



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 268 935**

② Número de solicitud: 200402202

⑤ Int. Cl.:
C09K 19/24 (2006.01)
C09K 19/26 (2006.01)
C08L 25/06 (2006.01)
C08L 25/12 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **15.09.2004**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2007**

Fecha de la concesión: **19.10.2007**

⑭ Fecha de anuncio de la concesión: **16.12.2007**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

⑰ Titular/es: **Universidad Politécnica de Cartagena**
Ed. "La Milagrosa"
Plaza Cronista Isidoro Valverde, s/n
30202 Cartagena, Murcia, ES

⑱ Inventor/es: **Bermúdez Olivares, María Dolores;**
Carrión Vilches, Francisco José;
Cervantes Martínez, Juan José y
Martínez Nicolás, Ginés

⑲ Agente: **Temño Ceniceros, Ignacio**

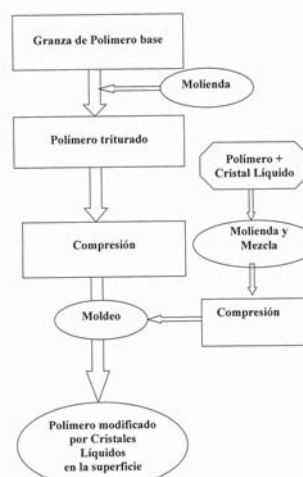
⑳ Título: **Procedimiento de fabricación, preparación y composición de nuevas dispersiones polímero cristal líquido con propiedades mejoradas.**

㉑ Resumen:

Procedimiento de fabricación, preparación y composición de nuevas dispersiones polímero cristal líquido con propiedades mejoradas.

Esta invención presenta la composición y fabricación de distintas mezclas poliméricas termoplásticas con cristales líquidos termotrópicos dispersados en la superficie, y cuya finalidad es por una parte, la mejora sustancial de la resistencia a la fricción y al desgaste por deslizamiento contra aleaciones metálicas y por otra, la mejora de los procesos de moldeo de estas piezas.

FIG. 1



ES 2 268 935 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación, preparación y composición de nuevas dispersiones polímero cristal líquido con propiedades mejoradas.

5

La presente invención se refiere al campo de la técnica de los materiales poliméricos. En particular la invención hace referencia a la preparación de nuevos materiales poliméricos modificados con mayor resistencia al desgaste para alargar la vida útil de estos.

10 **Estado de la técnica anterior**

En todo sistema mecánico existen componentes en movimiento que puede ser giratorio, oscilante o por deslizamiento. En todos los casos, el desplazamiento de los componentes da lugar a interacciones entre las superficies en contacto que producen fricción, desgaste y corrosión, fenómenos que llevan a la pérdida de energía, la degradación de los materiales y, eventualmente, al fallo del sistema.

15

Muchos de los sistemas convencionales se basan en el contacto metal-metal. Sin embargo, es cada vez mayor el uso de contactos polímero-metal y metal-material compuesto en aplicaciones que abarcan campos tan dispares como los de las industrias textil, agrícola, alimentaria, automovilística, naval o aeroespacial.

20

Uno de los motivos del creciente uso del contacto polímero-metal es la capacidad autolubrificante de algunos polímeros que puede evitar la necesidad de añadir lubricantes externos.

25

A partir de algunos estudios iniciales [p.e. B.J. Briscoe y cols. Nature, 282(1979)206] son cada vez más numerosos los trabajos sobre propiedades tribológicas de polímeros y polímeros reforzados.

El interés económico de los nuevos materiales poliméricos se basa en su capacidad para sustituir a los materiales metálicos en un número cada vez mayor de aplicaciones.

30

Sin embargo, una dificultad importante es la menor resistencia de la superficie de los polímeros frente al rayado y al desgaste con respecto a la de los materiales convencionales.

Dado que el empleo de lubricantes externos puede degradar el polímero y resultar perjudicial, entre las distintas estrategias posibles para incrementar la resistencia superficial de los polímeros, destacan la adición de lubricantes o la preparación de materiales compuestos.

