

①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①1 Número de publicación: **2 373 295**

②1 Número de solicitud: 201031143

⑤1 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01) **B82Y 30/00** (2001.01)

C08L 77/00 (2006.01) **C08L 23/00** (2006.01)

C08L 27/00 (2006.01) **C08L 31/00** (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

②2 Fecha de presentación: **23.07.2010**

④3 Fecha de publicación de la solicitud: **02.02.2012**

④3 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
02.02.2012

⑦1 Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES

⑦2 Inventor/es: **Linares Dos Santos, Amelia;**
Ezquerria Sanz, Tiberio y
Canalda Cámara, José Carlos

⑦4 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤4 Título: **Procedimiento de obtención de materiales compuestos como conductores eléctricos.**

⑤7 Resumen:

Procedimiento de obtención de materiales compuestos como conductores eléctricos.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material compuesto mediante agitación por vibración de una mezcla que comprende polímero y nanomaterial de carbono, al material obtenible por dicho procedimiento y a sus usos como material conductor eléctrico.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de materiales compuestos como conductores eléctricos.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material compuesto mediante agitación por vibración de una mezcla que comprende un polímero y un nanomaterial de carbono, también se refiere al material obtenible por dicho procedimiento y a sus usos como material conductor eléctrico.

Estado de la técnica anterior

10 Hoy en día la Ciencia y la Tecnología de Polímeros se dirigen hacia la obtención y el estudio de polímeros con propiedades cada vez más específicas, preparados directamente mediante la síntesis de nuevos monómeros, o bien a través de modificaciones químicas o físicas de polímeros existentes. Dado que las fuentes originales de materia prima, esto es, monómeros y disolventes, suelen ser de origen petroquímico, además de irse agotando éstos se están encareciendo de manera significativa. Es por ello que no parece probable que aparezcan a corto o medio plazo nuevos polímeros con incidencia industrial significativa.

15 Así pues, la alternativa de utilizar los polímeros ya existentes en el mercado, bien modificándolos químicamente, bien mezclándolos o incorporando productos más baratos o de menor contenido energético, se presenta como una opción muy interesante.

20 En este sentido, la iniciativa de preparar mezclas o compuestos poliméricos es una tendencia cada vez más extendida. Los materiales compuestos, en particular los consistentes en una matriz polimérica termoplástica en la que se dispersa un aditivo sólido, vienen siendo utilizados en la industria desde hace tiempo en gran cantidad de aplicaciones, incluyendo el sector de la automoción y el aeronáutico, entre otros.

25 La investigación en el campo de los materiales compuestos ha sufrido una revolución con el advenimiento de técnicas que permiten reducir el tamaño y controlar la forma y relación de aspecto de alguno de los aditivos. Cuando el tamaño de partícula del aditivo se ve reducido por debajo de los 100 nm se habla de nanoaditivo, y los materiales compuestos formados con ellos se definen como nanocompuestos.

30 De entre la gran multitud de nanoaditivos que se han desarrollado en tiempos recientes, hay dos familias que presentan indudable interés y que han despertado grandes expectativas debido a la posibilidad de preparar nanocomposites de matriz polimérica para aplicaciones industriales concretas. Éstas son las nanofibras de carbono ("carbón nanofibers", CNF) y los nanotubos de carbono ("carbón nanotubes", CNT).

35 El sistema físico consistente en una matriz polimérica aislante en la que se dispersan partículas conductoras presenta una transición aislante-conductor en función de la concentración del aditivo conductor, que puede ser descrita mediante la teoría de percolación (M. T. Connors, S. Roy, T. A. Ezquerro *et al. Phys. Rev. B.* 57, 2286, 1998). Por debajo de una concentración característica el material presenta las propiedades dieléctricas de la matriz polimérica, y para concentraciones superiores conduce la corriente eléctrica con conductividades próximas a la del grafito. Esto permite la utilización de este tipo de materiales en aplicaciones reservadas a los metales, como son la disipación de cargas estáticas, apantallamiento electromagnético o la conducción eléctrica.

45 Aunque el aditivo más utilizado industrialmente es el negro de humo, se ha observado que empleando nanoaditivos como CNF o CNT la concentración crítica necesaria para alcanzar el estado conductor en el nanocompuesto se reduce de forma muy significativa (K. P. De Jong, J. W. Geus, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 42, 481, 2000); (J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, *Polymer* 44, 5893, 2003). Esto es de capital importancia, pues permite aligerar la proporción de aditivo para una determinada conductividad eléctrica manteniendo las propiedades intrínsecas del polímero.

50 Son varias las estrategias que han sido consideradas para la preparación de nanocompuestos poliméricos, pero quizás la más habitual es el mezclado en fundido, también conocido como "melt-compounding", que presenta entre otras ventajas la de no utilizar disolventes y, lo más importante, la de ser un método ampliamente aplicado a escala industrial. En este caso, el procedimiento de mezclado de los aditivos con la matriz termoplástica en estado fundido se lleva a cabo generalmente en extrusoras (en continuo) o mezcladoras (en discontinuo).

