



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 343 997**

② Número de solicitud: 200900107

⑤ Int. Cl.:

**C09D 163/00** (2006.01) **C08G 59/18** (2006.01)

**C08K 7/02** (2006.01) **C08K 3/04** (2006.01)

**C08L 63/00** (2006.01) **B29C 37/00** (2006.01)

**B29C 70/02** (2006.01) **C08J 5/04** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **14.01.2009**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **13.08.2010**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**13.08.2010**

⑦ Solicitante/s: **M Y D MOLDEO Y DISEÑO, S.L.**  
**c/ Bronce, 17**  
**Polígono Industrial Aymair**  
**28330 San Martín de la Vega, Madrid, ES**

⑦ Inventor/es: **Blas González, Francisco M.;**  
**Oteo Mazo, José Luis y**  
**Bajo González, Germán**

⑦ Agente: **Rodríguez Álvarez, Francisco José**

⑤ Título: **Gel-coat de resina epoxi con nanofibras de carbono y proceso de preparación del mismo.**

⑤ Resumen:

Gel-coat de resina epoxi con nanofibras de carbono y proceso de preparación del mismo, que tiene una conductividad eléctrica superficial mínima de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  y baja viscosidad (400 mPa\*s) comprendiendo:

Resina de epoxi; agente endurecedor, nanofibras de carbono entre 1 y 10%; y gel de sílice.

El proceso consiste en:

- Mezclar la resina en un 92%, las nanofibras de carbono en un 5% y el gel de sílice en un 3%, en un vaso de precipitado graduado de 5 litros.

- Homogeneizar una hora, con agitación mecánica de pocas revoluciones (entre 10 y 100 r.p.m.), pudiendo introducir un aditivo desaireante.

- Incorporar el endurecedor en un 40% en peso respecto a la resina.

- Postcurado durante cuatro horas a 60°C, dos horas a 80°C y enfriamiento progresivo de 10°C/hora.

ES 2 343 997 A1

## DESCRIPCIÓN

Gel-coat de resina epoxi con nanofibras de carbono y proceso de preparación del mismo.

### 5 Objeto de la invención

La invención, tal como expresa el enunciado de la presente memoria descriptiva, se refiere a un gel-coat de resina epoxi con nanofibras de carbono y al proceso de preparación del mismo, aportando al estado de la técnica, notables ventajas y características de novedad que se consignarán en detalle más adelante.

10

En particular, el objeto de la invención se centra en un gel-coat epoxi que contiene nanofibras de carbono y a su proceso de preparación, el cual, está especialmente destinado para aplicaciones industriales que requieran ser susceptibles al paso de corriente eléctrica.

15

### Campo de aplicación de la invención

El campo de aplicación de la presente invención se encuadra dentro del sector técnico de los polímeros y gel-coats como parte integrante de materiales compuestos o para su fabricación, ya sea como productos acabados o incorporados en moldes de inyección para su procesado.

20

### Antecedentes de la invención

25 Como es sabido, los gel-coat son resinas termoestables modificadas física y/o químicamente para proteger y decorar la “cara vista” del material a obtener.

El solicitante no conoce en el estado de la técnica actual antecedentes de la presente invención.

30 La conciencia por preservar el medio ambiente, tanto a nivel particular como industrial, se extrapola al mundo de los materiales compuestos con la búsqueda y desarrollo de materiales y procesos menos contaminantes que los actuales.

35 Es por ello por lo que una de las tendencias es el uso de resinas tipo epoxi, caracterizadas por sus excelentes propiedades mecánicas y una baja emisión de volátiles durante su procesado.

Si, además, éste se lleva a cabo mediante técnicas de inyección de moldes cerrados, la ventaja es aún mayor, ya que requiere un posterior acabado.

40 El gel-coat en su composición típica consta de:

- Resina, (poliéster, epoxi, vinil-éster, fenólica, etc.) en porcentajes comprendidos entre el 30 y el 60% en peso.

45 - Pigmentos, (opcional) para conferir el color final al gel-coat y cuya concentración puede variar entre el 10 y el 15% en peso.

