2006.01)

**C07C 245/06** (2006.01)

**C08L 77/10** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

**C08K 3/04** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**22.01.2020**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**22.07.2021**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE BURGOS (100.0%)  
C/ Hospital del Rey s/n  
09001 Burgos (Burgos) ES**

72 Inventor/es:

**TRIGO LÓPEZ, Miriam;  
VALLEJOS CALZADA, Saúl;  
REGLERO RUIZ, José Antonio ;  
GARCÍA GARCÍA, Félix Clemente;  
GARCÍA PÉREZ, José Miguel ;  
IBEAS CORTÉS, Saturnino;  
MENDÍA JALÓN, Aránzazu y  
MUÑOZ SANTAMARÍA, Asunción**

54 Título: **Modelos de aramida, su procedimiento de preparación y su utilización en la funcionalización de nanomateriales de carbono**

57 Resumen:

La invención proporciona nuevos modelos de poliamidas aromáticas (aramidas) y materiales poliméricos reforzados con nanocargas de carbono, éstas previamente funcionalizadas químicamente con dichas poliamidas. Estas nuevas aramidas y/o polímeros reforzados con nanocargas de carbono pueden prepararse en forma de membrana porosa, membrana densa, recubrimiento, fibra, etc., constituyendo materiales con excepcionales propiedades mecánicas y térmicas.

**ES 2 844 585 A1**

**DESCRIPCIÓN**

**MODELOS DE ARAMIDA, SU PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN Y SU UTILIZACIÓN EN LA FUNCIONALIZACIÓN DE NANOMATERIALES DE CARBONO**

5

**CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION**

La presente invención se engloba en el campo del desarrollo de nuevos materiales poliméricos de altas prestaciones, en particular con excepcionales propiedades mecánicas y térmicas, y de densidad reducida. Estos nuevos materiales poliméricos encuentran su aplicación en diversas industrias, tales como en el refuerzo en diferentes estructuras, fibras textiles de alta resistencia, su uso como materiales conductores flexibles, como elementos de almacenamiento de energía en aplicaciones electroquímicas o como membranas de filtración y depuración de aguas.

15

Así, la presente invención proporciona nuevos modelos de poliamidas aromáticas (aramidas) y materiales poliméricos reforzados con nanocargas de carbono, éstas previamente funcionalizadas químicamente con dichas poliamidas.

20

Estas nuevas aramidas y/o polímeros reforzados con nanocargas de carbono pueden prepararse en forma de membrana porosa, membrana densa, recubrimiento, fibra, etc., constituyendo materiales con excepcionales propiedades mecánicas y térmicas. Los materiales nano y microporosos se elaboran por adición de un líquido iónico en el proceso de preparación y su posterior eliminación en un disolvente, produciendo

25

materiales de altas prestaciones con una densidad reducida.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

La sociedad actual requiere nuevos materiales de altas prestaciones que respondan a las necesidades surgidas en los últimos años. Podemos destacar, entre otras, la obtención de nuevos materiales con alta capacidad de almacenamiento de energía (baterías), materiales flexibles de gran conductividad eléctrica o materiales ligeros de alta resistencia mecánica y térmica.

Debido al rápido desarrollo tecnológico de las últimas décadas, el interés en la producción, caracterización y estudio de propiedades de materiales poliméricos avanzados ha crecido enormemente. Por ejemplo, la obtención de nuevos sistemas de almacenamiento de energía se ha convertido en prioritaria en el sector de la telefonía móvil y, en cuanto a la demanda de materiales de altas prestaciones, el empleo de materiales ligeros de alta resistencia mecánica, térmica y al impacto en sistemas de protección personal se ha desvelado como un área de investigación muy relevante.

Actualmente, las baterías de iones de litio (Li-ión), son dispositivos de almacenamiento eléctrico que emplean como electrolito una sal de litio para producir el transporte de corriente entre el ánodo y el cátodo. De especial interés son las baterías “Lipo”, Litio-ión polímero, donde los iones de litio se almacenan en materiales poliméricos, y que poseen una excepcional capacidad de descarga. Aunque en sus primeras aplicaciones se emplearon como electrolitos polímeros sólidos, actualmente se emplean membranas microporosas basadas en polióxido de etileno (PEO) o poli(metacrilato de metilo) (PMMA).

El uso de polímeros en forma de membranas microporosas es de especial interés en el campo de la filtración. Estos materiales se emplean para separar diferentes elementos que son retenidos, de manera física o química, en la membrana. Una de las aplicaciones más interesantes es su uso para el tratamiento de aguas residuales, con el objetivo de retener selectivamente elementos tales como metales pesados (mercurio, cobre o plomo) y posibilitar la reutilización del agua. En estas aplicaciones, el tamaño de poro de la membrana determina de manera directa el tipo de partícula que es posible retener, por lo que las membranas pueden clasificarse en función del tipo de operación (filtración, microfiltración, ultrafiltración y nanofiltración).

Dentro del campo de las poliamidas aromáticas, el Kevlar® o fibra de poli(*p*-fenilen tereftalamida) (PPTA), sintetizado por primera vez en 1965 y comercializado por Dupont® desde mediados de los años 70, se ha convertido en un material de uso específico en aplicaciones que requieren materiales ligeros de altas prestaciones mecánicas y térmicas. Por este motivo, se emplean en chalecos antibalas o sistemas de protección personal en sectores especializados (bomberos, militar, etc.). Sin embargo, la poli(*p*-fenilen tereftalamida) es un material cuya fabricación es costosa y

requiere un proceso de producción donde es necesario emplear disolventes tales como ácido sulfúrico. Únicamente dos empresas son relevantes en el mundo en el ámbito de la comercialización de este material, la ya mencionada Dupont®, bajo el nombre comercial de Kevlar®, y la empresa Akzo®, cuyo producto comercial se  
5 denomina Twaron®.

Existe un segundo grupo de poliamidas aromáticas comerciales, basadas en poli(*m*-metafenilen isoftalamida) (MPIA), registrada inicialmente bajo la marca Nomex® y también comercializada por Dupont®, cuyas condiciones de procesado son más  
10 accesibles y que son las que se consideran en la presente invención.

Así, uno de los objetivos de la presente invención es la mejora de sus propiedades a través de una doble vía: la generación de estructuras micro y nanoporosas y el uso de refuerzos tales como grafeno, y nanotubos y/o nanofibras de carbono.  
15

La primera vía para mejorar las propiedades de estos materiales poliméricos es la generación de estructuras porosas, que mejora notablemente diferentes propiedades respecto a los materiales densos (B. Notario, J. Pinto, M.A. Rodríguez-Pérez, Polymer 63 (2015) 116-126). En primer lugar, supone una reducción de la densidad respecto al  
20 material denso de partida de hasta un factor 5, siendo posible alcanzar densidades en el entorno de  $0,2 \text{ g/cm}^3$  (asumiendo una densidad del material de partida de aproximadamente  $1,0 \text{ g/cm}^3$ ). En segundo lugar, la disminución del tamaño de poro permite obtener materiales con un alto grado de aislamiento térmico, debido a la aparición del efecto Knudsen (S. Liu, J. Duvigneau, G.J. Vancso, Eur. Polym. J. 65  
25 (2015) 33-45). De manera adicional, la estructura porosa confiere excelentes propiedades mecánicas a los materiales, cuyos valores específicos (relativos a la densidad) de magnitudes como el módulo de elasticidad o la tensión de rotura son incluso superiores a los que presentan los materiales densos de partida (J. Martín-de León, F. Van Loock, V. Bernardo, N.A. Fleck, M.A. Rodríguez-Pérez, Polymer (2019)  
30 121805). La generación de la estructura porosa también aumenta la superficie específica del material, mejorando diferentes propiedades asociadas a su uso como sensores de diferentes especies, tanto en medio acuoso como gaseoso. Estas propiedades son, por ejemplo, el tiempo de detección y la sensibilidad (B.S. Pascual, S. Vallejos, C. Ramos, M.T. Sanz, J.A. Reglero Ruiz, F.C. García, J.M. García,

Sensors 18 (2018) 4378). Finalmente, hay que destacar la necesidad de obtener una estructura nanoporosa, tanto a nivel superficial como a nivel interno, para poder emplear estos materiales como membranas poliméricas en diversas aplicaciones de filtración (L. Chen, Y. Si, H. Zhu, T. Jiang, Z. Guo, J. Membrane Sci. 520 (2016) 760-5 768).

Uno de los métodos comúnmente empleados para reducir la densidad de un material polimérico generando una estructura porosa se basa en utilizar CO<sub>2</sub> supercrítico (ScCO<sub>2</sub>) como agente espumante físico (I. Tsivintzelis, A.G. Angelopoulou, C. Panayiotou, Polymer 48 (2007) 5928-5939; Patente EP2594603A1).

Sin embargo, la obtención de aramidas microporosas usando ScCO<sub>2</sub> siempre ha sido dificultosa debido a la baja afinidad por el CO<sub>2</sub> de estos materiales, su alto grado de cristalinidad y sus elevadas temperaturas de transición térmica (T<sub>g</sub> ~ 275 °C).  
15 Únicamente se han logrado ligeros avances en los últimos años en el campo de las poliamidas alifáticas, mejorando la absorción de CO<sub>2</sub> y aumentando por tanto su capacidad de espumado (J.D. Martinache, J.R. Royer, S. Siripurapu, F.E. Hénon, J. Genzer, S.A. Khan, R.G. Carbonell, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 5570-5577), aunque los resultados obtenidos no han sido especialmente prometedores.

20

No existen, por tanto, trabajos acerca de la obtención de materiales microporosos basados en aramidas empleando exclusivamente CO<sub>2</sub> supercrítico.

Por este motivo, dentro del campo de las poliamidas aromáticas, una línea de  
25 investigación alternativa al uso de CO<sub>2</sub> supercrítico está centrada en la adición de líquidos iónicos (LI) en la matriz polimérica, debido a su buena compatibilidad y su excelente afinidad por el CO<sub>2</sub>. Esta aproximación es sin duda novedosa y permite la generación de porosidad controlada en materiales con base aramida de manera simple y efectiva.