55 Cuando como aditivo se utilizan nanofibras de carbono, los filamentos que las constituyen se encuentran enmarañados formando ovillos que las fuerzas de cizalla, que en este medio altamente viscoso son muy elevadas, rompen, contribuyendo a su dispersión en el material.

60 Respecto a las propiedades mecánicas, rara vez se produce algo de refuerzo en cuanto a la tensión máxima, y habitualmente disminuye ésta a medida que aumenta la concentración, típicamente en el rango del 2-15% en peso (J. Zeng *et al en Composites Part B: Engineering* 35, 245, 2004), mientras el módulo de Young sí suele aumentar con la concentración, circunstancia esperable al volverse el material más rígido.

Muy excepcionalmente se han alcanzado refuerzos importantes (superiores al 100%) a concentraciones bajas, entre el 0,5 y 2% (Y. Yang, *et al en J. of Nanoscience and Nanotechnology* 7, 549, 2007).

El comportamiento respecto a la resistividad de los nanocompuestos es mucho más dispar, encontrándose umbrales de percolación muy bajos, del orden del 0,1% en peso con PP (polipropileno), y superiores al 2% con ABS (Acrilónitrilo Butadieno Estireno), en el mismo trabajo de Zeng *et al.*, utilizando MWNT (nanotubos de carbono de pared múltiple). El umbral de percolación puede llegar a alcanzar concentraciones incluso superiores al 5% utilizando PM-
 5 MA, según se describe en el trabajo de Y. Yang *et al.* Por lo tanto, la matriz termoplástica influye mucho en el umbral de percolación, lo que viene a decir que el grado de dispersión en ella puede depender de la fluidez y la viscosidad del polímero, así como de su composición, habiéndose encontrado resultados muy negativos, con umbrales de percolación superiores al 7% en peso de MWNT, con copolímeros comerciales de PA (poliamida).

10 Por otra parte, aunque la aplicación del molido criogénico en la preparación de materiales es contemplado principalmente cuando se trata de metales (G. A. Jimenez, S. C. Jana, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38, 983, 2007), existen también referencias para algunos polímeros, si bien en este caso la mayoría de los trabajos tienen como objetivo principal optimizar la compatibilidad de mezclas de polímeros procedentes, fundamentalmente,
 15 de residuos urbanos e industriales S. Jonna y J. Lyons, *Polymer Testing*, vol. 24, nº 4, pp. 428-434 (2005), C. C. Koch en, *Cambridge University Press*, UK (2007) p. 31; y A. P. Smith, R. J. Spontak, H. Ade, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 72, pp. 519-524 (2001).

Descripción de la invención

20 Mediante el procedimiento de la presente invención se consigue un producto homogéneo y, asimismo, de fácil manipulación, pues como consecuencia del proceso de mezclado, es decir, del flujo turbulento que se crea, se produce la neutralización de las cargas estáticas. Esto, desde el punto de vista práctico, supone que durante el proceso de alimentación del material al dispositivo de transformado correspondiente (reómetro, extrusora o cualquiera que sea éste) no se produce pérdida del mismo como consecuencia de la emisión de polvo, con lo que es posible controlar de
 25 forma más eficiente la composición del material resultante.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material compuesto (a partir de ahora procedimiento de la invención) que comprende la homogenización mediante agitación por vibración de una mezcla que comprende un polímero y un nanomaterial de carbono.

30 Por “material compuesto” se entiende en la presente invención los materiales formados por dos o más componentes distinguibles entre sí, que poseen propiedades que se obtienen de las combinaciones de sus componentes, siendo superiores a la de los materiales que los forman por separado.

35 En una realización preferida del procedimiento de la invención, el polímero tiene un tamaño de partícula de entre 100 y 600 μm . Se puede realizar la selección de tamaño del polímero mediante tamizado en una etapa previa al mezclado. El empleo del polímero en polvo en este rango de tamaño de partícula no sólo favorece la homogenización de la mezcla, si no que, además, las partículas de nanomaterial de carbono que recubren las partículas de polímero son capaces de formar una monocapa alrededor de ella. Esto favorece la creación de la red física de nanopartículas
 40 (percolación) a una menor concentración. Si el tamaño es mucho menor de este rango, para la misma cantidad de nanomaterial de carbono se tendría más superficie específica para recubrir, y si fuera mucho mayor, habría partículas que quedarían sin recubrir o no bien recubiertas.

45 En otra realización preferida el procedimiento de la invención tiene una etapa previa a la de homogenización donde se realiza un proceso analítico de finura por fragilización. En una realización más preferida este proceso analítico de finura por fragilización es llevado a cabo con nitrógeno líquido. Este proceso se puede realizar cuando se utiliza un polímero sensible a la temperatura, ya que se lleva a cabo a temperaturas inferiores a los -180°C .

50 Preferiblemente la mezcla es una dispersión del nanomaterial de carbono y el polímero en un disolvente líquido. Más preferiblemente el disolvente líquido se selecciona de entre agua, disolvente orgánico o cualquiera de sus combinaciones.

