



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21)(22) Заявка: 2014130203, 19.12.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.12.2012

Дата регистрации:
27.02.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
23.12.2011 GB 1122296.5

(43) Дата публикации заявки: 20.02.2016 Бюл. № 5

(45) Опубликовано: 27.02.2017 Бюл. № 6

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 23.07.2014

(86) Заявка РСТ:
US 2012/070472 (19.12.2012)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/141916 (26.09.2013)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

РЕСТУЧЧА Кармело Лука (GB),
ЛЕНЦИ Фиоренцо (IT),
ФРУЛЛОНИ Эмилиано (GB),
ДЖОРДАН Натали Дениз (GB),
ХАРРИМАН Марк Эдвард (GB)

(73) Патентообладатель(и):

САЙТЕК ТЕКНОЛОДЖИ КОРП. (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: EP 2204403 A1, 07.07.2010. US
20060069199 A1, 30.03.2006. US 2008213487
A1, 04.09.2008. WO 2009147415 A1, 10.12.2009.
RU 2057767 C1, 10.04.1996.

(54) **КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПРОВОДЯЩИЕ НАНОПОЛНИТЕЛИ**

(57) **Формула изобретения**

1. Способ получения композиции, содержащей один или более проводящих нанонаполнителей, один или более полиарилэфирсульфоновых термопластичных полимеров (А), один или более предшественников (Р) неотвержденной термореактивной смолы и необязательно один или более отверждающих агентов для указанной смолы, причем указанный способ включает смешивание или диспергирование первой композиции, содержащей один или более проводящих нанонаполнителей и один или более полиарилэфирсульфоновых термопластичных полимеров (А), с или в одном или более предшественниках (Р) неотвержденной термореактивной смолы и необязательно одним или более отверждающих агентах для указанной смолы.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный нанонаполнитель имеет покрытие или оболочку из одной или более макромолекул термопластичного полимера (А).

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что указанная первая композиция содержит указанный проводящий нанонаполнитель (ПНН) в таком количестве, что массовая

доля $w(\text{ПНН})$ составляет от 1 до 20%, причем $w(\text{ПНН})$ рассчитывают как:

$$w(\text{ПНН}) = m(\text{ПНН}) / (m(\text{A}) + m(\text{ПНН})),$$

где $m(\text{ПНН})$ представляет собой массу проводящего нанонаполнителя в указанной первой композиции, а $m(\text{A})$ представляет собой массу термопластичного полимера (А) в указанной первой композиции, и

при этом количество термопластичного полимера (А), объединенного с предшественником смолы, является таким, чтобы массовая доля $w(\text{A})$, рассчитанная как $w(\text{A}) = m(\text{A}) / m$, где $m(\text{A})$ представляет собой массу термопластичного полимера (А), присутствующего в отвержденной композиции термореактивной смолы, имеющей массу m , составляла от 0,5 до 40%.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанная первая композиция представляет собой микронизированную мелкодисперсную форму и указанная микронизированная мелкодисперсная форма имеет средний размер частиц в диапазоне от 10 до 150 мкм.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный полиарилэфирсульфоновый термопластичный полимер (А) содержит повторяющиеся звенья, соединенные простыми эфирными связями, и необязательно дополнительно содержит повторяющиеся звенья, соединенные простыми тиоэфирными связями, причем указанные звенья выбраны из:



и необязательно из:



где:

Ar представляет собой фенилен;

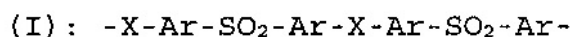
n = от 1 до 2 и может быть дробным;

a = от 1 до 3 и может быть дробным, и если a превышает 1, указанные фениленовые группы связаны линейно посредством простой химической связи или двухвалентной группы, отличной от $-\text{SO}_2-$, предпочтительно указанная двухвалентная группа

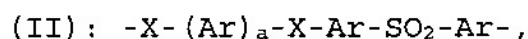
представляет собой группу $-\text{C}(\text{R}^9)_2-$, где каждый R^9 может быть одинаковым или разным и выбран из H и C_{1-8} алкила, в частности метила, или совместно представляют конденсированную структуру при условии, что повторяющееся звено $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$ всегда присутствует в указанном полиарилэфирсульфоне в таком количестве, что в среднем по меньшей мере два из указанных звеньев $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$ присутствуют последовательно в каждой полимерной цепи,

и при этом указанный полиарилэфирсульфон содержит одну или более реакционноспособных боковых и/или концевых групп.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что повторяющиеся звенья в указанных полиарилэфирсульфонах представляют собой:



и



где:

X представляет собой O или S и может отличаться от звена к звену, и предпочтительно представляет O; и

отношение звеньев I:II предпочтительно находится в диапазоне от 10:90 до 80:20.

7. Способ по п.5, отличающийся тем, что указанные реакционноспособные боковые и/или концевые группы выбраны из групп, обеспечивающих активный водород, выбранных из OH, NH_2 , NHR^b и $-\text{SH}$, где R^b представляет собой углеводородную группу,

содержащую до восьми атомов углерода, и предпочтительно выбранных из ОН и NH₂.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный нанонаполнитель на основе углерода выбран из углеродных нанотрубок и предпочтительно выбран из многостенных углеродных нанотрубок.