- Aditivos, que le proporcionen alguna característica especial, como pueden ser agentes dispersadores, desaireantes, estabilizadores de la luz ultravioleta o agentes espesantes; todos ellos sin limitación alguna.

50 - Diluyentes, con el fin de disminuir la viscosidad del gel-coat. Su concentración oscilará entre el 10 y el 50% en peso.

- Iniciadores (en algunos casos), capaces de iniciar la polimerización del gel-coat mediante radicales libres.

55

Sin embargo, centrándonos en el conformado de composites mediante inyección (MTR (moldeo por transferencia de resinas), MTR light, etc.), la problemática surge de nuevo a la hora de obtener moldes económicamente asequibles e inalterables, ya que es común la aparición de poros, pérdida de brillo o agrietamientos, con el paso del tiempo.

60 Es pues, objeto de la presente invención, aportar al estado de la técnica un gel-coat que, además de cumplir con la legislación medioambiental en emisión de volátiles, y debido a su naturaleza de conductor eléctrico, posibilite su aplicación en la fabricación de moldes por deposición de baños metálicos cromo-níquel de elevada resistencia al desgaste, moldes calefactados por su elevada resistencia térmica y otras diversas aplicaciones, como pintados electrostáticos e inserción de circuitos eléctricos, debiendo señalarse que, por parte del solicitante, se desconoce  
65 la existencia de ninguna otra invención que presente unas características técnicas, estructurales y de configuración semejantes.

**Explicación de la invención**

Así, el gel-coat y proceso de preparación que la presente invención propone se configura como una novedad dentro de su campo, ya que, a tenor de su aplicación, se alcanzan satisfactoriamente los objetivos anteriormente señalados como idóneos, estando los detalles caracterizadores adecuadamente recogidos en las reivindicaciones finales que acompañan a la presente memoria descriptiva.

Por tanto, este proceso requiere la utilización de materiales de recubrimiento superficial de acabado, protección o decoración conocido como gel-coat.

De forma concreta, el gel-coat de resina epoxi con nanofibras de carbono que la invención preconiza es el siguiente:

En primer lugar, en la elaboración del gel-conductor se utilizan los siguientes materiales:

- Resina de epoxi, tipo EPOLAN 2035 ó EPOLAN 2050.
- Agente de entrecruzamiento o endurecedor, tipo EPOLAN 2025.
- Nanofibras de carbono en una proporción de entre 1 y 10%, siendo de cualquier tipo disponible en el mercado.
- Y gel de sílice, tipo AERO SIL.

En cuanto al procedimiento a seguir para la preparación del gel-coat, se siguen los siguientes pasos:

- En un vaso de precipitado graduado de 5 litros, se mezclan la resina epoxi en un 92%, las nanofibras de carbono en un 5% y el gel de sílice en un 3%.

- Los tres componentes se homogenizan durante una hora con una pala de mezclado de geometría espiral acoplada a una batidora o con una máquina de rodillos de pocas revoluciones (entre 10 y 100 r.p.m.), hasta conseguir una buena dispersión. En caso de generarse un elevado número de burbujas, se puede introducir un aditivo desaireante para su eliminación.

- Tras el período de agitación, se incorpora el endurecedor EPOLAN 2025 en un porcentaje equivalente al 40% en peso con respecto al contenido de resina, agitando nuevamente para su homogeneización.

Cabe señalar que el tiempo de procesado durante el cual la viscosidad inicial del gel-coat (~400 mPa\*s) se mantiene inalterada, es próximo a dos horas a temperatura ambiente y humedad relativa comprendida entre el 60 y el 70%.

Por otra parte, el tiempo necesario para alcanzar la ausencia de pegajosidad es próximo a cuatro horas desde la adición del endurecedor.

- Finalmente, el postcurado al que se le somete al gel-coat endurecido es de cuatro horas a 60°C, seguido de dos horas a 80°C y a un enfriamiento progresivo de 10°C/hora.