55 En otra realización preferida la agitación por vibración se realiza a una temperatura entre 10 y 50°C . En el caso de realizarse el procedimiento para una mezcla que sea una dispersión del nanomaterial de carbono y polímero en un disolvente líquido, la temperatura puede ser hasta 30°C por debajo del punto de ebullición del disolvente.

60 Preferiblemente la agitación por vibración se realiza en un agitador tipo vortex. Este agitador tipo *vortex*, con un movimiento rotatorio excéntrico de alta frecuencia, produce una vibración que se traduce en un flujo turbulento en rotación espiral, lo que da como resultado un producto final homogeneizado.

En una realización preferida la agitación por vibración se realiza a una frecuencia de entre 1000 y 4000 vibraciones/min. En una realización más preferida la frecuencia de vibración es de entre 2000 y 3000 vibraciones/min.

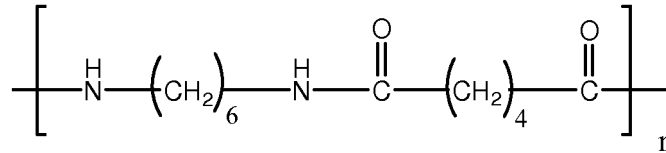
65 En otra realización preferida la relación en peso de polímero y nanomaterial de carbono es de entre 99,99:0,01 y 70:30.

Preferiblemente el polímero se selecciona de entre termoestable, termoplástico o cualquiera de sus combinaciones, más preferiblemente el polímero termoplástico se selecciona de entre poliamida (PA), polietileno (PE), polipropileno

ES 2 373 295 A1

(PP), politereftalato de etilenglicol (PET), polifluoruro de vinilideno (PVDF) o cualquiera de sus combinaciones, y aún más preferiblemente la poliamida es poliamida 6,6 (PA66).

En la presente invención el PA66 tiene como unidad monomérica, que se repite n veces, el compuesto de fórmula (I):



Fórmula (I)

Éste es el caso, por ejemplo, de la poliamida 6,6 (PA66), que es un polímero ampliamente utilizado debido a la versatilidad de sus aplicaciones, especialmente en el sector de automoción, con una alta temperatura de distorsión, un elevado módulo y resistencia mecánica, una estabilidad dimensional a alta temperatura, una resistencia química a muchos disolventes orgánicos y unas propiedades barrera frente a gases.

La PA66 presenta, sin embargo, serios inconvenientes cuando se procesa en estado fundido. Entre ellos puede destacar: la capacidad del polímero para absorber agua, su elevado punto de fusión, la baja viscosidad del fundido y la tendencia del material a oxidarse a altas temperaturas en presencia de oxígeno. Estos inconvenientes se traducen en el hecho de que, aunque el transformado en fundido es una técnica de gran impacto industrial, la preparación de compuestos poliméricos que tienen como base la PA66 resulta una tarea bastante ardua.

El procesado en fundido de compuestos constituidos por matrices termoestables, si bien es el procedimiento habitualmente descrito en el estado de la técnica y normalmente empleado en la industria, presenta en determinados casos una serie de dificultades que hay que tener en cuenta.

Por otro lado, los aditivos sólidos más utilizados en la industria de los plásticos y conocidos por cualquier experto de la materia (arcillas, negro de humo, y más recientemente nanotubos y nanofibras de carbono) se incorporan a la matriz fundida en forma pulverulenta, y está circunstancia dificulta aún más la preparación del material compuesto por su tendencia a la emisión de polvo. El procedimiento de la invención evita en gran parte este problema de emisión de polvos, como se describe en los ejemplos, mediante el proceso de homogenización, utilizando un agitador vibrador de tipo vortex con el que las cargas estáticas de los componentes de la mezcla se neutralizan, comportándose el compuesto resultante como un material destrabado. Esto se pone de manifiesto por el hecho de no quedarse adherido a las paredes del recipiente que lo contiene. Como resultado, se mitiga la tendencia del aditivo (o incluso del propio polímero) a “propagarse” o “volar”, evitando la emisión de polvo. Este hecho redunda en beneficio tanto desde el punto de vista de seguridad en la manipulación del producto, pues se disminuyen los riesgos que la inhalación de material pulverulento representa para la salud, como de un mejor control de la composición del material.

En una realización preferida el nanomaterial de carbono se selecciona de entre nanofibras de carbono, nanotubos de carbono o cualquiera de sus combinaciones. En una realización más preferida el nanomaterial de carbono son nanofibras de carbono.

“Nanofibras de carbono” se refiere en la presente invención a filamentos de carbono con estructura altamente gráfica.

“Nanotubos de carbono” se refiere en la presente invención a materiales formados únicamente por carbono, donde la unidad básica es un plano gráfico enrollado que forma un cilindro, formando unos tubos cuyo diámetro es del orden de algunos nanómetros.

Preferiblemente el procedimiento de la invención está caracterizado por comprender la adición de un aditivo previamente a la homogenización, donde el aditivo se selecciona de entre lubricantes, plastificantes o cualquiera de sus combinaciones. La incorporación de dichos aditivos favorecen el proceso de transformado o procesado del material, si bien muchos polímeros comerciales llevan incorporados los aditivos necesarios en su formulación.