35

Son conocidos los polímeros modificados por adición de lubricantes sólidos del tipo de grafito, sulfuro de molibdeno o teflón. Sin embargo, estos aditivos sólidos no son siempre aplicables y, aunque pueden reducir la fricción, también pueden incrementar el desgaste.

40

En cuanto al uso de materiales compuestos, la incorporación de fibras, por ejemplo de carbono, reduce la resistencia al desgaste del polímero base.

La relación de combinaciones de polímeros y cristales líquidos que han aparecido en la literatura científica es muy extensa, debido a las aplicaciones de estos materiales por sus propiedades electroópticas.

45

Una reciente revisión [M. Mucha, "Polymer as an important component of blends and composites with liquid crystals", Prog. Polym. 28(2003)837-873] recoge la preparación, propiedades y aplicaciones de los distintos tipos de mezclas y dispersiones descritas hasta el momento, presentando una relación de 302 referencias entre libros y artículos científicos, tesis doctorales y patentes.

50

En S. Takada y col., [Toraiborojisuto, 46(2001)805-813] se describe la utilización de una película de poliestireno impregnada con el cristal líquido 4,4'-dihexilazobenceno. En este caso se trata de una película modificada por una distribución homogénea del aditivo y sólo se estudia su comportamiento frente a la fricción, pero no frente al desgaste.

55

Son muy numerosas las patentes que utilizan mezclas de cristales líquidos en polímeros.

En JP4158352-A se citan entre otros polímeros base, el poliestireno y la poliamida, y se utilizan cristales líquidos hemáticos (no especificados), y se emplean azoderivados, pero en este caso sólo como colorantes. Finalmente se realiza una mezcla mecánica o por ultrasonidos, previamente a la obtención de películas finas para dispositivos ópticos.

60

En JP2003065150A se describe el uso de la dispersión de un cristal líquido termotrópico en una resina para mejorar la resistencia a la fricción y al desgaste. Sin embargo, no existe ninguna coincidencia ni en los materiales utilizados ni en los procesos de obtención, con respecto a los descritos en la presente invención.

65

De modo que existe la necesidad de proporcionar dispersiones polímero-cristal líquido alternativas que presenten adecuadas características de resistencia mecánica al desgaste del material.

Explicación de la invención

Así, la presente invención proporciona nuevas combinaciones de polímeros termoplásticos con cristales líquidos termotrópicos dispersados en la capa superficial del polímero, las cuales presentan adecuadas características de resistencia mecánica al desgaste del material. Las composiciones de la presente invención son adecuadas para su utilización en la fabricación de piezas y componentes que actúen bajo condiciones de deslizamiento y, en particular, en contacto con aleaciones metálicas, las cuales presentan mayor resistencia al desgaste para alargar la vida útil de estos componentes.

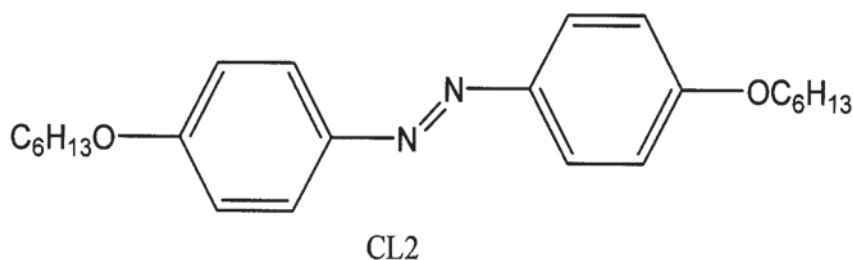
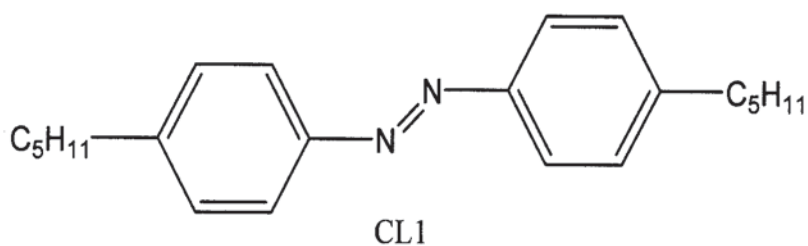
El empleo de los cristales líquidos en lubricación es conocido, sin embargo nunca se había explotado su capacidad lubricante para mejorar de manera significativa la resistencia al desgaste de los polímeros. Este objetivo tiene un alcance tecnológico fundamental, ya que los polímeros son materiales particularmente difíciles de lubricar debido a sus interacciones con los lubricantes convencionales.