30

Son conocidos diversos trabajos centrados en la obtención de películas micro y nanoporosas basadas en aramidas empleando líquidos iónicos (B.S. Pascual, M. Trigo-López, C. Ramos, T. Sanz, J.L. Pablos, F. García, J.A. Reglero, J.M. García, Eur. Polym. J. 110 (2019) 9-13; B.S. Pascual, M. Trigo-López, J.A. Reglero, J.L.

Pablos, J.C. Bertolín, C. Represa, J.V. Cuevas, F. García, J.M. García, Eur. Polym. J. 116 (2019) 91-98). También existe bibliografía acerca de la obtención de fibras microporosas basadas en poli(*m*-metafenilen isoftalamida) mediante el uso de líquidos iónicos (T. Zhao, H. Wang, Y. Zhang, B. Wang, J. Jiang, Int. J. Mol. 8 (2007) 680-5 685).

El número de documentos de patente en esta línea es muy escaso (véanse la EP3441135A1 y la solicitud US2019097196A1), ambas centradas en la fabricación de membranas microporosas con base aramida empleando así mismos líquidos iónicos, 10 pero sin hacer referencia alguna a materiales reforzados con nanomateriales de carbono.

Otra de las vías analizadas para generar estructuras porosas en aramidas son los denominados procesos de inversión de fase. En este procedimiento, la estructura 15 porosa se genera a partir de la eliminación de un disolvente en el cual el polímero se haya previamente disuelto, obteniendo membranas con estructuras porosas muy regulares. La inversión de fase puede llevarse a cabo por diferentes métodos: reduciendo la temperatura de la disolución, mediante el empleo de un no-disolvente (ya sea líquido o en forma de vapor) o mediante la evaporación del disolvente. En la 20 literatura podemos encontrar trabajos recientes en los cuales se obtienen aramidas porosas mediante procesos de inversión de fase (Y. Li, E. Wong, Z. Mai, B. Van der Bruggen, J. Membrane Sci. 592 (2019) 117396.; H. Yan, X. Miao, J. Xu, G. Pan, Y. Zhang, Y. Shi, M. Guo, Y. Liu, J. Membrane Sci. 475 (2015) 504-510.; N. Fridman-Bishop, V. Freger, J. Membrane Sci. 540 (2017) 120-128).

25 En este campo, los documentos US4900443A y CN108568217A describen la obtención de membranas microporosas basadas en aramidas, y la solicitud CN103537198A describe la fabricación de membranas porosas basadas en fibras de Kevlar®.

30 La segunda vía para mejorar las propiedades del Nómex® consiste en la introducción de nanocargas con base carbono, que se consideran un refuerzo ideal para las matrices poliméricas en muchas aplicaciones tecnológicas debido a sus propiedades estructurales únicas, como su alta relación longitud/diámetro, su alto módulo Young,

su excelente resistencia mecánica y su buena conductividad térmica y eléctrica (S.R. Kwon, J. Harris, T. Zhou, D. Loufakis, J.G. Boyd, J.L. Lutkenhaus, ACS Nano, 11 (2017) 6682-6690). Los nanotubos de carbono, por ejemplo, son cinco veces menos densos que el acero y 30 veces más resistentes, por lo que están siendo analizados  
5 en numerosas investigaciones con el objetivo de crear materiales compuestos de base polimérica de alto rendimiento. Por este motivo, los nanotubos de carbono pueden emplearse para reemplazar a las fibras de carbono, que son habitualmente empleadas como refuerzo en matrices poliméricas (E. Randjbaran, R. Zahari, D.L. Majid, M.T.H. Sultan, N. Mazlan, Mech. Mech. Eng. 21 (2017) 549-568; J. Fan, Z. Shi, L. Zhang, J.  
10 Wang, J. Yin, Nanoscale 4 (2012), 7046-7055).

Una preocupación importante también es el coste de estos materiales a niveles de producción a pequeña escala. En este caso, las nanofibras de carbono representan una mejora tecnológica en el desarrollo de materiales con mejor comportamiento y  
15 características, a un precio relativamente más bajo en comparación con los nanotubos de carbono y el grafeno (S. Prashanth, K.M. Subbaya, K. Nithin, S. Sachhidananda, J. Material Sci. Eng. 6 (2017) 10000341).

Inicialmente, los trabajos se basaban en la dispersión de las nanocargas en la matriz  
20 polimérica, sin llevar a cabo previamente ningún tipo de modificación o funcionalización de la carga a introducir. Estos trabajos iniciales analizaban la dispersión de diferentes porcentajes de nanocargas, fundamentalmente nanotubos de carbono, en diversas matrices poliméricas, estudiando las propiedades finales de los composites fabricados (Y. Dror, W. Salalha, R.L. Khalfin, Y. Cohen, A.L. Yarin, E.  
25 Zussman, Langmuir 19 (2003) 7012-7020; S. Cui, R. Canet, A. Derre, M. Couzi, P. Delhaes, Carbon 41 (2003) 797-809; F. Du, J.E. Fischer, K.I. Winey, J. Polym. Sci. Part B 41 (2003) 3333-3338; Solicitud de Patente CA2901287A1; Solicitud de Patente US20070092716A1; Solicitud de Patente US20170218141A1; Solicitud de Patente WO2011086391A1).

30

Sin embargo, en esta primera etapa de las investigaciones, se observó que el problema de la dispersión de las nanocargas, y en particular del grafeno, dificultaba enormemente la obtención de materiales homogéneos. Por este motivo en los últimos años se han analizado diferentes técnicas de modificación y/o funcionalización de la

superficie del grafeno para mejorar sus propiedades dispersivas y de interacción con la matriz polimérica (D.W. Johnson, B.P. Dobson, K.S. Coleman, *Curr. Opin. Colloid. In.* 20 (2015) 367-382; A. Liang, X. Jiang, X. Hong, Y. Jiang, Z. Shao, D. Zhu, *Coatings* 33 (2018) 33; J. Li, Y. Cheng, S. Zhang, Y. Li, J. Sun, C. Qin, J. Wang, L. Dai, *Composites: Part A* 101 (2017) 115-122; J. Ma, Q. Meng, A. Michelmore, N. Kawashima, Z. Izzudin, C. Bengtsson, H.-C. Kuan, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 4255-4264; US9017474; WO2016171622A1; EP0910340A4; WO2017161258A1; US9040013B2; WO2009134492A2).

10 Así, una característica común a todos los nanomateriales es su tendencia a formar agregados, siendo relativamente difícil obtener dispersiones o materiales compuestos con propiedades homogéneas, reduciendo por tanto su reproducibilidad.

Este fenómeno puede atribuirse a la intensidad de las fuerzas de Van der Waals, junto con las interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  entre las propias nanocargas, la baja interacción nanocarga-polímero (debida a la naturaleza inerte de la cadena principal de carbono) y su alta relación longitud/diámetro o su elevada superficie específica, en el caso del grafeno. Por tanto, se necesita una buena dispersión de las nanocargas y una interacción efectiva en la interfase y transferencia de tensión entre las nanocargas y el polímero para mejorar las propiedades mecánicas del compuesto final (K. Song, Y. Zhang, J. Meng, E.C. Green, N. Tajaddod, H. Li, M.L. Minus, *Materials* 6 (2013) 2543-2577). En este sentido, las diferencias teórico-experimentales relativas al uso de nanocargas está fundamentada en la deficiente dispersión de las mismas, lo que redundaría en una pobre transferencia de carga, ya sea en propiedades mecánicas como térmicas.

Una de las estrategias para solventar estos problemas es la modificación química de las superficies de las nanocargas, que ha demostrado proporcionar una mejora significativa tanto a nivel de dispersión como a nivel de propiedades mecánicas respecto a los polímeros puros (J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko, *Carbon* 44 (2006) 1624-1652; J. Yuan, Z. Zhang, M. Yang, P. Li, X. Men, W. Liu, *Tribol. Lett.* 66 (2018) 28; P. Gore, B. Kandasubramanian, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 16537-16563).

La funcionalización química de las nanocargas de carbono se basa en la unión covalente de grupos funcionales al esqueleto de la molécula de carbono. La funcionalización directa se asocia con un cambio de la hibridación de  $sp^2$  a  $sp^3$ , lo que implica una pérdida del sistema conjugado  $\pi$  en la capa de grafeno. La

5 funcionalización puede ser directa mediante adición de carbeno o nitreno o halogenación, entre otros (J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon, *Science* 282 (1998) 95-98; E. Unger, A. Graham, F. Kreupl, W. Hoenlein, *Curr. Appl. Phys.* 2 (2002) 107-111; K.S. Kim, D.J. Bae, J.R. Kim, K.A. Park, S.C. Lim, J.-J. Kim, W.B. Choi, C.Y. Park, Y.H. Lee, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1818-1821;

10 N. Tagmatarchis, M.J. Prato, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 437-439). Otro método de funcionalización se basa en la modificación de los defectos de las nanocargas, que pueden estar intrínsecamente presentes o ser generados químicamente. En este sentido, la funcionalización busca la oxidación de los defectos, por ejemplo, mediante el uso de ácidos como  $HNO_3$ , o la creación de nuevos defectos, mediante un proceso

15 oxidativo con mezclas de ácidos fuertes como  $HNO_3$  y  $H_2SO_4$ , u oxidantes fuertes como  $KMnO_4$  (K. Esumi, M. Ishigami, A. Nakajima, K. Sawada, H. Honda, *Carbon* 34 (1996) 279-281; R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K.L. Tan, S.C. Ng, H.S.O. Chan, G.-Q. Xu, T.S. Andy Hor, *Chem. Mater.* 10 (1998) 718-722). Los defectos se transforman en ácido carboxílico o grupos hidroxilo, susceptibles de ser funcionalizados de diferentes

20 maneras.

La funcionalización covalente, en concreto la generación de defectos tiene el inconveniente de dañar la nanofibra de carbono al crear defectos que originan puntos de rotura, debilitando las nanocargas y disminuyendo sus propiedades mecánicas.