Preferiblemente al material obtenido por homogenización se le realiza una etapa de procesado. Más preferiblemente el procesado se lleva a cabo por un método que se selecciona de entre moldeo por inyección, moldeo por compresión, extrusión, termoconformado, o cualquiera de sus combinaciones, pudiéndose realizar cualquier proceso de procesado de polímeros conocidos por cualquier experto de la materia.

El procedimiento propuesto se presenta como una vía alternativa al mezclado en fundido, también conocido como “melt-compounding”, para la preparación de nanocompuestos. Para ello, se propone partir de la matriz polimérica no en forma de grano o granza, como se hace habitualmente, si no en forma pulverulenta. Entre los diferentes procedimientos disponibles para la obtención de polvo polimérico, el molido criogénico se presenta como una alternativa interesante.

Otra ventaja del procedimiento de la invención es que no se produce la rotura de la nanofibra de carbono, manteniéndose prácticamente intacta su relación de aspecto, una característica muy importante cuando se trata de impartir buenas propiedades eléctricas, como la conductividad eléctrica, a bajos niveles de carga (entre el 4 y el 5% de carga de nanomaterial de carbono).

Otra ventaja que presenta el procedimiento de la invención es la posibilidad de incorporar importantes cantidades de nanofibra de carbono, como de otros nanomateriales de carbono, hasta el 30% en peso total. Dichas cantidades son muy superiores a las permitidas por el método tradicional de mezclado en fundido, en el que como máximo se puede adicionar un 15% en peso total de este nanomaterial, lo que se traduce en un aumento significativo de la conductividad eléctrica del material obtenido por el procedimiento de la invención.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un material compuesto obtenible por el procedimiento de la invención. Dicho material compuesto posee una conductividad eléctrica del orden de hasta 10^{-4} S/cm a una temperatura ambiente, de entre 10°C y 40°C.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del material compuesto según se ha descrito anteriormente como conductor eléctrico.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del material compuesto descrito anteriormente para la fabricación de cualquier dispositivo capaz de disipar la carga estática y/o poseer propiedades de apantallamiento frente a la radiación electromagnética. Como dispositivos disipadores de carga estática, se pueden citar como ejemplos no limitantes de la invención: mangueras o conductos para combustible tipo gas o gasolina. Como apantalladores de radiación electromagnética (RE), cualquier dispositivo que actúe como escudo frente a la RE emitida, dependiendo de la topología del aparato emisor. En este sentido, se pueden citar como ejemplos no limitantes las fundas de teléfonos móviles o las pantallas de ordenador, entre otros.

El material obtenido por el procedimiento de la invención se puede usar directamente para la fabricación de piezas, como por ejemplo mediante el conformado de objetos por moldeo por compresión en una prensa. El material compuesto de la invención también se puede usar como materia prima en la industria plástica, como por ejemplo para alimentar tolvas en extrusoras, o bien ser inyectado directamente, con la ventaja adicional en estos casos de que las condiciones de transformado, tanto de temperatura como de tiempo, pueden ser menos drásticas y, por consiguiente, se modera la posibilidad de degradación del polímero, o de rotura en el caso concreto de que se utilicen como aditivos nanofibras de carbono, con la consiguiente pérdida de propiedades.

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.

Descripción de las figuras

Fig. 1. Muestra la distribución del tamaño de partícula de PA66 en polvo.

Fig. 2. Muestra una imagen obtenida por SEM de una mezcla que contiene un 1% en volumen de nanofibra de carbono y poliamida 6,6 como matriz polimérica.

Fig. 3. Muestra los valores de conductividad en función de la concentración de nanofibra de carbono obtenido por dos procedimientos.

Fig. 4. Muestra la microdureza del homopolímero de poliamida 6,6.

Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que ponen de manifiesto la especificidad y efectividad del procedimiento de la invención para la obtención de un material conductor con propiedades mejoradas de conductividad y con mayor homogeneidad de la dispersión del nanomaterial de carbono en el polímero.

En el ejemplo de la invención se emplea poliamida 6,6 (PA66) como matriz polimérica en 10 muestras con distintos porcentajes de nanofibra de carbono.

ES 2 373 295 A1

En primer lugar el PA66, se muele en una granza comercial. Para ello se emplea un molino de rotor de alta velocidad. Cuando se trata de la molienda de un material sensible a la temperatura, como es el caso que nos ocupa, previo a la molienda se somete al material a un proceso analítico de finura por fragilización con nitrógeno líquido a -190°C.

Una vez tamizado se obtiene un material molturado, en forma de polvo, con un tamaño medio de partícula de 450 μm como se observa en la figura 1. Posteriormente se incorporan las nanofibras de carbono con un porcentaje en peso total dependiendo de cada muestra del 1, 2, 2,5, 3, 4, 5, 7, 9, 11 y 13%, siendo el resto de material PA66 hasta el 100%; y se procede a su mezclado en un agitador vibrador *vortex* a una frecuencia de 2400 vibraciones/min durante 5 minutos. Al final del proceso se obtiene una mezcla homogénea, destrabada, y que no se adhiere a las paredes del recipiente en el que ha sido preparada. El material obtenido se observó por microscopía electrónica de barrido (SEM), según se muestra en la figura 2, para comprobar que el material obtenido es homogéneo.