De modo que, de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, ésta proporciona nuevas composiciones de cristales líquidos termotrópicos dispersados en matrices poliméricas termoplásticas, las cuales son adecuadas para ser utilizadas en la fabricación de componentes que están en contacto con aleaciones metálicas y en movimiento.

En la preparación de las composiciones de acuerdo con la presente invención, los polímeros termoplásticos empleados en las matrices, se seleccionan entre estireno-acrilonitrilo (SAN), y poliestireno (PS).

Mientras que los cristales líquidos termotrópicos adecuados según la presente invención se seleccionan entre los azobencenos-4,4'-disustituidos:

4,4'-dipentilazobenceno (CL1) y 4,4'-dihexiloxiazobenceno (CL2), y mezcla de ellos. Las estructuras químicas de estos azobencenos-4,4'-disustituidos se representan a continuación:



Los azobencenos-4,4'-disustituidos anteriores han sido descritos previamente en J. Organometal. Chem. 480 (1994) 103-109, J. Supercrit. Fluids, 11(1996) 73-80, Wear 212(1997) 188-194.

Así, de acuerdo con la presente invención, las combinaciones de polímeros con cristales líquidos termotrópicos dispersados en la capa superficial del polímero, están compuestas por uno de los polímeros anteriormente citados (estireno-acrilonitrilo (SAN) y poliestireno (PS)) y al menos uno de los cristales líquidos termotrópicos anteriores (4,4'-dipentilazobenceno (CL1) y 4,4'-dihexiloxiazobenceno (CL2)) dispersados en la superficie del polímero en un 10% en peso, con una proporción total de cristal líquido en el polímero menor del 3%.

De acuerdo con una realización preferida, las combinaciones de polímeros con cristales líquidos termotrópicos dispersados en la capa superficial del polímero se preparan con una mezcla al 50% de los cristales líquidos CL1 y CL2.

Dado que la distribución y dispersión del cristal líquido termotrópico en la matriz polimérica termoplástica es fundamental, es también objeto de esta invención el procedimiento de preparación de las composiciones. Así, un segundo aspecto de la presente invención se refiere al procedimiento de preparación de las composiciones de cristales líquidos termotrópicos dispersados en matrices poliméricas termoplásticas.

ES 2 268 935 B1

De acuerdo con una realización preferida, el procedimiento de preparación de las combinaciones de polímeros con cristales líquidos termotrópicos dispersados en la capa superficial del polímero, permite obtener una concentración de cristal líquido en la capa superficial del 10% en peso, siendo la proporción de cristal líquido en el conjunto del material inferior al 3% en peso.

Dado que el resultado del procedimiento de preparación es la obtención del polímero modificado en su superficie con la presencia de cristales líquidos dispersados en ésta, al no tratarse de un recubrimiento, no existen discontinuidades ni defectos entre la región modificada por los aditivos y el resto del polímero, sino que se trata de materiales homogéneos con un gradiente de composición.

Como resultado de la dispersión de los cristales líquidos termotrópicos en la superficie del polímero en las proporciones adecuadas, de acuerdo con lo descrito en la presente invención, se obtienen resultados sorprendentes e inesperados tanto en la eficacia lubricante de los aditivos como en la mejora de las propiedades tribológicas con respecto a los polímeros puros.

Así, el grado de desgaste de los nuevos materiales a temperatura ambiente deslizando contra el acero (ensayos normalizados según la norma ASTM G99) es despreciable, mientras que a 50°C, la presencia de la mezcla de cristales líquidos en la capa superficial reduce en más del 30% el coeficiente de fricción y en más del 95% el volumen de desgaste con respecto a los polímeros puros.