9. Способ по п.1, включающий смешивание или диспергирование указанной первой композиции с или во второй композиции, содержащей один или более предшественников (Р) неотвержденной термореактивной смолы и дополнительно содержащей один или более полиарилэфирсульфонов и один или более проводящих нанонаполнителей, и необязательно один или более отверждающих агентов для указанной смолы, причем указанный полиарилэфирсульфон (полиарилэфирсульфоны) в указанной второй композиции может быть одинаковым или отличаться от полиарилэфирсульфона (полиарилэфирсульфонов) в первой композиции и указанный проводящий нанонаполнитель (нанонаполнители) во второй композиции может быть одинаковым или отличаться от проводящего нанонаполнителя (нанонаполнителей) в первой композиции.

10. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что указанный проводящий нанонаполнитель (нанонаполнители), диспергированный в указанном термопластичном полимере или имеющий покрытие или оболочку из указанного термопластичного полимера (полимеров), растворен в указанном составе предшественника термореактивной смолы.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что присутствует один или более отверждающих агентов, причем указанный отверждающий агент (агенты) добавляют после смешивания указанного одного или более предшественников (Р) неотвержденной термореактивной смолы, одного или более полиарилэфирсульфонов и проводящего нанонаполнителя (нанонаполнителей).

12. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию отверждения композиции.

13. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что по меньшей мере часть указанного проводящего нанонаполнителя (нанонаполнителей) диспергирована в указанном термопластичном полимере(ах) (А) или имеет покрытие или оболочку из указанного термопластичного полимера (полимеров) (А) перед смешиванием или приведением в контакт с указанным предшественником (предшественниками) (Р) термореактивной смолы.

14. Способ по п.1, включающий полимеризацию указанного термопластичного полимера (полимеров) (А), где указанный проводящий нанонаполнитель присутствует во время синтеза указанного термопластичного полимера; и где смесь находится в контакте, необязательно в присутствии катализатора, с нанонаполнителем перед иницированием указанной реакции полимеризации или во время реакции полимеризации; и где указанный способ включает стадии (i) получения суспензии указанного проводящего нанонаполнителя (нанонаполнителей) в инертном растворителе и (ii) получения реакционной смеси из суспензии нанонаполнителя и необязательно катализатора путем добавления мономерных реагентов и проведения реакции полимеризации.

15. Способ по п.1 или 2, включающий смешивание указанного нанонаполнителя и расплавленного термопластичного полимера (А) в одно- или двухшнековом экструдере с использованием профилей смешивания с высоким усилием сдвига и хаотического смешивания с получением первой композиции, содержащей по меньшей мере часть указанного проводящего нанонаполнителя (нанонаполнителей), диспергированного в указанном термопластичном полимере (полимерах) (А) или имеющего покрытие или оболочку из указанного термопластичного полимера (полимеров) (А).

16. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанная первая композиция находится

в виде гранулированного продукта, микронизированного мелкодисперсного продукта, непрерывного или рубленого волокна, волокнистого материала или тканой и нетканой материи.

17. Способ по п.1, включающий стадию микронизации указанной первой композиции, так чтобы указанная первая композиция находилась в микронизированной мелкодисперсной форме перед смешиванием или приведением в контакт с указанным предшественником (предшественниками) (Р) термореактивной смолы.

18. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный предшественник (предшественники) смолы выбран из моно- или полиглицидильных производных одной или более из группы соединений, состоящей из ароматических диаминов, ароматических монопервичных аминов, аминоксенолов, многоатомных фенолов, многоатомных спиртов, поликарбоновых кислот или смеси указанных соединений, и где предшественник (предшественники) эпоксидной смолы выбран из:

(i) глицидиловых простых эфиров бисфенола А, бисфенола F, дигидроксидифенилсульфона, дигидроксидифенила и дигидроксидифенила;

(ii) эпоксидных смол на основе новолаков; и

(iii) содержащих глицидильную функциональную группу продуктов реакции мета- или пара-аминофенола, мета- или пара-фенилендиамина, 2,4-, 2,6- или 3,4-толуолдиамина, 3,3'- или 4,4'-диаминодифенилметана,

в частности при этом предшественник эпоксидной смолы содержит по меньшей мере две эпоксидные группы на молекулу.

19. Композиция, используемая для пропитки волокон, которые применяют для получения усиленного волокнами композита, содержащая один или более проводящих нанонаполнителей, один или более полиарилэфирсульфоновых термопластичных полимеров (А), и один или более предшественников (Р) неотвержденной термореактивной смолы, и один или более отверждающих агентов для указанной смолы, причем указанный нанонаполнитель имеет покрытие или оболочку из одной или более макромолекул указанного термопластичного полимера (А).

20. Композиция по п.19, отличающаяся тем, что указанный полиарилэфирсульфоновый термопластичный полимер (А) содержит повторяющиеся звенья, соединенные простыми эфирными связями, и необязательно дополнительно содержит повторяющиеся звенья, соединенные простыми тиоэфирными связями, причем указанные звенья выбраны из:

- $[\text{ArSO}_2\text{Ar}]_n$ -

и необязательно из:

- $[\text{Ar}]_a$ -,

где:

Ar представляет собой фенилен;

n = от 1 до 2 и может быть дробным;

a = от 1 до 3 и может быть дробным, и если a превышает 1, указанные фениленовые группы связаны линейно посредством простой химической связи или двухвалентной группы, отличной от $-\text{SO}_2-$, предпочтительно указанная двухвалентная группа

представляет собой группу $-\text{C}(\text{R}^9)_2-$, где каждый R^9 может быть одинаковым или разным и выбран из H и C_{1-8} алкила, в частности метила, или совместно представляют конденсированную структуру,

при условии, что повторяющееся звено $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$ всегда присутствует в полиарилэфирсульфоне в таком количестве, что в среднем по меньшей мере два из указанных звеньев $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$ присутствуют последовательно в каждой полимерной

RU 2611512 C2

RU 2611512 C2