Seguidamente, y para medir la conductividad eléctrica, ya que, como se ha señalado, el gel-coat propuesto está destinado especialmente para aplicaciones industriales que requieran ser susceptibles al paso de corriente eléctrica, se sigue el siguiente método:

Las medidas eléctricas se han llevado a cabo superficialmente, utilizando una placa soporte rectangular de gel-coat de dos milímetros de espesor. Sobre la superficie de la misma se van pintando con un pincel líneas verticales y paralelas con pintura de plata y, a diferentes distancias una de la otra, se conectan los electrodos aplicando una diferencia de potencial, midiéndose la resistencia al paso de corriente eléctrica.

El valor de la conductividad eléctrica será inversamente proporcional a la resistencia y dependerá igualmente de la geometría del material, tal y como muestran las siguientes ecuaciones:

$$E_c(1) : \sigma = 1/\varphi$$

$$E_c(2) : \varphi = \frac{R \cdot a}{t}$$

## ES 2 343 997 A1

Siendo:

$\varphi$ : Resistencia específica ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

5 R: Resistencia ( $\Omega$ )

a: área de la probeta ( $\text{cm}^2$ )

t: Espesor de la probeta (cm)

10  $\sigma$ : Conductividad eléctrica ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

15 Los valores obtenidos de la conductividad y resistencia eléctrica se expresan en la tabla 1, superando en todos ellos el umbral requerido para el pintado electrostático ( $1 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

TABLA 1

*Resistencia y conductividad eléctrica superficial del gel-coat*

20

Medidas superficiales Del gel-coat	Resistencia ( $\Omega$ )	Resistencia específica ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Conductividad ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
Placa 1	$6.9 \cdot 10^3$	$5.4 \cdot 10^3$	$1.8 \cdot 10^{-4}$
Placa 2	$12.7 \cdot 10^3$	$5.4 \cdot 10^3$	$1.9 \cdot 10^{-4}$
Placa 3	$5.3 \cdot 10^3$	$3.2 \cdot 10^3$	$3.1 \cdot 10^{-4}$

25

30

35 El descrito gel-coat de resina epoxi con nanofibras de carbono y su proceso de preparación representan, pues, una innovación de características estructurales y constitutivas desconocidas hasta ahora para tal fin, razones que unidas a su utilidad práctica, la dotan de fundamento suficiente para obtener el privilegio de exclusividad que se solicita.

### 40 Ejemplo

Se describe, a continuación, un ejemplo de obtención de un material compuesto mediante la técnica de moldeo por transferencia de resina a baja presión (o RTM light), de conductividad eléctrica superficial y volumétrica:

45 Tras la fabricación del gel-coat conductor, según el procedimiento descrito anteriormente, se necesita preparar la superficie del molde de inyección aplicando un desmoldeante de tipo semipermanente (como por ejemplo Ferrocote FSR10, de la casa comercial FERRO) para posibilitar el desmoldeo del material, tras su curado.

50 Una vez seca la superficie del molde, aplicamos sobre ella, y mediante rodillo o brocha, el gel-coat con el agente de endurecimiento incorporado, hasta alcanzar un espesor de 1-2 milímetros.

Transcurrido el tiempo suficiente para que el gel-coat gelidifique, pero aún posea pegajosidad al tacto, se cubre toda la superficie del molde con un tejido de fibra de carbono biaxial  $\pm 45^\circ$  y de gramaje  $250 \text{ g/m}^2$ , para evitar el posterior marcado de la fibra de vidrio sobre el gel-coat, al realizar la inyección.

55 Sobre el tejido biaxial, se coloca un refuerzo (tipo ROVICORE) que consta de dos capas de fibra de vidrio y un núcleo de polipropileno cosido a ambas capas, y de gramaje variable, dependiendo del espesor final del compuesto.

60 Una vez concluida la preforma del material final a obtener, inyectamos la resina mediante la técnica RTM light, utilizando una máquina de baja presión, con presiones de entrada y cavidad de vacío de 0,8-0,9 bares y 0,5 bares, respectivamente.

65 La resina empleada para la inyección, puede ser la misma que la descrita para el gel-coat (EPOLAN 2050 ó EPOLAN 2035) o cualquier otra, tipo poliéster o vinil-éster, siempre y cuando se introduzca un aditivo ligante entre resina y gel-coat.