25 Además, requiere el uso de ácidos fuertes en procesos largos y relativamente costosos.

Por otro lado, la funcionalización no covalente de las superficies gráficas es un método alternativo: se obtiene una suspensión de la carga en la matriz polimérica, la

30 cual contiene anillos aromáticos que aprovechan las fuerzas de Van der Waals y las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre las cargas y el polímero (P.-C. Ma, N.A. Siddiqui, G. Marom, J.-K. Kim, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.* 41 (2010) 1345-1367).

Para mejorar la compatibilización de las aramiditas con el grafeno también es posible

funcionalizar la aramida con polidopamina, aumentando las interacciones entre la matriz y la nanocarga (J. Amesimeku, W. Song, C. Wang, J. Ind. Textil 110 (2019) 1484-1492; X. Gong, Y. Liu, Y. Wang, Z. Xie, Q. Dong, M. Dong, H. Liu, Q. Shaof, N. Lug, V. Murugadoss, T. Ding, Z. Guo, Polymer 168 (2019) 131-137; L. Zeng, X. Liu, X. Chen, C. Soutis, Appl. Compos. Mater. 25 (2018) 843-852; J. Zhu, L. Yuan, Q. Guan, G. Liang, A. Gu, Chem. Eng. J. 310 (2017) 134-147).

Otras estrategias incluyen la preparación de nanofibras de aramida con hidróxido de potasio (KOH) en dimetilsulfóxido o con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para hidrolizar las fibras y obtener grupos ácido y amina y mezclarlas con nanocargas funcionalizados, normalmente por oxidación de los defectos a grupos de ácido carboxílico o cloruro de ácido. Esta técnica es costosa y algo lenta, y también deteriora tanto la aramida como la nanocarga (O. Rodríguez-Uicaba, F. Avilés, P.I. González-Chía, G. Canché-Escamilla, S. Duarte-Aranda, M. Yazdani-Pedram, P. Toro, F. Gamboa, M.A. Mazo, A. Nistale, J. Rubio, Appl. Surf. Sci. 385 (2016) 379-390; S. Liu, G. Luo, F. Wei, Compos. Sci. Technol 118 (2015) 135-140; S. Bose, S. Basu, A. Das, M. Rahman, L.T. Drzal, J. Appl. Polym. Sci. 134 (2017) 45099).

Considerando los materiales objeto de estudio en la presente invención, existen diferentes trabajos en la literatura acerca del uso de nanocargas de carbono en aramidas densas. Podemos destacar los trabajos de O'Connor et al. y LaBarre et al., que investigan la capacidad de las fibras de Kevlar® de hincharse en un disolvente adecuado, permitiendo que una suspensión de nanotubos de carbono puedan difundir hacia el interior de la fibra, mejorando su tenacidad (I. O'Connor, H. Hayden, J.N. Coleman, Y.K. Gun'ko, Small, 5 (2009), 466-469; E.D. LaBarre, X. Calderon-Colón, M. Morris, J. Tiffany, E. Wetzel, A. Merkle, M. Trexler, J. Mater. Sci. 50 (2015) 5431-5442). Por otro lado, los nanotubos de carbono no modificados y/o el grafeno se pueden dispersar en películas de aramidas en procesos de casting, evaluando sus propiedades térmicas y eléctricas (Y.G. Jeong, G.W. Jeon, ACS Appl. Mater. Interfaces 5 (2013) 6527-6534; G.W. Jeon, Y.G. Jeong, J. Mater. Sci. 48 (2013) 4041-4049).

En los documentos de patente CN103146007A, CN106076132B, CN107408703A, KR101338033B1, EP2496739A2 y US20040022981A1 se analiza la fabricación de

composites basados en poliamidas aromáticas densas reforzadas con nanocargas de carbono en cualquiera de sus formas (grafeno, nanofibras o nanotubos). Sin embargo, la solicitante no tiene conocimiento de la obtención de polímeros micro o nanoporosos basados en aramidas reforzados con nanocargas de carbono, siendo por tanto un  
5 campo novedoso sobre el cual se fundamenta la presente invención.

La presente invención proporciona nuevos modelos de aramida y materiales poliméricos reforzados con nanocargas de carbono, éstas previamente funcionalizadas químicamente con dichas aramidas, que solucionan las desventajas  
10 antes mencionadas de los materiales conocidos de la técnica anterior, entre las cuales cabe destacar:

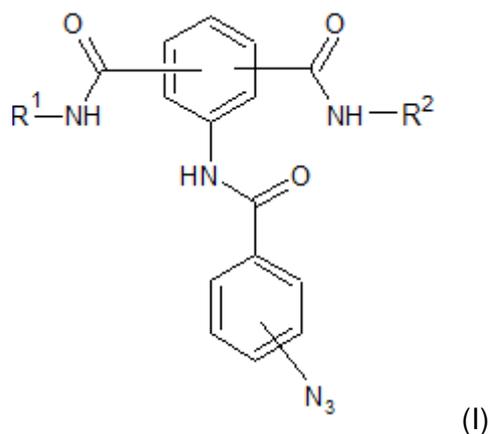
- Sencillez del proceso de fabricación. El proceso de generación de la porosidad es más simple y rápido que otras técnicas tales como la inversión de fase
- Versatilidad, ya que puede ser aplicado tanto a membranas como a materiales  
15 de mayor espesor (hasta varios mm).
- Es posible controlar los parámetros de porosidad a partir de las condiciones de proceso (cantidad y tipo de líquido iónico empleado, fundamentalmente).
- La funcionalización de las nanocargas permite una óptima dispersión en el polímero.
- 20 – La estructura porosa mejora notablemente las propiedades mecánicas respecto a polímeros densos (sin porosidad). Estas propiedades específicas (valores relativos a la densidad) son superiores en los materiales porosos frente a los materiales densos.

## 25 **SUMARIO DE LA INVENCION**

La presente invención queda establecida y caracterizada en las reivindicaciones independientes, mientras que las reivindicaciones dependientes describen otras características de la misma.

30

En un primer aspecto, la invención se refiere a un monómero de fórmula (I)



donde  $R^1$  y  $R^2$  se seleccionan, independientemente entre sí, de entre el grupo consistente en un grupo alquilo o un grupo arilo con al menos 5 átomos de carbono en el anillo y donde los sustituyentes  $CONHR^1$ ,  $CONHR^2$  o  $-N_3$  pueden estar, 5 independientemente, en cualquier posición del anillo fenilo al cual están unidos.

En esta descripción, por grupo alquilo se entiende una cadena hidrocarbonada saturada, lineal o ramificada.

10 Ejemplos no limitativos de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, n-pentilo, etc.

En este contexto, se entiende por grupo arilo un sistema de anillos carbocíclico aromático que contiene al menos 5 átomos de carbono, monocíclico o bicíclico, no 15 sustituido o sustituido en cualquiera de sus posiciones. Como sustituyentes del grupo arilo pueden mencionarse un átomo de halógeno (F, Cl, Br, I), un grupo ciano, grupos nitro, un grupo hidroxilo, grupos alquilo, grupos alcoxi, etc.

En el caso de ser un anillo bicíclico los anillos pueden estar separados o 20 condensados.

Ejemplos no limitativos de grupos arilo incluyen fenilo, bifenilo, 1-naftilo y 2-naftilo.

En un segundo aspecto, la invención se refiere al procedimiento de preparación de los 25 monómeros de fórmula (I).

En un tercer aspecto, la invención se refiere a la funcionalización de nanocargas de carbono, que pueden ser nanofibras de carbono, nanotubos de carbono o grafeno en todas sus variantes, con los compuestos poliamida de la invención, así como a las poliamidas que contienen dichas cargas funcionalizadas.

5

Por último, de acuerdo con un cuarto aspecto, la invención se refiere al uso de las poliamidas que contienen cargas funcionalizadas, en forma de película, fibra, revestimiento, papel, para la elaboración de materiales compuestos, de prendas de seguridad y protección o de membranas densas o porosas para la separación de gases.

10

### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

Se complementa la presente memoria descriptiva, con un juego de figuras, ilustrativas y no limitativas de la invención, en las cuales:

15

Figura 1: Fotografías de membranas de MPIA (poli(*m*-fenileno isoftalamida) fabricadas. a) Membrana densa cargada con 1 % de nanofibras de carbono funcionalizadas; b) Membrana densa cargada con 1 % de nanofibras de carbono funcionalizadas.

20

Figura 2: Micrografías de Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) de la sección de membranas de MPIA nanoporosas. a) Membrana de MPIA pura obtenida a partir de un 75 % de bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio; b) Membrana de MPIA reforzada con 1 % de nanotubos de carbono obtenida a partir de un 75 % de bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio; c) Membrana de MPIA reforzada con 1 % de nanofibras de carbono funcionalizadas obtenida a partir de un 75 % de bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio.

25

30

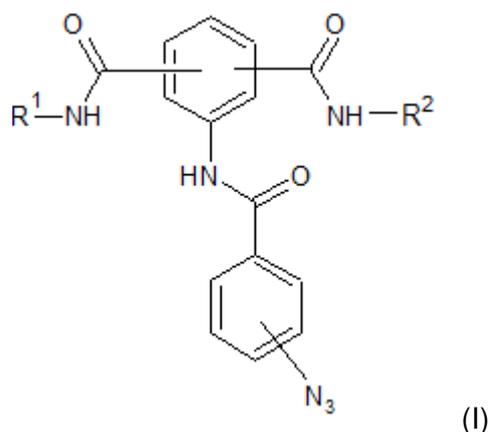
Figura 3: Imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) de la superficie de membranas de MPIA. a) Membrana nanoporosa de MPIA cargada con 1 % de nanotubos de carbono; b) Membrana densa de MPIA cargada con 1 % de nanofibras de carbono funcionalizadas; c) Membrana

nanoporosa de MPIA cargada con 1 % de nanofibras de carbono funcionalizadas.

Figura 4: Caracterización del modelo de poliamida de fórmula (Ia) mediante a) FTIR, b)  $^1\text{H}$  RMN, c)  $^{13}\text{C}$  RMN.

### EXPOSICIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

10 De acuerdo con el primer aspecto de la invención, ésta se refiere a un modelo de aramida de fórmula (I)



15 donde  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  se seleccionan, independientemente entre sí, de entre el grupo consistente en un grupo alquilo o un grupo arilo con al menos 5 átomos de carbono en el anillo y donde los sustituyentes  $\text{CONHR}^1$ ,  $\text{CONHR}^2$  o  $-\text{N}_3$  pueden estar, independientemente, en cualquier posición del anillo fenilo al cual están unidos.

20 En esta descripción, por grupo alquilo se entiende una cadena hidrocarbonada saturada, lineal o ramificada.

Ejemplos no limitativos de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, *n*-pentilo, etc.

25 En este contexto, se entiende por grupo arilo un sistema de anillos carbocíclico aromático que contiene al menos 5 átomos de carbono, monocíclico o bicíclico, no

sustituido o sustituido en cualquiera de sus posiciones. Como sustituyentes del grupo arilo pueden mencionarse un átomo de halógeno, grupo ciano, grupos nitro, grupo hidroxilo, grupos alquilo, grupos alcoxi, etc.

- 5 En el caso de ser un anillo bicíclico los anillos pueden estar separados o condensados.

Ejemplos no limitativos de grupos arilo incluyen fenilo, bifenilo, 1-naftilo y 2-naftilo.

- 10 En una realización preferente de la invención, en el compuesto de fórmula (I) el sustituyente azida (-N<sub>3</sub>) está en la posición *para* del anillo fenilo al cual está unido.

En otra realización preferente, los sustituyentes CONHR<sup>1</sup>, CONHR<sup>2</sup> están en la posición *meta* del anillo fenilo al cual están unidos.

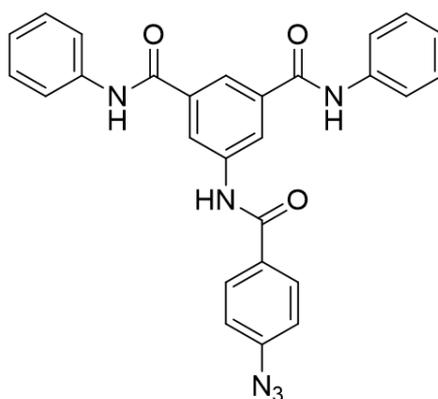
15

Aún en otra realización preferente, los grupos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son iguales.

En una realización preferente adicional, los grupos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan ambos un grupo fenilo.

20

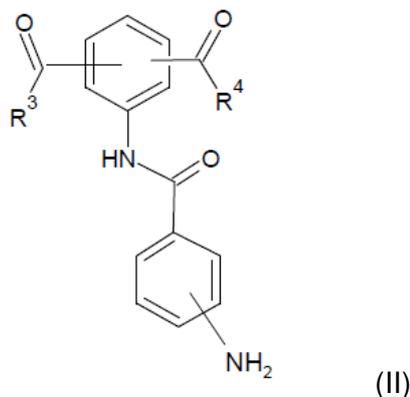
En otra realización preferente, los compuestos de fórmula (I) tiene la fórmula (Ia), donde los grupos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan ambos un grupo fenilo y el sustituyente -N<sub>3</sub> está en posición *para* del anillo fenilo al cual está unido



(Ia)

- 25 De acuerdo con el segundo aspecto, la invención se refiere al procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula (I), comprendiendo el procedimiento una

primera etapa donde se hace reaccionar un compuesto de fórmula (II)



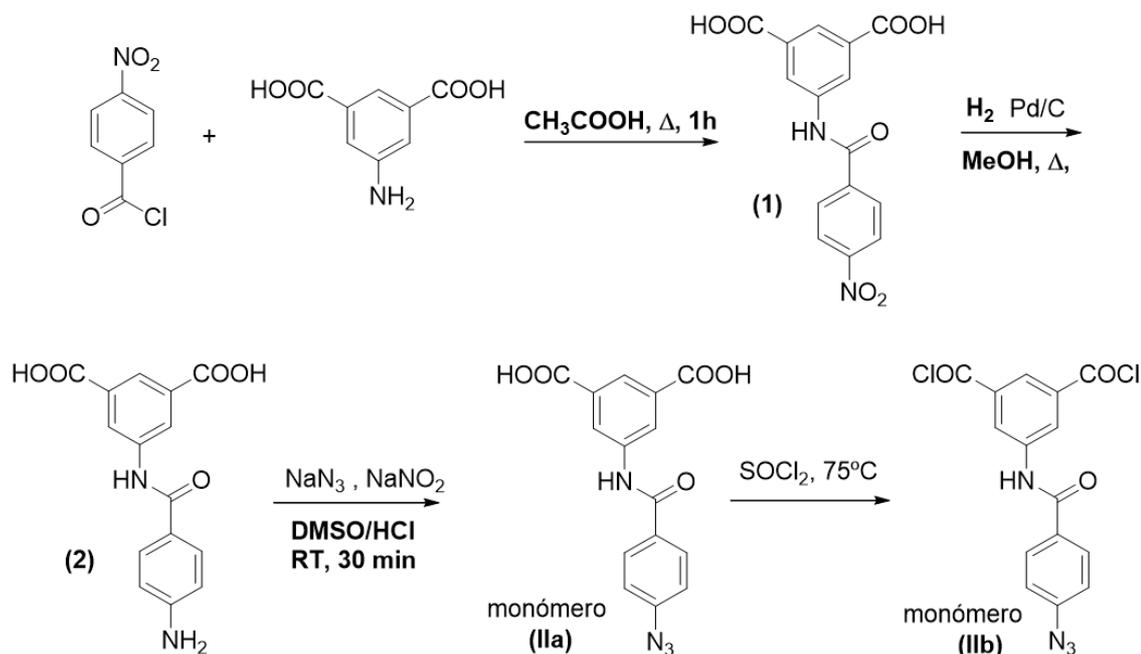
donde R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son, independientemente entre sí, un grupo saliente, tal como un átomo de halógeno (F, Cl, Br, I) o un grupo -OH con NaN<sub>3</sub> y NaNO<sub>2</sub>, en un medio y  
 5 disolventes adecuados, tal como medio ácido clorhídrico y dimetilsulfóxido, a temperatura ambiente, y, en una segunda etapa, hacer reaccionar el producto obtenido con un compuesto que contenga un grupo amina primaria o secundaria, en un disolvente adecuado, tal como por ejemplo *N,N*-dimetilacetamida (DMA), y a una temperatura entre 0 °C y 120 °C, dependiendo de la naturaleza de los grupos R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>  
 10 del compuesto de fórmula (II), y opcionalmente en presencia de una base, tal como trietilamina (TEA).

El compuesto de fórmula (II) se prepara por procedimientos habituales en el estado de la técnica a partir de cloruro de *o*-, *m*- o *p*-nitrobenzoílo y un diácido aminobenzocarboxílico. Este procedimiento incluye una etapa de condensación para  
 15 formar un grupo amida en un disolvente, por ejemplo ácido acético, a una temperatura adecuada, por ejemplo a 120 °C. El producto obtenido se reduce hasta la amina con un agente reductor, por ejemplo, H<sub>2</sub> sobre Pd/C en un disolvente inerte, por ejemplo etanol, y a una temperatura moderada, por ejemplo 50°C.

En una forma de realización de la invención, es preferente el monómero de fórmula  
 20 (IIa), caso particular del compuesto de fórmula (II) donde R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son ambos -OH y el grupo azida está en posición *para*.

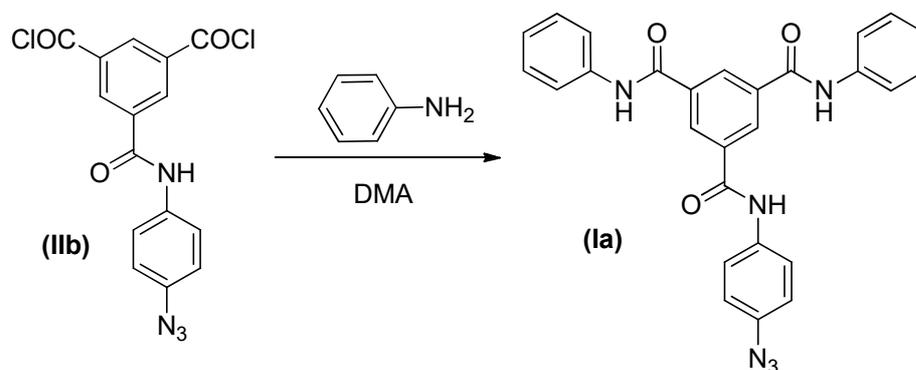
En el Esquema 1 se ilustra un ejemplo ilustrativo y no limitativo de un procedimiento para la obtención de los monómeros (IIa) y (IIb).

### Esquema 1



La síntesis del compuesto (Ia) se lleva a cabo siguiendo el procedimiento indicado en el Esquema 2, en el que se ilustra como ejemplo no limitante la preparación del modelo de poliamida (Ia).

## 5 Esquema 2



De acuerdo con el tercer aspecto, la invención se refiere a la funcionalización de nanocargas de carbono, que pueden ser nanofibras de carbono, nanotubos de carbono o grafeno en todas sus variantes, con los compuestos poliamida de la invención, esto es con los compuestos de fórmulas (I), (Ia), así como a las poliamidas que contienen dichas cargas funcionalizadas.

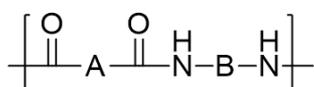
La funcionalización de las nanocargas se puede llevar a cabo por reacción de los

compuestos de fórmula (I) o (Ia) con nanocargas de carbono en un disolvente adecuado, por ejemplo DMA, a una temperatura adecuada, por ejemplo 150 °C, durante un tiempo adecuado, por ejemplo 18 horas.

En una realización preferente, las nanocargas funcionalizadas son nanofibras de carbono en todas sus variantes. En otra realización preferente, las nanocargas funcionalizadas son nanotubos de carbono en todas sus variantes. Aun en otra realización preferente, las nanocargas funcionalizadas son grafeno en todas sus variantes.

Así, la invención también se refiere a la dispersión de nanocargas funcionalizadas en aramidas. La dispersión de las nanocargas en las aramidas se realiza en un disolvente adecuado, por ejemplo DMA, en el cual se disuelve la aramida y se dispersan las nanocargas funcionalizadas.