A continuación, se procede al moldeo por compresión de la muestra constituida por PA66 y CNF obtenida anteriormente, con el fin de obtener probetas con las que se realizan posteriormente las medidas de conductividad.

Para tal fin, se mecanizaron moldes de dimensiones 3 mm x 3 mm x 1 mm de ancho, largo y espesor respectivamente, en los que se dejaron unos pequeños canales a modo de bebederos a fin de dar salida al material sobrante. El molde se colocó sobre una plancha de acero templado recubierta de aluminio, y se procedió a su llenado con una cantidad suficiente del material preparado, el cual se había secado previamente en una estufa de vacío, durante 24 horas, a 100°C. A continuación se colocó otra plancha de acero templado, igualmente recubierta de aluminio, y el conjunto se introdujo entre los dos platos de una prensa automática, aplicando el siguiente programa de presión y temperatura.

1º) 2 min a 5 atm de presión y 280°C.

2º) 2 min a 15 atm de presión y 280°C

3º) 5 min a 15 atm para enfriar.

Las presiones y los tiempos utilizados se escogieron mediante tanteo previo, por el método de ensayo y error. Se intentó que el tiempo fuese el suficiente para que las características de la probeta fueran buenas, pero el mínimo para evitar la degradación del material. La temperatura aplicada de 280°C fue la suficiente para que fundiese la poliamida.

Las propiedades dieléctricas se determinaron usando una geometría tipo sándwich, a temperatura ambiente, y en el rango de frecuencias de 10^{-2} - 10^7 Hz. Para ello se hizo uso de un aparato Novocontrol Spectrometer. Se consideró como conductividad del material, σ_{dc} , el valor de la conductividad a la frecuencia más baja, esto es, 10^{-2} Hz. En la figura 3 se representan los valores de la conductividad en función de la concentración de nanofibra de carbono, para un material compuesto obtenido por dos procedimientos:

i) mezclado en fundido (“melt-compounding”) con un reómetro, tal como tradicionalmente se vienen preparando este tipo de compuestos en la industria. En este mezclado en fundido se han preparado 5 muestras, en las cuales varía el contenido en CNF, cuyos porcentajes en peso son del 2, 6, 8,7, 10,7 y 12,5%, el resto hasta el 100% es PA66.

ii) por el método de mezclado en *vortex* a partir de polvo sólido, tal como se ha descrito en el ejemplo de la invención.

Se consiguen así materiales que presentan los valores de conductividad requeridos para actuar, por ejemplo, como disipadores de carga electrostática.

Además el procedimiento de la invención permite incorporar mayor cantidad de nanofibra de carbono, algo que resulta imposible por el procedimiento tradicional de mezclado en fundido, ya que a cantidades superiores al 13% se produce la degradación del polímero, con lo cual mediante el procedimiento de la invención se pueden preparar materiales compuestos con conductividades muy superiores, del orden de 10^{-4} S/cm y en comparación con las máximas conductividades obtenidas mediante mezclado en fundido que son del orden de 10^{-13} S/cm.

Por otra parte, el método propuesto no supone un menoscabo en el resto de propiedades mecánicas de los materiales obtenidos, como la microdureza.

La microdureza es una técnica de análisis que permite evaluar el valor de la dureza superficial de un material sólido. Consiste en un émbolo rematado en una punta de diamante con el que se presiona, con una fuerza de magnitud calculada, la superficie de la muestra, en la que produce una huella cuyo tamaño y profundidad serán inversamente proporcionales a la dureza superficial de la muestra investigada. Mediante un sistema óptico se mide el tamaño de huella, a partir del cual se calcula la microdureza.

En el ejemplo de la invención se realizaron 10 medidas de microdureza diferentes para cada muestra, siendo el resultado final la media aritmética de ellos.

ES 2 373 295 A1

Los resultados obtenidos de microdureza se representan gráficamente en la Fig. 4 representándose la microdureza del homopolímero, de la mezcla obtenida mediante mezclado en un reómetro y de tres mezclas preparadas con un porcentaje en CNF según se muestra en la figura 4 y siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo de la invención.