Al cabo de veinte minutos, el material así obtenido se puede desmoldar cómodamente y someter a un post-curado como el detallado anteriormente.

## ES 2 343 997 A1

El material compuesto así obtenido está caracterizado eléctricamente, no sólo superficial, sino volumétricamente, tal como se muestra en la siguiente tabla 2.

TABLA 2

*Resistencia y conductividad eléctrica y volumétrica del composite*

Medidas Volumétricas	Resistencia eléctrica ( $\Omega$ )	Resistencia específica ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Conductividad ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
Probeta 1	$4.5 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^{-4}$
Probeta 2	$6.9 \cdot 10^3$	$8.5 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^{-4}$
Probeta 3	$1.2 \cdot 10^3$	$4.5 \cdot 10^3$	$2.2 \cdot 10^{-4}$
Probeta 4	$1.2 \cdot 10^3$	$3.6 \cdot 10^3$	$2.8 \cdot 10^{-4}$

De la tabla 2 anterior, se concluye que el composite posee una buena conductividad eléctrica tanto volumétrica como superficial.

Se constata, pues, que el gel-coat preconizado posee una conductividad eléctrica superficial mínima de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  y una baja viscosidad ( $400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ) que le hacen idóneo para cualquiera de las siguientes aplicaciones:

- Es apto para el pintado electrostático de piezas acabadas; como retrovisores o diferentes componentes del sector automovilístico.

- Representa la solución ideal para el revestimiento de moldes, tanto abiertos como cerrados, para la fabricación de materiales mediante proceso de inyección, previa deposición de un baño metálico de cromo-níquel.

- Debido a su elevada resistencia mecánica, resulta excelente para su uso en materiales compuestos reforzados con todo tipo de fibras (vidrio, carbono, aramidas, etc.).

- Permite realizar inserciones de circuitos eléctricos, como por ejemplo, la incorporación de LEDs o en señalizaciones viarias.

- Resulta idóneo en la construcción de moldes calefactables, ya que posee una temperatura de distorsión bajo carga muy próxima a los  $200^\circ\text{C}$ .

- Se puede aplicar con pistola, rodillo o brocha, debido a su baja viscosidad ( $400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ , medida a temperatura ambiente y 20 r.p.m.)

Descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, así como la manera de ponerla en práctica, no se considera necesario hacer más extensa su explicación para que cualquier experto en la materia comprenda su alcance y las ventajas que de ella se derivan, haciendo constar que, dentro de su esencialidad, podrá ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, y a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba siempre que no se altere, cambie o modifique su principio fundamental.

# ES 2 343 997 A1

## REIVINDICACIONES

5 1. Gel-coat de resina epoxi con nanofibras de carbono, destinado para aplicaciones industriales que requieran ser susceptibles al paso de corriente eléctrica **caracterizado** por el hecho de contar con una conductividad eléctrica superficial mínima de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  y una baja viscosidad ( $400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ) y por comprender los siguientes materiales:

- Resina de epoxi, tipo EPOLAN 2035 ó EPOLAN 2050.

10 - Agente de entrecruzamiento o endurecedor, tipo EPOLAN 2025.

- Nanofibras de carbono en una proporción de entre 1 y 10%.

15 - Y gel de sílice, tipo AERO SIL.

2. Proceso de preparación de un gel-coat de resina epoxi con nanofibras de carbono, según el de la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de comprender los siguientes pasos:

20 - Mezcla de la resina epoxi en un 92%, las nanofibras de carbono en un 5% y el gel de sílice en un 3%, en un vaso de precipitado graduado de 5 litros.

- Homogeneización de los tres componentes durante una hora, hasta conseguir una buena dispersión. En caso de generarse un elevado número de burbujas, se puede introducir un aditivo desaireante para su eliminación.

25 - Incorporación del endurecedor EPOLAN 2025 en un porcentaje equivalente al 40% en peso con respecto al contenido de resina, agitando nuevamente para su homogeneización.

30 - Postcurado del gel-coat endurecido durante cuatro horas a  $60^\circ\text{C}$ , seguido de dos horas a  $80^\circ\text{C}$  y a un enfriamiento progresivo de  $10^\circ\text{C}/\text{hora}$ .