El excelente comportamiento lubricante de la mezcla de cristales líquidos es superior al encontrado hasta ahora en mezclas homogéneas con el cristal líquido 4,4'-dibutilazobenceno y al de otros aditivos comúnmente utilizados como lubricantes de polímeros, como el disulfuro de molibdeno.

Por otra parte, en ensayos de multirayados sucesivos, estas nuevas dispersiones producen una mejora sustancial en las propiedades mecánicas del polímero base. Así, en el caso de un material frágil como el poliestireno, la presencia de los aditivos da lugar a un endurecimiento por deformación a partir de un cierto número de rayados que no tiene lugar en el material de partida.

Otra ventaja adicional de los nuevos materiales es el hecho de que los cristales líquidos empleados se puedan extraer de la matriz polimérica utilizando CO₂ supercrítico y recuperando el polímero base (según el método descrito en M.D. Bermúdez y cols. "Supercritical carbon dioxide extraction of a liquid crystalline additive from polystyrene matrices". J. Supercritical Fluids, 23(2002)59-63, para otros tipos de dispersiones). De esta forma, todo el proceso de fabricación desde la molienda y posterior moldeo hasta el reciclaje final se realiza de forma limpia, en ausencia de disolventes contaminantes.

De acuerdo con el procedimiento de preparación de las combinaciones de polímeros con cristales líquidos termotrópicos dispersados en la capa superficial del polímero, éstas se obtienen en 4 etapas:

- i) molienda y compresión del polímero puro;
- ii) molienda y mezcla del polímero con el cristal líquido;
- iii) compresión de la mezcla polímero-cristal líquido resultante de la etapa ii);
- iv) moldeo por compresión de los compactos resultantes de las etapas i) y iii).

En la etapa i) la granza de los polímeros base se muele produciendo una distribución del tamaño de partícula que se muestra en la Tabla 1 a continuación:

TABLA 1

Relación tamaño de partícula - % en peso

Tamaño (mm)	0.053-0.104	0.104-0.200	0.2-0.495	0.495-0.991	>0.991-granza
% en peso	9.40	10.22	15.94	30.2	32.02

La Tabla 1 hace referencia al % en peso de partículas de polímero para cada tamaño medio de partículas obtenido en el proceso de molienda.

El proceso de compresión y compactación del polímero puro de la etapa i) se lleva a cabo a temperatura ambiente.

Por otro lado, se lleva a cabo la mezcla y molienda de una mezcla de polímeros y cristales líquidos en las proporciones adecuadas. Posteriormente, se compactan en las mismas condiciones que los polímeros puros.

ES 2 268 935 B1

Una vez obtenidos los dos compactos (polímero puro y polímero + cristal líquido), se lleva a cabo el proceso de moldeo. En esta etapa, las probetas modificadas en la superficie se preparan mediante moldeo por compresión, tras las etapas de molienda y compactación. El compacto que contiene la mezcla de polímero + cristales líquidos se sitúa sobre la superficie del polímero base previamente compactado, procediendo al moldeo por compresión del conjunto obteniéndose así probetas que contiene los aditivos en una de sus caras.

La característica principal de las nuevas dispersiones es su facilidad de procesado y la mejora de las propiedades del polímero base.

En el caso de los procesos de moldeo por compresión, el aditivo cristal líquido se distribuye en la matriz en cavidades esféricas de tamaño micrométrico. Cuando, por efecto de la presión, se libera el cristal líquido de bajo peso molecular, se alinea sobre la superficie metálica en deslizamiento, reduciendo así la fricción y el desgaste.

El moldeo por compresión en dos etapas permite concentrar el cristal líquido en la superficie. Son precisamente estas capas superficiales las que deben soportar la fricción y el desgaste, de ahí la mejora en la resistencia del material frente al polímero puro.

El proceso de moldeo por compresión es barato y limpio ya que evita el uso de disolventes, que es el método empleado hasta ahora en la preparación de mezclas de polímeros con cristales líquidos clásicos.