- 5 Los valores de microdureza obtenidos oscilan entre los 135 y los 165 MPa, con un error estimado entre el 5 y el 10%. Aunque los materiales compuestos preparados por el procedimiento de la invención presentan valores inferiores al homopolímero o a la muestra preparada en el reómetro, la disminución no es significativa. En cualquier caso, se puede considerar desde el punto de vista de la microdureza que todos los materiales se comportan de manera similar.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 373 295 A1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de obtención de un material compuesto que comprende la homogenización mediante agitación por vibración de una mezcla que comprende un polímero y un nanomaterial de carbono.
2. Procedimiento según la reivindicación, donde el polímero tiene un tamaño de partícula de entre 100 y 600 μm .
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde previo a la etapa de homogenización se realiza un proceso analítico de finura por fragilización.
- 10 4. Procedimiento según la reivindicación 3, donde el proceso analítico de finura por fragilización se lleva a cabo con nitrógeno líquido.
- 15 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la mezcla es una dispersión del polímero y el nanomaterial de carbono en un disolvente líquido.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la agitación por vibración se realiza a una temperatura de entre 10°C y 50°C.
- 20 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la agitación por vibración se realiza en un agitador tipo vortex.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la agitación por vibración se realiza a una frecuencia de entre 1000 y 4000 vibraciones/min.
- 25 9. Procedimiento según la reivindicación 8, donde la agitación por vibración se realiza a una frecuencia de entre 2000 y 3000 vibraciones/min.
- 30 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la relación en peso de polímero y nanomaterial de carbono es de entre 99,99:0,01 y 70:30.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el polímero se selecciona de entre termoplástico, termoestable o cualquiera de sus combinaciones.
- 35 12. Procedimiento según la reivindicación 11, donde el polímero termoplástico se selecciona de entre poliamida, polietileno, polipropileno, politereftalato de etilenglicol, polifluoruro de vinilideno o cualquiera de sus combinaciones.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde la poliamida es la poliamida 6,6.
- 40 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde el nanomaterial de carbono se selecciona de entre nanofibras de carbono, nanotubos de carbono o cualquiera de sus combinaciones.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, donde el nanomaterial de carbono son nanofibras de carbono.
- 45 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** por comprender la adición de un aditivo previa homogenización que se selecciona de entre lubricantes, plastificantes o cualquiera de sus combinaciones.
- 50 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde el material obtenido por homogenización se le realiza un procesado.
18. Procedimiento según la reivindicación 17, donde el procesado se lleva a cabo por un método que se selecciona de entre moldeo por inyección, moldeo por compresión, extrusión, termoconformado, o cualquiera de sus combinaciones.
- 55 19. Material compuesto obtenible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18.
20. Uso del material compuesto según la reivindicación 19 como conductor eléctrico.
- 60 21. Uso del material compuesto según la reivindicación 20, para la fabricación de dispositivos capaces de disipar la carga estática, y/o poseer propiedades de apantallamiento frente a la radiación electromagnética.