En una realización preferente, la estructura repetitiva de las poliamidas aromáticas (aramidas) consiste en la fórmula (III)

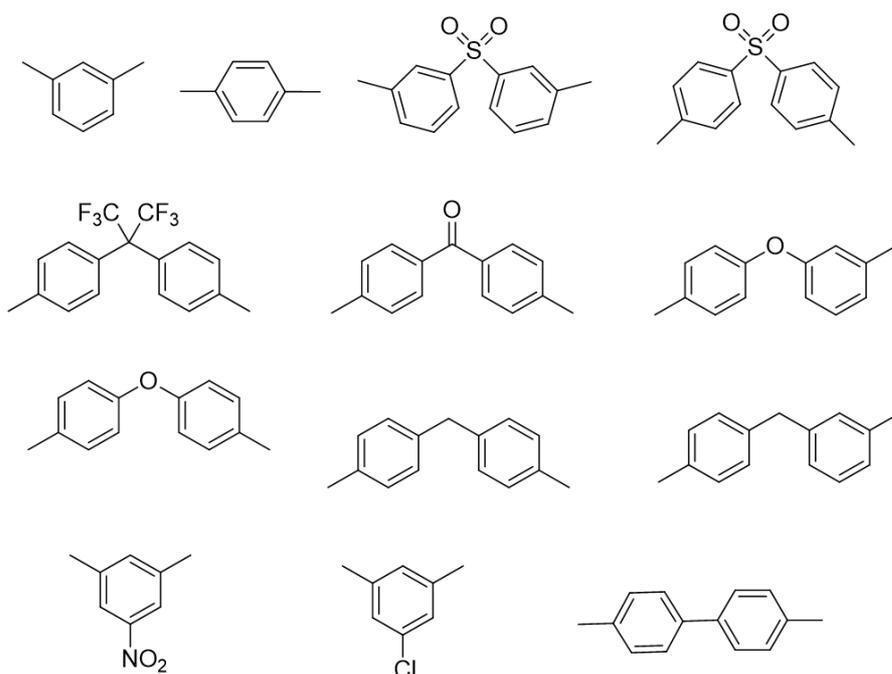


15

(III)

donde al menos un 85% de los A y B representan un birradical seleccionado entre las siguientes fórmulas:

20



En el contexto de la presente descripción, el término unidad repetitiva o unidades repetitivas se refiere a los agrupamientos químicos que se repiten a lo largo de la cadena polimérica, provenientes cada uno de un monómero diamina y un monómero diácido o dicloruro de ácido, de forma que unidos químicamente unos a otros dan lugar a la propia cadena. En la presente invención, la poliamida aromática puede ser un homopolímero o un copolímero.

En una realización preferente, la dispersión de nanocargas de carbono funcionalizadas con el compuesto de fórmula (I) en las aramidas de fórmula (III) se lleva a cabo en un porcentaje en peso entre el 0% y 10%.

10 La invención también hace referencia a la fabricación de aramidas densas, microporosas o nanoporosas que contienen nanocargas funcionalizadas en su estructura a partir de la utilización de líquidos iónicos en su formulación inicial.

En este contexto, el término "líquido iónico" (IL) tal como se utiliza aquí se refiere a una sal en estado líquido a temperaturas relativamente bajas (< 100 °C) o a un sistema polimérico basado en IL, obtenido por enlace covalente (PILs - líquidos iónicos poliméricos/ polimerizados o poli(líquidos iónicos) o por enlace no covalente (mezcla de polímeros con especies de líquidos iónicos o monómeros polimerizables en especies de líquidos iónicos).

Los líquidos iónicos utilizados en la invención están compuestos por un catión orgánico, que pueden ser alguno seleccionado del grupo consistente en sales de amonio cuaternarias, sales de fosfonio cuaternarias, sales de imidazolio, sales de piridinio, o sales de pirrolidinio solubles en disolventes polares; y un anión inorgánico seleccionado entre F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> etc, o un anión orgánico seleccionado entre CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, N(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, N(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, N(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, N[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)]<sup>-</sup>, C(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>, etc., o una combinación de líquidos iónicos.

En una realización preferida, opcionalmente, el líquido iónico utilizado en la invención es una sal de imidazolio con un anión inorgánico, más preferiblemente un halogenuro de imidazolio, y más preferiblemente cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio o bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio.

La obtención de aramidas densas con líquido iónico y nanocargas funcionalizadas con los compuestos de fórmula (I) y/o (Ia) se produce tras una eliminación del disolvente, provocando un proceso de inversión de fase en el cual la aramida y el líquido iónico se segregan en fases separadas.

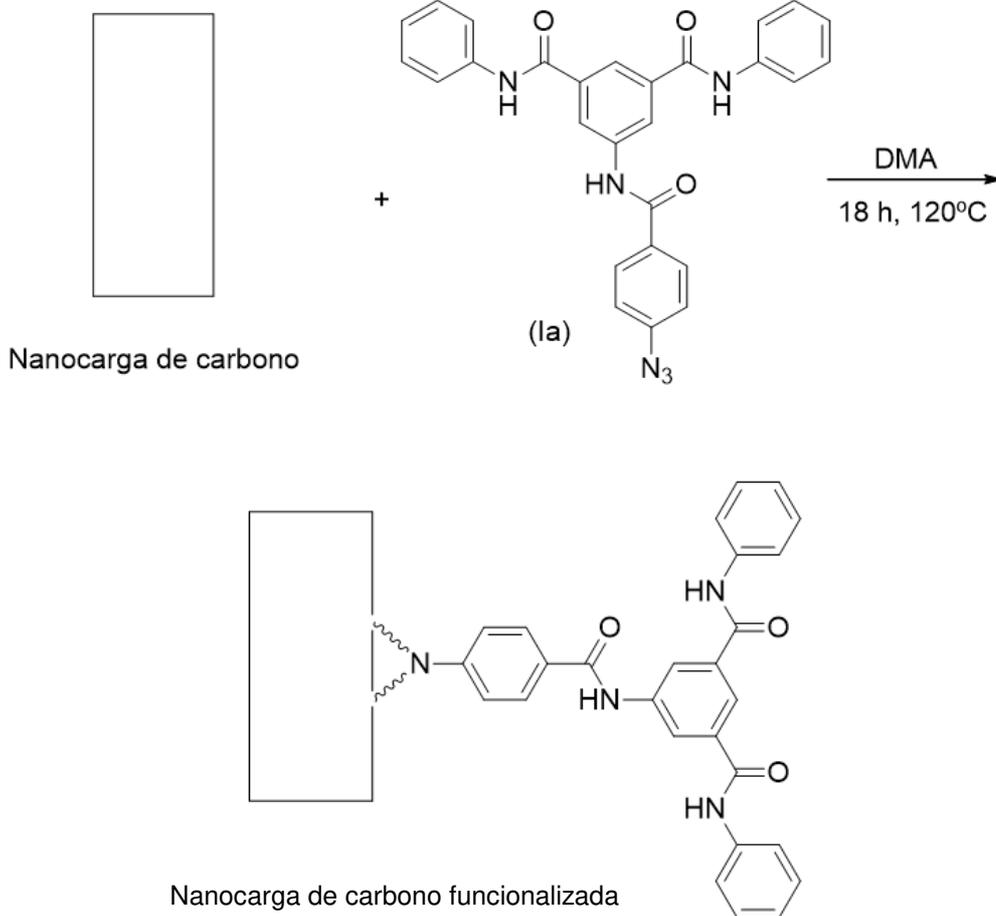
- 5 La obtención de aramidas micro o nanoporosas con líquido iónico y nanocargas funcionalizadas con los compuestos de fórmula (I) y/o (Ia) se produce por eliminación del disolvente y posterior eliminación del líquido iónico en un disolvente en el que sea soluble y no lo sea la aramida, por ejemplo agua.

10 En una realización preferente, las aramidas densas o micro o nanoporosas con líquidos iónicos y nanocargas funcionalizadas se prepararán por evaporación del disolvente a una temperatura adecuada, por ejemplo 85 °C, durante un tiempo por ejemplo de 48 horas, y el líquido iónico se elimina por inmersión en un disolvente adecuado, por ejemplo agua, a una temperatura adecuada, por ejemplo 80 °C.

15 La cantidad de líquido iónico varía entre un 0 y un 90% en peso respecto a la cantidad de aramida de fórmula (III) (siendo el límite superior 9 gramos de líquido iónico por cada gramo de aramida) y la de nanocargas funcionalizadas con los compuestos de fórmula (I) y/o (Ia) entre un 0 y un 10 % en peso respecto a la cantidad de aramida.

20 En una realización particular, la síntesis de las nanocargas funcionalizadas se lleva a cabo siguiendo el procedimiento indicado en el Esquema 3, en el que se ilustra como ejemplo no limitante la preparación de una nanocarga de carbono genérica funcionalizada con el compuesto de fórmula (Ia).

## Esquema 3



En una realización particular, las poliamidas aromáticas densas o micro o nanoporosas reforzadas con nanocargas funcionalizadas están en forma de películas, fibras o recubrimientos y se caracterizan por una combinación ideal de propiedades mecánicas y térmicas. Esto las convierte en materiales especialmente ventajosos para su utilización en aplicaciones como tejidos de protección personal anti-corte y resistentes al fuego y con densidad reducida.

Así, también forma parte de la invención el uso de las aramidas densas o micro o nanoporosas reforzadas con nanocargas funcionalizadas tal como se han definido anteriormente en forma de fibra para la elaboración de tejidos de seguridad, la elaboración de papel de aramida y la elaboración de materiales compuestos.

También forma parte de la invención el uso de las aramidas densas o micro o

nanoporosas reforzadas con nanocargas funcionalizadas tal como se han definido anteriormente en forma de películas, para la elaboración de películas como membranas densas o porosas.

5 También forma parte de la invención el uso de las aramidas densas o micro o nanoporosas reforzadas con nanocargas funcionalizadas tal como se han definido anteriormente en forma de recubrimiento, para la elaboración de recubrimientos de protección frente al calor y el fuego de otros materiales elaborados.

