(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 609 600**

(21) Número de solicitud: 201730017

(51) Int. CI.:

B32B 27/12 (2006.01)
B32B 37/02 (2006.01)
H01G 9/00 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

10.01.2017

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

21.04.2017

(71) Solicitantes:

FUNDACIÓN IMDEA MATERIALES (60.0%)
Eric kandel, 2, Tecnogetafe
28938 Getafe (Madrid) ES y
FUNDACIÓN IMDEA ENERGÍA (40.0%)

(72) Inventor/es:

VILATELA, Juan José;
SENOKOS, Evgeny;
MARCILLA, Rebeca y
PALMA, Jesús

(74) Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

(54) Título: **MATERIAL COMPUESTO MULTIFUNCIONAL**

(57) Resumen:

Material compuesto multifuncional.

La invención se refiere a un material compuesto laminar tipo sándwich, al método de preparación de dicho material compuesto, a un supercondensador que lo comprende y a su uso como componente estructural en los sectores de automoción, aeronáutica, eléctrico, electrónica, microelectrónica, robótica, herramientas, sistemas de generación de energía, construcción, industria textil/calzado o electrodomésticos.

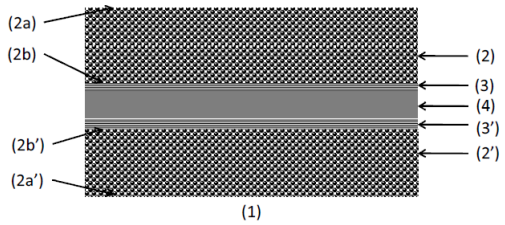


Figura 1

ES 2 609 600 A1

DESCRIPCIÓN

MATERIAL COMPUESTO MULTIFUNCIONAL

CAMPO DE LA TÉCNICA

La presente invención se encuadra dentro del campo de los materiales compuestos, más concretamente dentro de los materiales compuestos laminados, así como su procedimiento de obtención, y su uso como componente estructural y como dispositivo de almacenamiento de energía.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Los materiales compuestos laminados tienen un uso generalizado en aplicaciones de ingeniería que combinan alto rendimiento mecánico con un peso ligero. Normalmente consisten en múltiples capas apiladas, donde cada una de las capas es por sí misma un material compuesto normalmente formados por fibras de alto rendimiento dentro de una matriz polimérica. Estas capas se denominan “láminas” y el apilamiento de las mismas se denomina “laminado”. Cada una de las láminas tiene propiedades altamente anisotrópicas debido a la orientación preferencial de las fibras en la dirección del plano, especialmente cuando se comparan las propiedades de tracción o compresión dentro del plano y fuera del plano. Debido a ello, la quiebra mecánica de estas estructuras tiene lugar comúnmente como consecuencia de la separación de láminas adyacentes al ser sometidas a estrés mecánico, fenómeno conocido como “delaminación”. Este fenómeno tiene lugar, por ejemplo, cuando el laminado se somete a un impacto perpendicular al eje principal de la lámina. Tales impactos son de esperar en aplicaciones de ingeniería como componentes estructurales de aeronaves, automóviles, turbinas eólicas, etc. La estructura laminada debe por lo tanto estar diseñada para soportar tales impactos, de tal manera que no aumente el peso total del componente estructural.

Las soluciones existentes incluyen la adición de partículas termoplásticas a una matriz termoestable que incorpora las fibras en cada lámina, lo que tiene el efecto de aumentar la tenacidad de la lámina y su interfaz. Esta estrategia tiene el inconveniente de requerir la adición de un termoplástico al polímero termoestable, lo que dificulta las diferentes etapas de la fabricación de la lámina. Una alternativa es agregar láminas

finas de material entre cada lámina. Estas láminas finas consisten típicamente en un polímero y se denominan “capas de intercalación”, las cuales mejoran las propiedades interlaminares mediante alta tenacidad y fuerte adhesión a las láminas entre las que se intercalan (US 20110294387 A1). A pesar de los beneficios de usar capas de intercalación para mejorar las propiedades interlaminares de materiales laminados, estas aumentan el peso del material final en comparación con el equivalente libre de capas de intercalación. Por ello, existen numerosos esfuerzos para minimizar este peso parasitario mejorando las propiedades del material intercalado.