El proceso de moldeo en dos etapas permite concentrar la mezcla lubricante de cristales líquidos en la superficie, sin modificar el resto del material.

Una de las ventajas del procedimiento de compactación en frío y moldeo en dos etapas es la posibilidad de controlar la proporción de aditivos y el espesor de la capa superficial que los contiene.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos.

Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

En la figura 1 se ilustran las etapas de preparación de las composiciones de las mezclas poliméricas con cristales líquidos termotrópicos.

Exposición detallada de un modo de realización

Ejemplo 1

Preparación de una combinación de polímero con una mezcla de cristales líquidos 50:50 CL1:CL2

La grana de los polímeros base PS y SAN se molieron en un molino enfriando con nieve carbónica, con el fin de evitar el calentamiento y fusión del polímero en el proceso de molienda, aumentando la fragilidad al disminuir la temperatura por debajo de las relajaciones viscoelásticas. Por otro lado también se impide que el molino se caliente por encima de la temperatura máxima de funcionamiento.

El polímero puro se comprimió y compactó a temperatura ambiente. Para las matrices de PS y SAN se tomaron aproximadamente unos 3 gramos de la mezcla triturada, y se situaron en la empastilladora aplicando una presión de 22 MPa.

Los polímeros (1 gramo aprox.) con un contenido del 10% en peso de la mezcla (50:50) de cristales líquidos se compactaron en las mismas condiciones que los polímeros puros, a temperatura ambiente bajo una presión de 22 MPa.

Las probetas modificadas en la superficie se prepararon mediante moldeo por compresión, tras las etapas de molienda y compactación.

El compacto que contenía la mezcla de cristales líquidos se situó sobre la superficie del polímero base previamente compactado, procediendo al moldeo por compresión del conjunto a 22 MPa durante 20 minutos y a una temperatura de 160°C. Se obtuvieron así probetas de unos 4 mm de espesor con una capa de 1 mm de espesor que contenía los aditivos dispersos en una de sus caras.

65

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición polimérica **caracterizada** porque comprende una matriz de un polímero termoplástico que se selecciona entre estireno-acrilonitrilo y poliestireno, con al menos un cristal líquido termotrópico que se selecciona entre el grupo formado por 4,4'-dipentilazobenceno y 4,4'-dihexiloxiazobenceno, dispersado en la superficie de la matriz polimérica termoplástica en un 10% en peso, con una proporción total de cristal líquido en el polímero menor del 3%.

10 2. La composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende una mezcla 50:50 de los cristales líquidos termotrópicos 4,4'-dipentilazobenceno y 4,4'-dihexiloxiazobenceno.

3. Un procedimiento para la preparación de la composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 2, **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas:

15 i) molienda y compresión del polímero puro;

ii) molienda y mezcla del polímero con el cristal líquido;

20 iii) compresión de la mezcla polímero-cristal líquido resultante de la etapa ii);

iv) moldeo por compresión de los compactos resultantes de las etapas i) y iii).

25 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior 3, **caracterizado** porque los procedimientos de compresión se llevan a cabo a temperatura ambiente.