A continuación se explica la invención en base a ejemplos ilustrativos y no limitativos de la misma.

## 10 **Ejemplos**

### **Ejemplo 1. Síntesis de los monómeros (IIa) y (IIb)**

Este ejemplo ilustra la preparación y caracterización de los monómeros ácido 5-(4-nitrobenzamido)isoftálico (IIa) y dicloruro de 5-4(azidobenzamido)isoftaloilo (IIb).

15 a) Síntesis del ácido 5-(4-nitrobenzamido)isoftálico (IIa), en referencia al Esquema 1 anterior

Se añaden a un matraz de presión 1,23 gramos (6,9 mmol) de cloruro de 4-nitrobenzoilo, 1,25 gramos (6,9 mmol) de ácido 5-aminoisoftálico y 50 ml de ácido acético. La mezcla se agita 1 hora a 120 °C, se enfría a temperatura ambiente y se filtra el sólido obtenido, con un rendimiento de aproximadamente el 97 %.

20 Seguidamente, se añaden en un recipiente de hidrogenación 1,83 gramos del compuesto (1) (5,54 mmol), 91 miligramos de paladio sobre carbón activo al 10 % y 100 ml de metanol. La mezcla se agita a 50 °C durante 30 minutos, con una presión de hidrogeno de 70 psi. Una vez fría, la mezcla se filtra y el sólido se extrae con etanol caliente. Finalmente, el etanol se elimina a presión reducida, obteniéndose el  
25 compuesto (2) con un rendimiento del 85 %.

b) Síntesis de dicloruro de 5-4-(azidobenzamido)isoftaloilo (IIb), en referencia al

esquema 2 anterior

7,7 gramos (23,6 mmol) del compuesto (3) se agitan con 75 ml de cloruro de tionilo (SOCl<sub>2</sub>) y 3 gotas de dimetilformamida (DMF) a 75 °C durante 3 horas. Trascorrido ese tiempo se elimina el SOCl<sub>2</sub> del medio de reacción por destilación a vacío. El  
5 producto se cristaliza dos veces en heptano, rendimiento del 61 %.

**Ejemplo 2: Síntesis del compuesto de aramida N1-(4-azidofenil)-N3,N5-difenilbenceno-1,3,5-tricarboxamida (Ia)**

En un matraz de presión, se disuelven 2,26 ml de anilina en 10 ml de dimetilacetamida  
10 (DMA). El matraz se coloca en un baño de hielo a 0 °C. A continuación, se añaden 3 g (8,26 mmol) del compuesto (IIb). La mezcla se mantiene en agitación durante 30 minutos y luego a temperatura ambiente durante 3.5 horas. La mezcla se precipita en agua, se filtra y se lava con abundante agua, rendimiento del 98 % (Esquema 3).

**Ejemplo 3: Funcionalización de nanofibras de carbono**

15 La funcionalización se realiza en un matraz a presión, donde se añaden 25 mg de nanofibras de carbono, 250 mg del compuesto (Ia) y 5 ml de DMA. La mezcla se agita a 150 °C durante una noche y las nanofibras modificadas se filtran con filtros de membrana (PTFE). El producto se lava varias veces con DMA y etanol.

20 **Ejemplo 4: Preparación de aramidas funcionalizadas con nanocargas de carbono**

Tras la síntesis del compuesto (Ia) y el proceso de funcionalización de las nanocargas, las aramidas funcionalizadas con nanocargas se preparan en forma de membranas o  
25 películas de aramida densas o nanoporosas, siguiendo un procedimiento que comprende los siguientes pasos.

*a. Preparación de una película de MPIA nanoporosa cargada con un 1 % de nanofibras de carbono modificadas:*

30

Se parte de una disolución de DMA de 6 ml, con un 7 % de fibras de MPIA (420 mg, relación peso/volumen DMA), 2 % de cloruro de litio (120 mg, relación peso/volumen

DMA) y 75 % de bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio (1,26 g, relación en peso respecto a la MPIA). Esta disolución se filtra y posteriormente se añade el grafeno modificado en un 1 % de proporción en peso respecto a la MPIA (4 mg). La disolución se agita magnéticamente durante 1 hora y posteriormente se somete a ultrasonidos durante 3  
5 horas.

Tras verificar que la mezcla es completamente homogénea, se vierte la misma en un vidrio de al menos 20 x 20 cm<sup>2</sup> de superficie. El vidrio se coloca en un horno de convección precalentado a 85 °C y se deja evaporar lentamente el disolvente durante  
10 48 horas. Tras este proceso, la película se retira del vidrio y se deja secar al aire. Para generar la estructura microporosa, la película se introduce en 50 ml de agua destilada y se agita magnéticamente a 80 °C. El proceso total dura 3 horas, en las cuales el agua destilada se reemplaza tres veces, para asegurar la completa eliminación del líquido iónico y de los restos de disolvente que pudieran quedar en la membrana.

15

Finalmente, se extrae la película del agua destilada y se deja secar al aire.

*b. Preparación de una película de MPIA densa cargado con un 1 % de grafeno modificado conteniendo un 90 % de líquido iónico (bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio:*

20

Se parte de una disolución de DMA de 6 ml con un 7 % de fibras de MPIA (420 mg, relación peso/volumen DMA), un 2 % de cloruro de litio (120 mg, relación peso/volumen DMA) y un 90 % de bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio (3,78 g, proporción en peso respecto a la MPIA). La disolución se filtra y se añaden las  
25 nanofibras modificadas en un 1 % de proporción en peso respecto a la MPIA (4 mg). Se agita durante 1 hora a temperatura ambiente, y tras este proceso, se somete durante 3 horas a ultrasonidos.

Tras verificar que la mezcla es completamente homogénea, se vierte la misma en un  
30 vidrio de al menos 20 x 20 cm<sup>2</sup> de superficie. El vidrio se coloca en un horno de convección precalentado a 85 °C y se deja evaporar lentamente el disolvente durante 48 horas. Tras este proceso, se deja secar al aire. Para asegurar la completa eliminación de las trazas de disolvente, es recomendable realizar una segunda etapa de evaporación a 85 °C durante al menos 24 horas más.

*c. Preparación de una película de MPIA nanoporosa cargada con un 1 % de grafeno con negro de humo (85/15 en peso) modificado previamente:*

- 5 Se parte de una disolución de DMA de 6 ml, con un 7 % de fibras de MPIA (420 mg, relación peso/volumen DMA), un 2 % de cloruro de litio (120 mg, relación peso/volumen DMAc) y un 50 % de bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio (420 mg, proporción en peso respecto a la MPIA). La disolución se filtra y tras ello se añade un  
10 respecto a la MPIA). Se agita magnéticamente durante 1 hora, y posteriormente se mantiene 3 horas en ultrasonidos.

Tras verificar que la mezcla es completamente homogénea, se vierte la misma en un vidrio de al menos 20 x 20 cm<sup>2</sup> de superficie. El vidrio se coloca en un horno de  
15 convección precalentado a 85 °C y se deja evaporar lentamente el disolvente durante 48 horas. Tras este proceso, la película se retira del vidrio y se deja secar al aire.

Para generar la estructura microporosa, la película se introduce en 50 mL de agua destilada y se agita magnéticamente a 80 °C. El proceso total dura 3 horas, en las  
20 cuales el agua destilada se reemplaza tres veces, para asegurar la completa eliminación del líquido iónico.

Finalmente, se extrae la película del agua destilada y se deja secar al aire.

- 25 En la siguiente Tabla 1 se muestran las propiedades térmicas de las membranas densas de MPIA, tanto puras como reforzadas con un 1 % de nanocargas (funcionalizadas y sin funcionalizar). La temperatura Onset se define como la temperatura a la cual se comienza a degradar el material, T5% y T10% son las temperaturas en las cuales se produce una pérdida del 5 % y el 10 % de masa y Tg es  
30 la temperatura de transición vítrea. (NF – Nanofibras de carbono; NT – Nanotubos de carbono; GF/CB – Grafeno reforzado con negro de humo; El superíndice “f” indica que las cargas han sido funcionalizadas previamente).

Tabla 1

Membrana	Onset (°C)	T5 % (°C)	T10 % (°C)	Tg (°C)
MPIA pura	438	421	459	269
MPIA + NF	441	424	457	271
MPIA + NT	431	439	458	273
MPIA + GF/CB	439	440	470	272
(MPIA + NF) <sup>f</sup>	445	413	460	274
(MPIA + NT) <sup>f</sup>	435	440	460	273
(MPIA + GF/CB) <sup>f</sup>	442	448	472	275

- 5 En la siguiente Tabla 2 se muestran las propiedades mecánicas de las membranas densas y porosas de MPIA reforzadas con un 1 % de nanocargas (funcionalizadas y sin funcionalizar).  $E_r$  es el valor específico (relativo a la densidad de la membrana) del módulo de Young,  $\sigma_r^{bp}$  es el valor específico (relativo a la densidad de la membrana) de la tensión de rotura y  $\rho$  es la densidad de la membrana.