Por otra parte, debido al creciente interés por la integración de funcionalidades relacionadas con la gestión de energía en materiales compuestos estructurales, se ha producido un extenso trabajo en el desarrollo de materiales compuestos multifuncionales que consiste en incorporar una funcionalidad energética (Javaid *et al*., *J. Comp. Mater.*, 2014, 48, 1409-1416; Shirshova *et al*., *J. Mater. Chem* A 2013, 1, 15300-15309; Westover *et al*., *Nano Letters*, 2014, 14, 3197). Esta tendencia es particularmente relevante en el sector del transporte, donde las propiedades de los materiales, el peso de los componentes y el consumo eficiente de combustible van de la mano.

En esta línea se han descrito por ejemplo materiales compuestos estructurales con funcionalidades como supercondensadores basados en fibras de carbono de alto rendimiento (US 8576542 B2, US 7855017 B1). Estas fibras de carbono de alto rendimiento que constituyen las láminas del material compuesto actúan además como electrodos para el almacenamiento de energía. Se han descrito láminas basadas en estas fibras de carbono de alto rendimiento modificadas con aerogeles de carbono (Quian *et al.*, *Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 6113–6122; Qian *et al*., *J. Colloid Interface Sci.* 2012, 395, 241-248), recubiertas con nanotubos de carbono (Meng *et al*., *Nanoscale* 2012, 4, 7464) o con nanotubos de carbono directamente crecidos sobre la superficie de las fibras (Li *et al., Science* 2004, 304, 276–278) con el fin de aumentar el área superficial específica de las mismas. Sin embargo, todas las estructuras descritas tienen tendencia a sufrir delaminación además de ser rígidas y complejas así como sus procesos de fabricación los cuales implican numerosas etapas, empleo de múltiples disolventes orgánicos y en ocasiones tratamientos a altas temperaturas lo que da lugar a la degradación de las propiedades de las fibras de carbono.

Por tanto, a pesar del gran esfuerzo realizado en el desarrollo de materiales compuestos estructurales, existe aún la necesidad de desarrollar nuevos materiales

compuestos que presenten un buen balance entre propiedades mecánicas (alta resistencia a quiebra mecánica y delaminado) y sus funcionalidades energéticas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Los autores de la presente invención han desarrollado un material compuesto laminar que presenta simultáneamente excelentes propiedades estructurales y alta eficiencia de almacenamiento de energía. Dicho material compuesto se basa en un electrolito polimérico dispuesto entre láminas de fibras de nanotubos de carbono como capas de intercalación, las cuales a su vez se encuentran intercaladas entre láminas externas que presentan propiedades de resistencia mecánica, para formar en su conjunto una estructura compuesta laminada.

La estructura interna formada por el electrolito polimérico dispuesto entre láminas de fibras de nanotubos de carbono confiere al material una alta capacidad de almacenamiento de energía, a la vez que permite mejorar la adherencia entre las láminas y la tenacidad del material, así como su resistencia al delaminado. Dicha estructura interna permite, por tanto, sustituir a los velos o capas finas de intercalación entre láminas estructurales empleadas en el estado de la técnica, pero incorporando además una funcionalidad adicional al material compuesto.

Por ello, un primer objeto de la presente invención se refiere a un material (1) compuesto laminar tipo sándwich que comprende:

- al menos dos láminas (2) y (2') externas, donde cada una de ellas comprende una superficie (2a) y (2a') exterior, respectivamente, y una superficie (2b) y (2b') interior, respectivamente, y donde cada una de dichas láminas (2) y (2') comprende una matriz polimérica y fibras de refuerzo;
- al menos dos láminas (3) y (3') internas dispuestas de forma adyacente a las superficies (2b) y (2b') internas, respectivamente, de las láminas (2) y (2'), donde cada una de las láminas (3) y (3') comprende fibras de nanotubos de carbono; y
- un electrolítico (4) polimérico dispuesto entre las al menos dos láminas (3) y (3') internas.