30

35

40

45

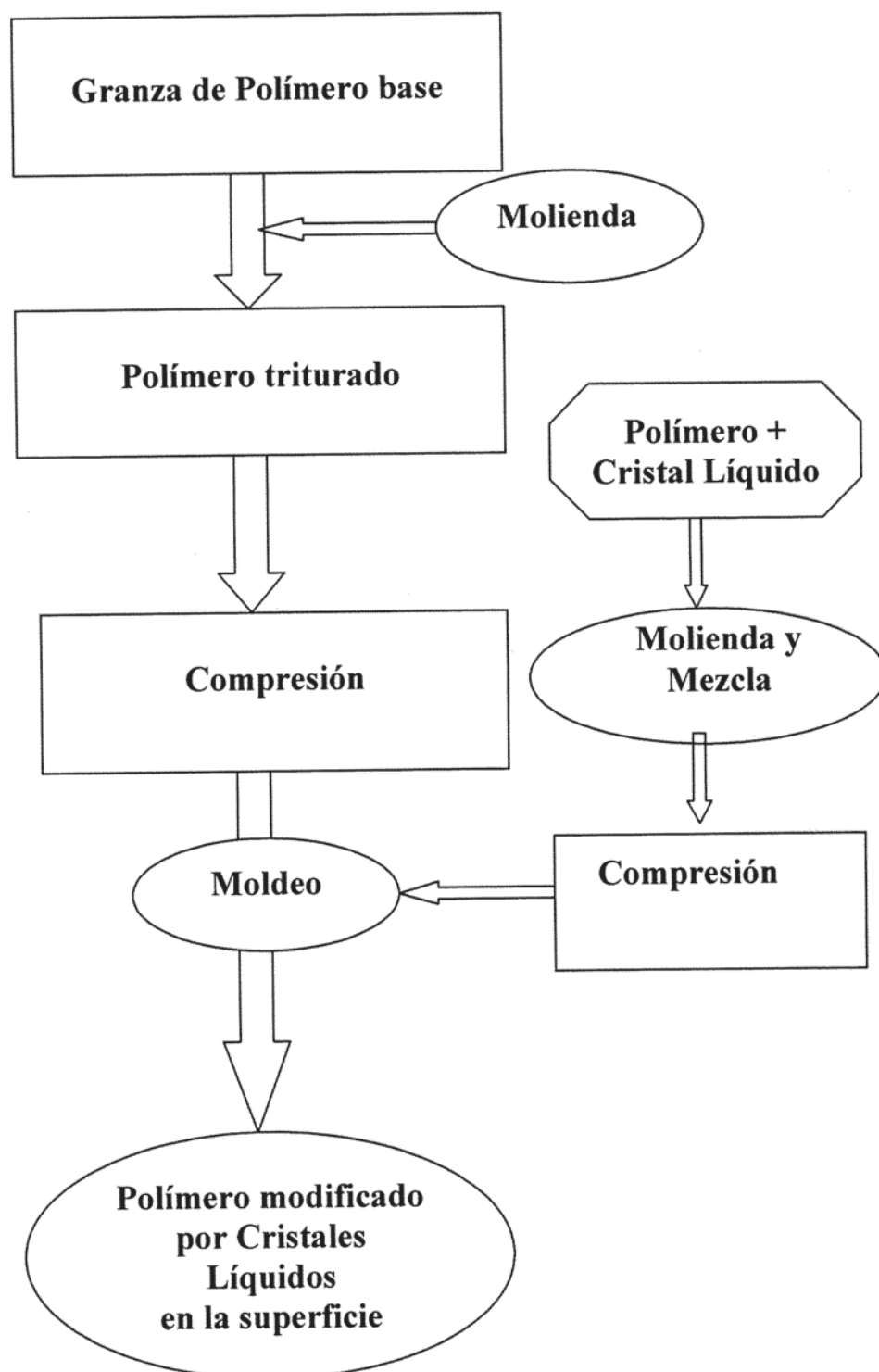
50

55

60

65

FIG. 1





OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 268 935

② Nº de solicitud: 200402202

③ Fecha de presentación de la solicitud: 15.09.2004

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 5155607 A (INOUE ET AL) 13.10.1992, todo el documento.	1-4
A	JP 4158352 A (AGENCY OF IND SCI & TECNOLOGY) 01.06.1992, (resumen) (en línea) (recuperado el 21.02.2007). Recuperado de EPO WPI Database.	1-4
A	JP 2003065150 A (TOYOTA JIDOSHA KK) 05.03.2003, (resumen) (en línea) (recuperado el 21.02.2007). Recuperado de EPO WPI Database.	1-4
A	EP 499387 A2 (BP AMERICA INC) 19.08.1992, todo el documento.	1-4

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

21.02.2007

Examinador

H. Aylagas Cancio

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C09K 19/24 (2006.01)

C09K 19/26 (2006.01)

C08L 25/06 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)