65

Fig. 1

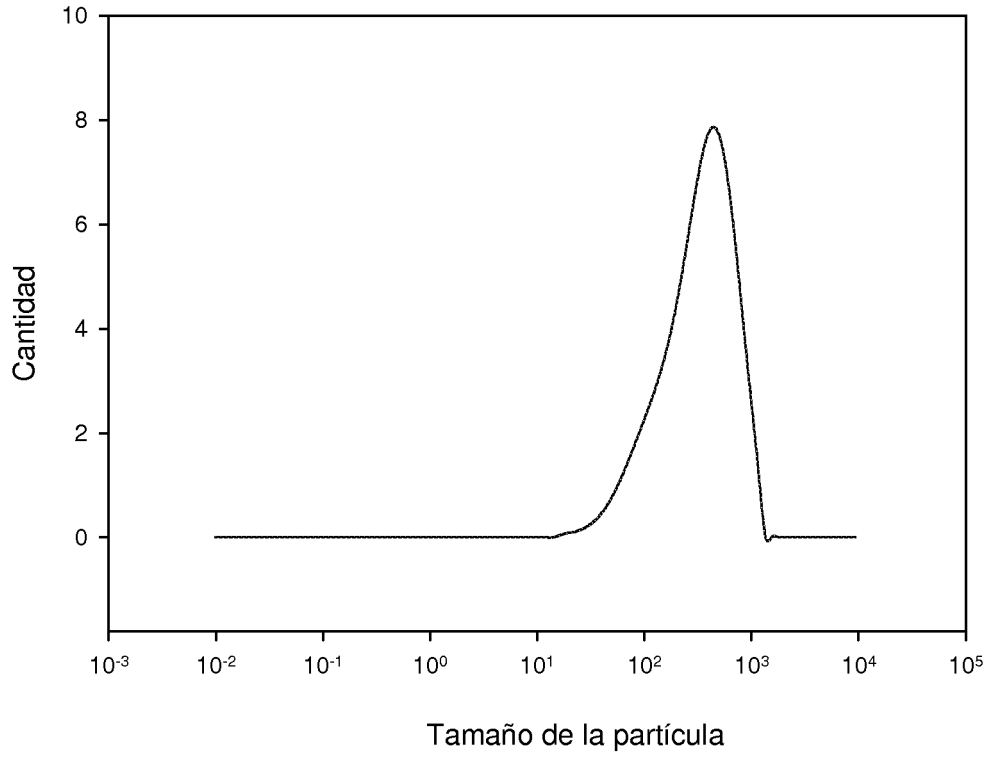


Fig. 2

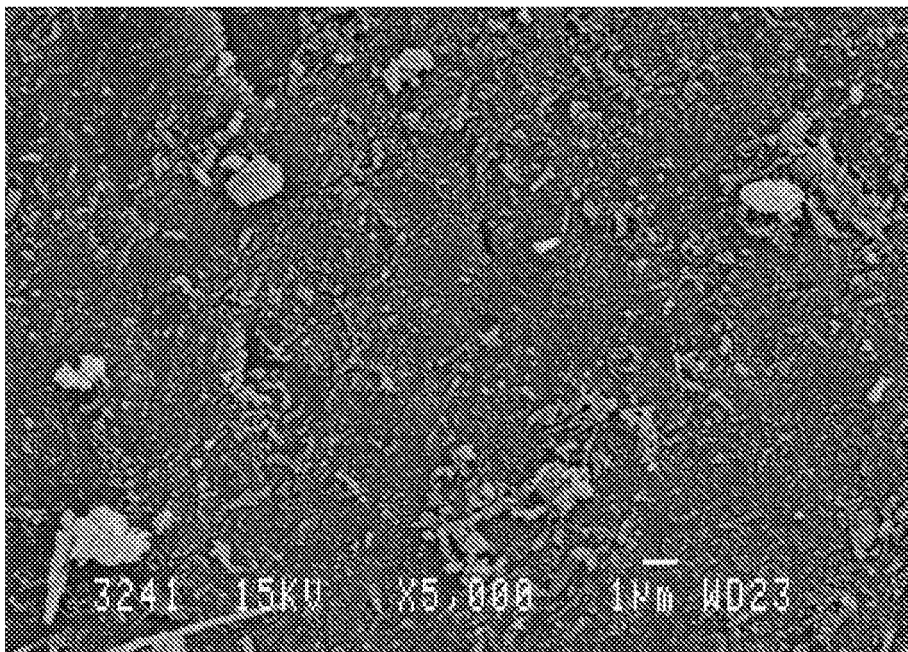


Fig. 3

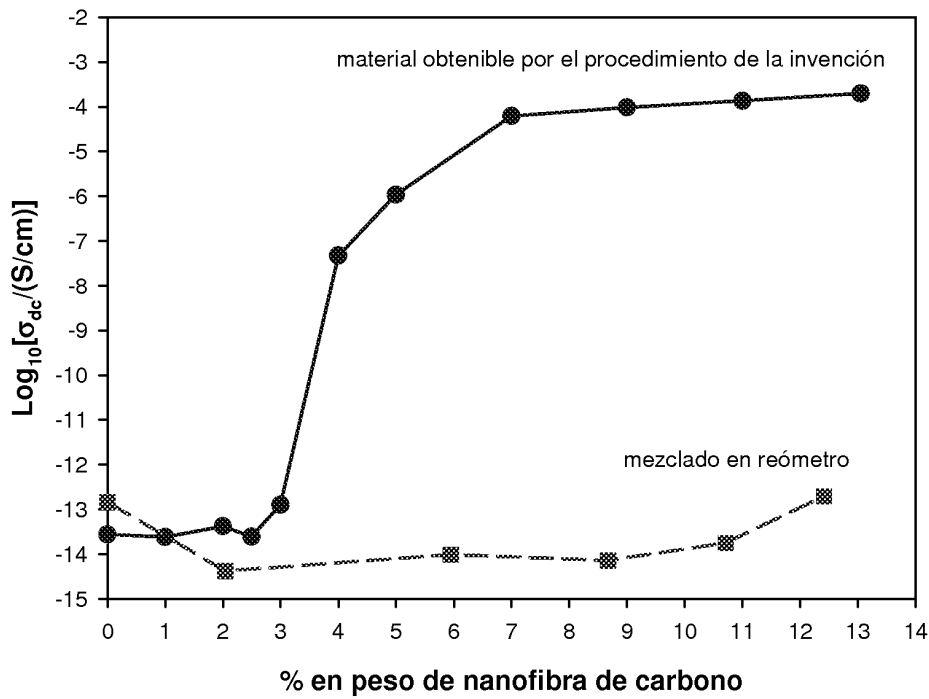
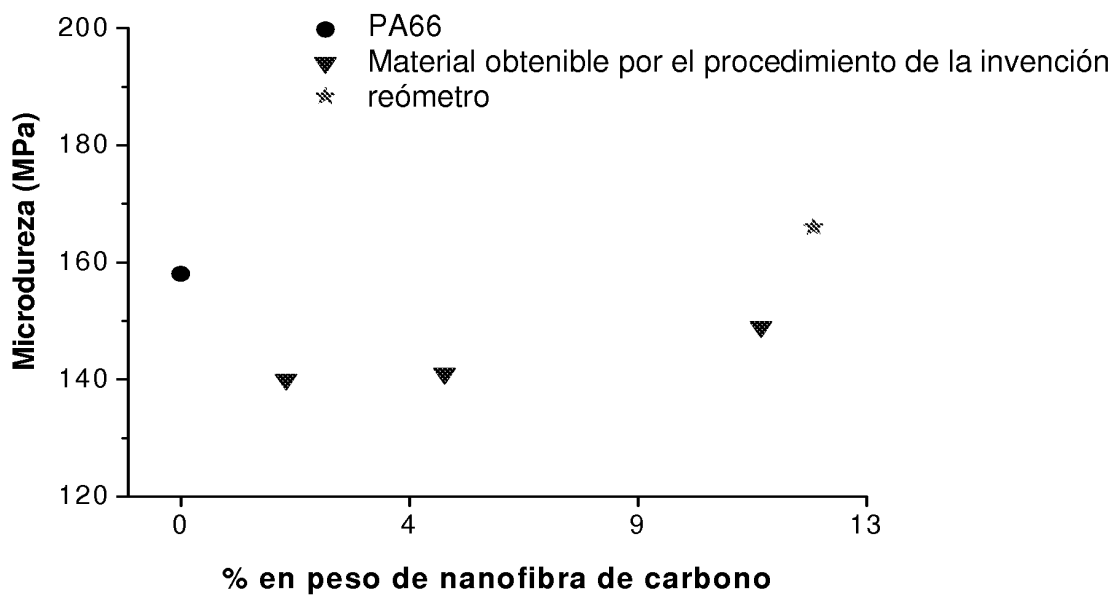