10

Tabla 2

Membrana	$E_r$ (MPa/(g/cm <sup>3</sup> ))	$\sigma_r^{bp}$ (MPa/(g/cm <sup>3</sup> ))	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
MPIA pura	1,1	86	1,11
MPIA+NF	1,4	67	1,16
MPIA+NT	1,1	61	1,18
<i>Densas</i> MPIA+GF/CB	2,0	73	1,19
(MPIA+NF) <sup>f</sup>	1,3	86	1,15
(MPIA+NT) <sup>f</sup>	1,5	76	1,17
(MPIA+GF/CB) <sup>f</sup>	1,6	73	1,19
MPIA pura	1,6	86	0,42
MPIA+NF	1,5	70	0,34
MPIA+NT	1,7	89	0,23
<i>Porosas</i> MPIA+GF/CB	1,9	162	0,33
(MPIA+NF) <sup>f</sup>	1,4	70	0,52

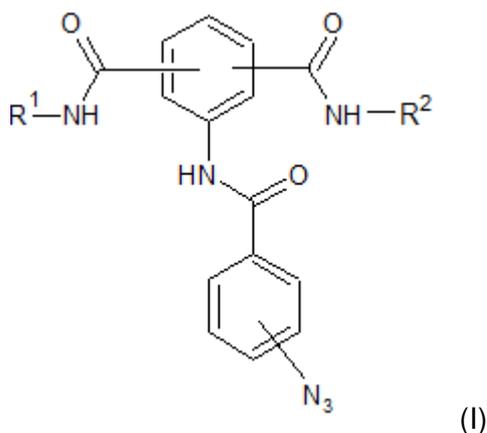
# ES 2 844 585 A1

(MPIA+NT) <sup>f</sup>	1,5	86	0,30
(MPIA+GF/CB) <sup>f</sup>	3,4	181	0,34

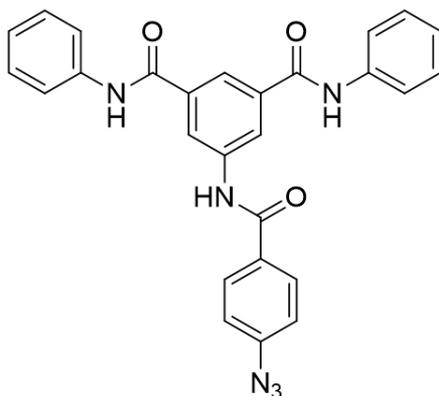
---

## REIVINDICACIONES

1.- Modelo de aramida de fórmula (I)

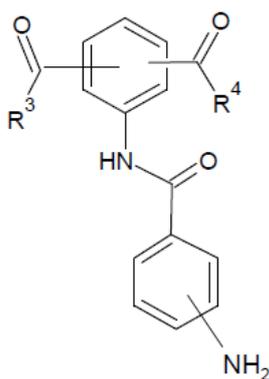


- 5 donde  $R^1$  y  $R^2$  se seleccionan, independientemente entre sí, de entre el grupo consistente en un grupo alquilo o un grupo arilo con al menos 5 átomos de carbono en el anillo y donde los sustituyentes  $CONHR^1$ ,  $CONHR^2$  o  $-N_3$  pueden estar, independientemente, en cualquier posición del anillo fenilo al cual están unidos.
- 10 2.- Modelo de aramida según la reivindicación 1, caracterizado porque el sustituyente azida ( $-N_3$ ) está en la posición *para* del anillo fenilo al cual está unido.
- 3.- Modelo de aramida según la reivindicación 1, caracterizado porque los sustituyentes  $CONHR^1$ ,  $CONHR^2$  están en la posición *meta* del anillo fenilo al cual están unidos.
- 15 4.- Modelo de aramida según la reivindicación 1, caracterizado porque los grupos  $R^1$  y  $R^2$  son iguales.
- 20 5.- Modelo de aramida según la reivindicación 4, caracterizado porque los grupos  $R^1$  y  $R^2$  representan ambos un grupo fenilo.
- 6.- Modelo de aramida según la reivindicación 1, caracterizado porque tiene la fórmula (Ia), donde los grupos  $R^1$  y  $R^2$  representan ambos un grupo fenilo y el sustituyente  $-N_3$
- 25 está en posición *para* del anillo fenilo al cual está unido



(Ia)

7.- Procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo el procedimiento una primera etapa  
5 donde se hace reaccionar un compuesto de fórmula (II)



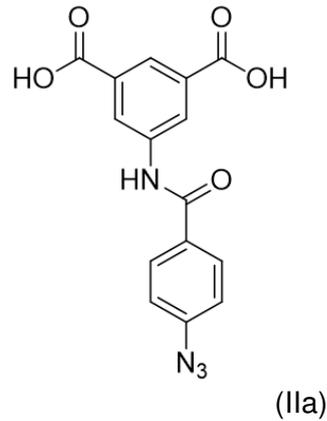
(II)

donde R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son, independientemente entre sí, un grupo saliente seleccionado de entre un átomo de halógeno o un grupo -OH, con NaN<sub>3</sub> y NaNO<sub>2</sub>, en un medio y disolventes adecuados, a temperatura ambiente, y, en una segunda etapa, hacer  
10 reaccionar el producto obtenido con un compuesto que contenga un grupo amina primaria o secundaria, en un disolvente adecuado, a una temperatura entre 0 °C y 120 °C, dependiendo de la naturaleza de los grupos R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> del compuesto de fórmula (II), y opcionalmente en presencia de una base,.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque, en la primera etapa,  
15 se utiliza medio ácido clorhídrico y dimetilsulfóxido como disolvente.

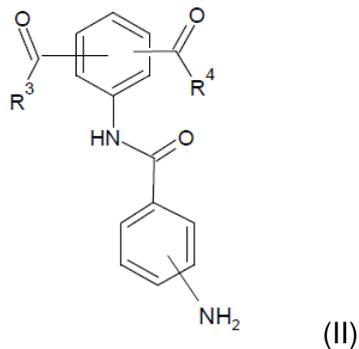
9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque, en la segunda etapa, como disolvente se utiliza *N,N*-dimetilacetamida.

10.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el compuesto de fórmula (II) tiene la fórmula (IIa), caso particular del compuesto de fórmula (II) donde  $R^3$  y  $R^4$  son ambos -OH y el grupo azida está en posición *para*.



5

11.- Compuesto de fórmula (II)



donde  $R^3$  y  $R^4$  son, independientemente entre sí, un grupo saliente seleccionado de entre un átomo de halógeno o un grupo -OH.

10

12.- Utilización de los modelos de aramida de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y de fórmula (II) según la reivindicación 11 para la obtención de nanocargas de carbono funcionalizadas.

15

13.- Nanocargas de carbono funcionalizadas con los modelos de aramida de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o de fórmula (II) según la reivindicación 11.

14.- Nanocargas de carbono funcionalizadas según la reivindicación 13,

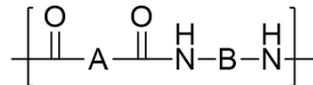
caracterizadas porque son nanofibras de carbono en todas sus variantes.

15.- Nanocargas de carbono funcionalizadas según la reivindicación 13, caracterizadas porque son nanotubos de carbono en todas sus variantes.

5

16.- Nanocargas de carbono funcionalizadas según la reivindicación 13, caracterizadas porque son grafeno en todas sus variantes.

17.- Aramidas de fórmula (III) que contienen nanocargas funcionalizadas según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16 en una proporción entre el 0 y 10% en peso con respecto a la aramida

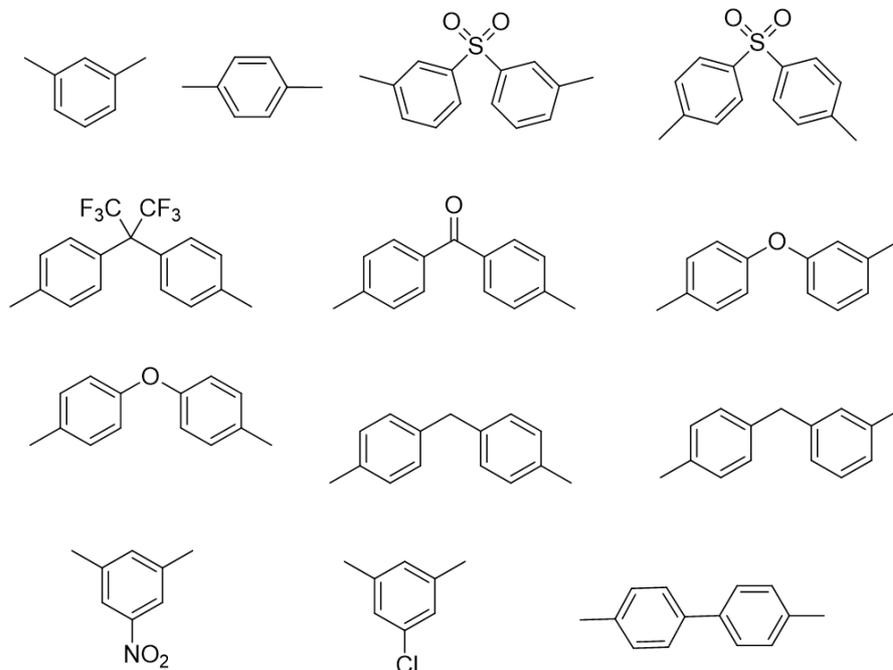


15

(III)

donde al menos un 85% de los A y B representan un birradical seleccionado entre las siguientes fórmulas:

20



25

18.- Aramidas según la reivindicación 17 que contienen además líquidos iónicos en

una proporción entre un 0 y un 90% en peso con respecto a la aramida.

19.- Aramidas según las reivindicaciones 17 o 18, caracterizadas porque están en forma de película.

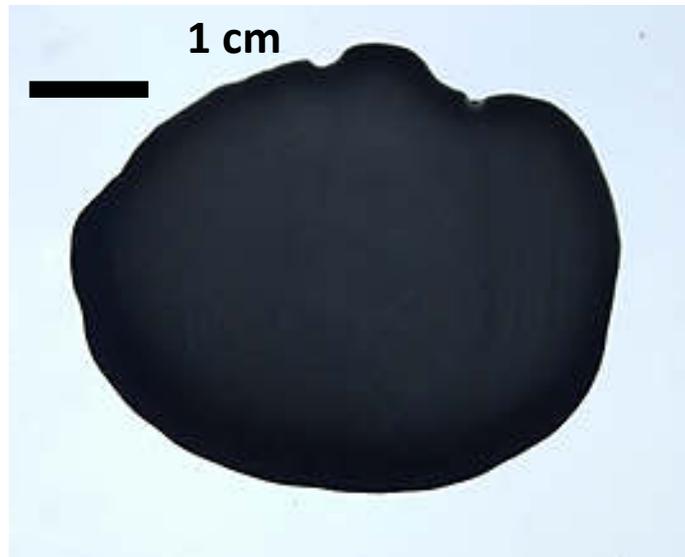
20.- Aramidas según las reivindicaciones 17 o 18, caracterizadas porque están en  
5 forma de fibras

21.- Aramidas según las reivindicaciones 17 o 18, caracterizadas porque están en forma de recubrimientos.