35 3. Proceso de preparación de un gel-coat de resina epoxi con nanofibras de carbono, según la reivindicación 2, **caracterizado** por el hecho de que la dispersión de las nanofibras de carbono se consigue con agitación mecánica mediante una pala de mezclado de geometría espiral acoplada a una batidora o con una máquina de rodillos de pocas revoluciones (entre 10 y 100 r.p.m.).

40 4. Proceso de preparación de un gel-coat de resina epoxi con nanofibras de carbono, según la reivindicación 2, **caracterizado** por el hecho de que la viscosidad inicial de la mezcla EPOLAN 2035 con el endurecedor se mantiene invariable con la adición de nanofibras y el de sílice, permitiendo su aplicación mediante pistola.



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 343 997

② Nº de solicitud: 200900107

③ Fecha de presentación de la solicitud: 14.01.2009

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2008054034 A1 (KOREA RES INST CHEM TECH.) 08.05.2008, párrafos [9]-[11].	1-4
A	SANDLER, J. et al. "Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties", Polymer, 1999, Volumen 40, páginas 5967-5971. Ver Introducción, Experimental y resumen.	1-4
A	WO 2005056645 A1 (UNIV. DAYTON) 23.06.2005, páginas 1-4; ejemplo 6; figura 2C.	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

30.07.2010

Examinador

M. del Carmen Bautista Sanz

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**C09D 163/00** (2006.01)

**C08G 59/18** (2006.01)

**C08K 7/02** (2006.01)

**C08K 3/04** (2006.01)

**C08L 63/00** (2006.01)

**B29C 37/00** (2006.01)

**B29C 70/02** (2006.01)

**C08J 5/04** (2006.01)

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

C09D, C08G, C08K, C08L , B29C, C08J

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, TXT, NPL, XPESP, HCAPLUS



**OPINIÓN ESCRITA**

Nº de solicitud: 200900107

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.07.2010

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-4	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-4	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión:**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

**1. Documentos considerados:**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2008/054034 A1	08-05-2008
D02	Polymer, Vol. 40, pp 5967-5971.	1999
D03	WO 2005/056645 A1	23-06-2005

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un "gel-coat" de resina epoxi con nanofibras de carbono y su procedimiento de preparación.

El documento D01 divulga la preparación de un material nanocompuesto formado por resina epoxi y nanofibras de carbono que consiste en el mezclado físico de 0,1 a 5 partes de las nanofibras de carbono como material de refuerzo con 100 partes de la resina epoxi seguido de la adición del agente de curado a la mezcla dispersa. A continuación se lleva a cabo el curado en el intervalo de temperatura de 70 a 200°C durante un tiempo de 150 a 210 minutos a una velocidad de calentamiento de 5°C/min (párrafos [9]-[11]).

El documento D02 divulga la preparación de un material compuesto formado por una resina epoxi a la que se incorporan nanotubos de carbono en proporciones entre 0,0225 y 0,15% para adecuar su conductividad eléctrica a determinadas aplicaciones. La preparación del material compuesto se lleva a cabo mediante dispersión de los nanotubos de carbono en etanol de forma previa a su incorporación a la resina epoxi. Después de evaporar el disolvente, se añade el endurecedor y se realiza el curado a 140°C durante 8 horas (Ver Introducción, Experimental y resumen).

El documento D03 recoge la preparación de materiales compuestos de resina polimérica (epoxi entre otros) con nanofibras de carbono (4-20% en peso) para su uso como recubrimientos, pinturas, sellos, etc con el fin de conferir determinadas propiedades (conductividad eléctrica y térmica) a sus productos (páginas 1-4; ejemplo 6; figura 2C).

Ninguno de los documentos citados, tomados solo o en combinación con los otros, revela ni contiene sugerencia alguna que dirija al experto en la materia hacia una composición de recubrimiento de resina epoxi con nanofibras de carbono que contenga además en su composición gel de sílice y que su preparación se realice mediante las etapas recogidas en la solicitud.

Por lo tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1 a 4 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva, según lo establecido en los Artículos 6.1 y 8.1 LP.