Fig. 4





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201031143

②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.07.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	LIMENG CHEN, RAHMI OZISK, LINDA S. SCHADLER "The influence of carbon nanotube aspect ratio on the foam morphology of MWNT/PMMA nanocomposite foams" POLYMER 31.03.2010 [online] Vol. 51 páginas 2368-2375, apartado 2.3.	1,5,10-12,14,16-21
X	MOHAMMED H.AL-SALEH, UTTANDARAMAN SUNDARARAJ "Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites" CARBON 06.03.2009 [online] Vol. 47 páginas 1738-1746; apartado 2.1.	1,10-12,14,16-21
X	SHUYING YANG et al. "Dynamic mechanical and thermal analysis of aligned vapor grown carbon nanofiber reinforced polyethylene" Composites: Part B 01.09.2006 [online] Vol. 38 páginas 228-235; apartados 2.1 y 2.2.	1,10-12,14-20

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
13.09.2011

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08K3/00 (2006.01)
B82Y30/00 (2011.01)
C08L77/00 (2006.01)
C08L23/00 (2006.01)
C08L27/00 (2006.01)
C08L31/00 (2006.01)
C08L67/00 (2006.01)

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

C08K, B82Y, C08L

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, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 13.09.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2-4,6-9,13	SI
	Reivindicaciones 1,5,10-12,14-21	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 2-4,6-9,13	SI
	Reivindicaciones 1,5,10-12,14-21	NO

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 se publica.

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	LIMENG CHEN, RAHMI OZISK, LINDA S. SCHADLER POLYMER 31.03.2010 [online] Vol. 51 páginas 2368-2375.	
D02	MOHAMMED H.AL-SALEH, UTTANDARAMAN SUNDARARAJ CARBON 06.03.2009 [online] Vol. 47 páginas 1738-1746.	
D03	SHUYING YANG et al. Composites: Part B 01.09.2006 [online] Vol. 38 páginas 228-235.	

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 presente invención es un procedimiento de un material compuesto que comprende la homogenización mediante agitación por vibración de una mezcla que comprende un polímero y un nanomaterial. Así mismo, tiene por objeto el material resultante de dicho procedimiento y sus usos.

El documento D01 describe un procedimiento de obtención de un nanocomposite a partir de la homogeneización mediante agitación por vibración (ultrasonificación a distintos tiempos) de una mezcla que comprende polimetilmetacrilato y nanotubos de carbono y el procesado del material resultante. Así mismo, divulga las propiedades electromagnéticas del mismo (apartado 2.3).

En el documento D02 se estudian los mecanismos de apantallamiento de la interferencia electromagnética de un composite. Dicho composite se obtiene a partir de la homogenización mediante agitación por vibración de una mezcla que comprende polipropileno y nanotubos de carbono de pared múltiple en distintas proporciones (1, 2,5 y 7.5 vol%) y, a continuación, el moldeo por compresión del material resultante (200°C durante 4min a una presión de 14MPa) (apartado 2.1)

El documento D03 describe un material compuesto que se obtiene a partir de la homogenización de una mezcla que comprende polietileno y un 20% en peso de nanofibras de carbon utilizando un mezclador de alta cizalla y el moldeo por extrusión del material resultante (apartados 2.1 y 2.2.).

Así, por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1,10-12 y 14-21 son conocidas de los documentos D01-D03.

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)

La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 2-9 y 13 y los documentos D01-D03 radica en que ninguno de los documentos citados divulga un procedimiento de obtención de un material compuesto que comprenda una etapa de finura por fragilización con nitrógeno líquido de una poliamida a tamaño micrométrico y su homogenización con nanofibras utilizando agitador tipo vortex en las condiciones experimentales reivindicadas. De esta manera se consigue la incorporación de una mayor cantidad de nanofibras de carbono sin la degradación del polímero.

Además no sería obvio para un experto en la materia dicho procedimiento a partir de los documentos citados.

Así, se considera que el objeto de las reivindicaciones 2-9 y 13 es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.