22.- Uso de las aramidas según las reivindicaciones 17 a 21 para la fabricación de  
membranas densas o porosas para la separación de gases, para la producción de  
10 papel de aramida, para la producción de prendas de seguridad y protección para la  
elaboración de recubrimientos de protección frente al calor y el fuego.

Figura 1

a)



b)

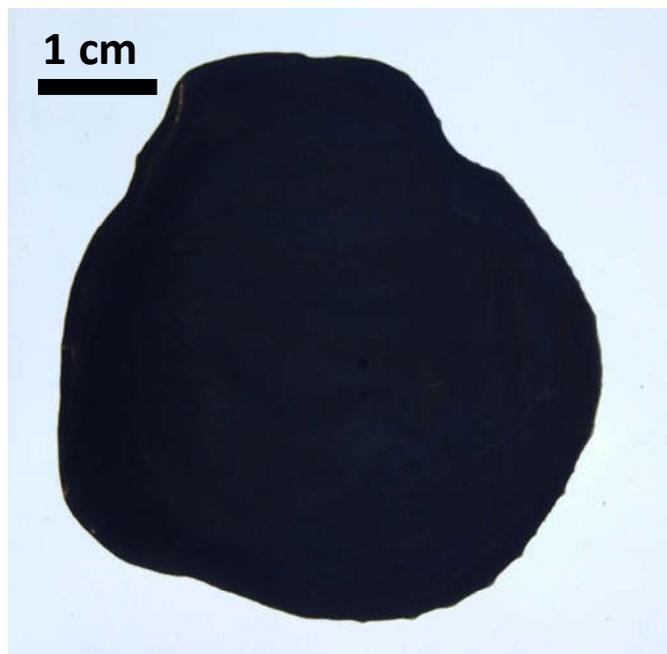
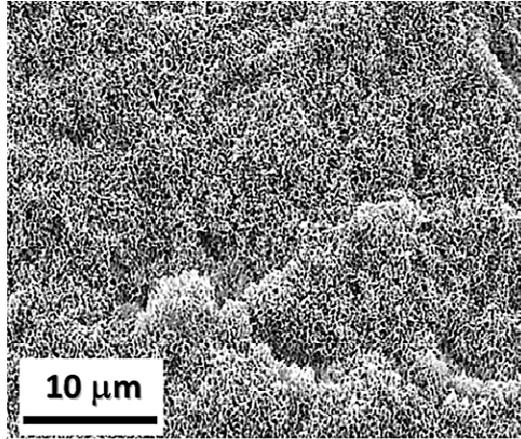
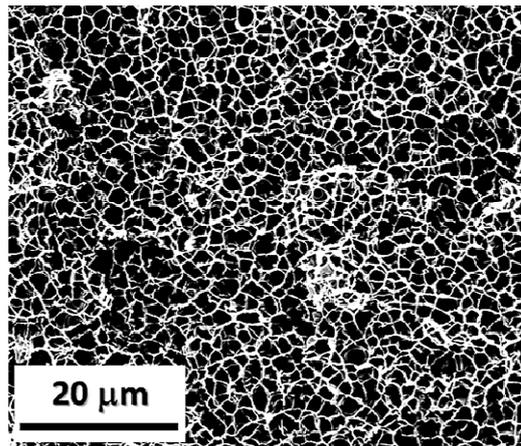


Figura 2

a)



b)



c)

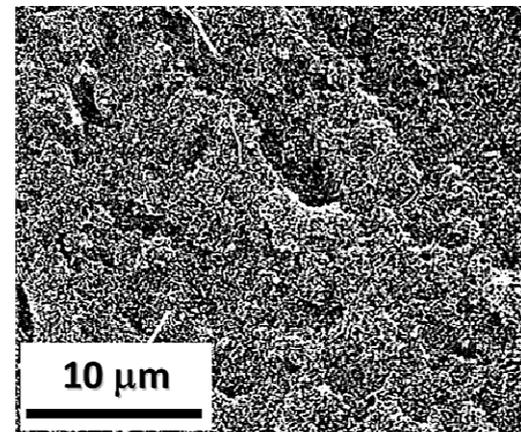
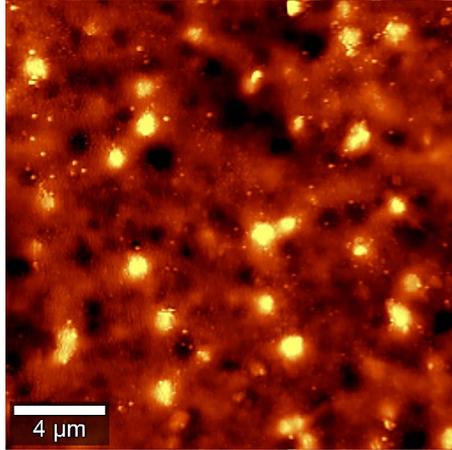
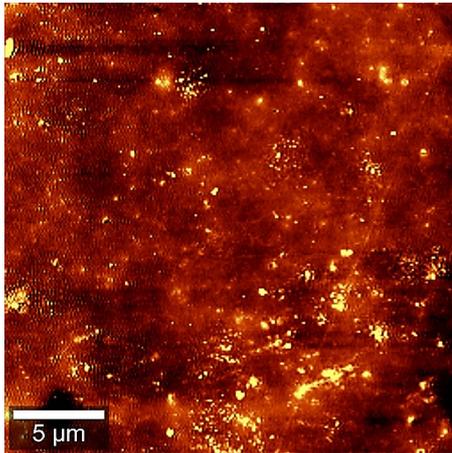


Figura 3

a)



b)



c)

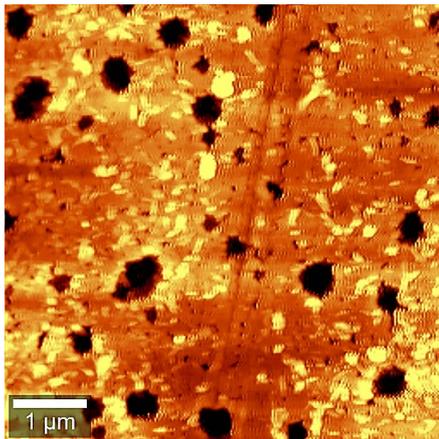
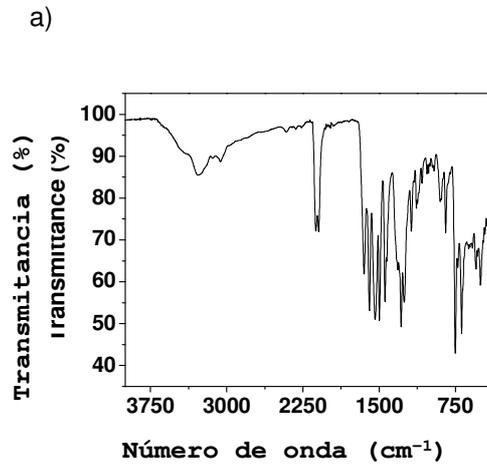
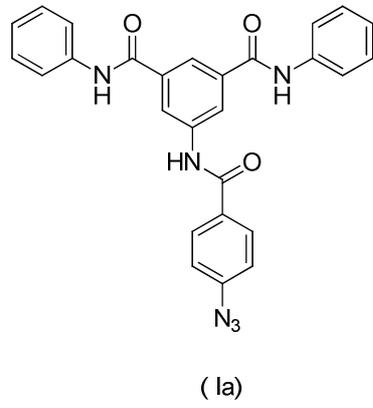
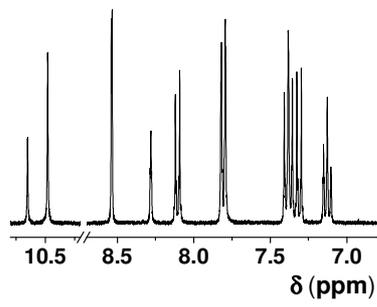


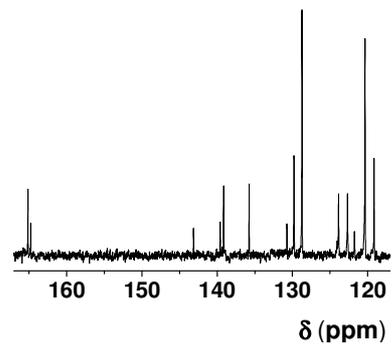
Figura 4



b)



c)





OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 202030044

②② Fecha de presentación de la solicitud: 22.01.2020

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	MONTICELLI, O. et al. Synthesis, characterisation and properties of aramid copolymers prepared from AB and AB2 monomers. E-POLYMERS, 2003, Vol. 155, Páginas 1-18, <DOI: 10.1515/epoly.2003.3.1.708>. Ver parte experimental, figura 1.	11
Y		12-16
Y	US 2004022981 A1 (HU XIAODONG et al.) 05/02/2004, Reivindicaciones 1, 14 y 17.	12-16
X	PASCUAL BLANCA S et al. Microcellular foamed aromatic polyamides (aramids). Structure, thermal and mechanical properties. EUROPEAN POLYMER JOURNAL PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB. , 30/11/0002, Vol. 110, Páginas 9 - 13, ISSN 0014-3057, <DOI: doi:10.1016/j.eurpolymj.2018.11.007>. Ver resumen; apartado 3.	17-22
X	PASCUAL, B. S. Porous aromatic polyamides the easy and green way. EUROPEAN POLYMER JOURNAL, 2019, Vol. 116, Páginas 91-98 [en línea][recuperado el 30/03/2019]. , <DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2019.03.058>. Resumen; apartados 1-3.	17-22
A	EP 3267519 A1 (UBE INDUSTRIES) 10/01/2018, Reivindicaciones 1, 6 y 10.	1-22

#### 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  
11.05.2020

Examinador  
N. Martín Laso

Página  
1/2

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C07C233/64** (2006.01)

**C07C245/06** (2006.01)

**C08L77/10** (2006.01)

**C08J5/18** (2006.01)

**C08K3/04** (2006.01)

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

C07C, C08L, C08J, 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, TXTE, NPL, XPESP, BIOSIS, MEDLINE, REGISTRY, CAPLUS