El material compuesto de la presente invención se prepara mediante un método de preparación sencillo que puede integrarse en procesos continuos para la preparación de láminas como por ejemplo el proceso rollo-a-rollo.

Por ello, un segundo objeto de la presente invención se refiere al método de preparación del material compuesto como se define anteriormente que comprende las etapas de:

a) ensamblar el electrolito (4) polimérico entre las al menos dos láminas (3) y (3') internas que comprenden fibras de nanotubos de carbono;
b) intercalar la estructura resultante de la etapa a) entre las al menos dos láminas (2) y (2') externas que comprenden una matriz polimérica y fibras de refuerzo para dar lugar a una estructura tipo sándwich; y
c) aplicar presión sobre la estructura resultante de la etapa b).

A diferencia de otros materiales compuestos laminares con propiedades de almacenamiento de energía, el material compuesto de la presente invención se caracteriza porque presenta simultáneamente alta eficiencia como supercondensador y, además, alta resistencia al delaminado tras someterse a estrés mecánico debido a su alto módulo de tracción.

Por ello, otro objeto de la presente invención se refiere a un supercondensador que comprende el material compuesto como se define anteriormente.

Finalmente la presente invención se refiere además al uso del material compuesto como se define anteriormente como componente estructural en los sectores de automoción, aeronáutica, eléctrico, electrónica, microelectrónica, robótica, herramientas, sistemas de generación de energía, construcción, industria textil/calzado o electrodomésticos.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo del material compuesto de la invención.

Figura 2. a) Fotografía de una bobina con 1 km de fibra continúa de nanotubos de carbono; b) Fotografía de una lámina compuesta por fibras de nanotubos de carbono; c) micrografía electrónica que muestra la microestructura de la lámina de fibras de nanotubos de carbono; y d) imagen de microscopía electrónica de transmisión que muestra los nanotubos de carbonos empleados con pocas capas y alta grafitización.

Figura 3. a) Micrografías electrónicas de una estructura tipo-sándwich constituida por láminas de fibras de nanotubos de carbono/ membrana de polielectrolito/ láminas de fibras de nanotubos de carbono donde la membrana de polielectrolito tiene un 60% en

peso de líquido iónico respecto del peso total de la membrana); y b) gráfica de Arrhenius de conductividad iónica contra temperatura para membranas de polielectrolito con distintos % en peso de líquido iónico respecto al peso total (50, 60 y 70% en peso), así como la del líquido iónico puro ($PYR_{14}TFSI$) a 25ºC.

Figura 4. a) Fotografía de un supercondensador estructural constituido por lámina de resina epoxi impregnada con fibras de carbono / lámina de fibras de nanotubos de carbono/ membrana de polielectrolito/ lámina de fibras de nanotubos de carbono/ lámina de resina epoxi impregnada con fibras de carbono; y b) gráfica de Ragone que muestra las propiedades electroquímicas de los materiales durante las distintas etapas del proceso de fabricación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un material compuesto laminar tipo sándwich que comprende al menos dos láminas externas donde cada una de ellas comprende una matriz polimérica y fibras de refuerzo; al menos dos láminas internas donde cada una de ellas comprende fibras de nanotubos de carbono; y un electrolítico polimérico dispuesto entre las al menos dos láminas internas.

En el estado de la técnica, se encuentra ampliamente definido el término “material compuesto” como la combinación de al menos dos tipos de materiales para conseguir la combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales originales. Dentro de los materiales compuestos se encuentran los materiales compuestos estructurales para los cuales sus propiedades dependen fundamentalmente de la geometría y de su diseño. Entre ellos, los más abundantes son los materiales compuestos “laminares”, formados por láminas unidas entre sí por algún tipo de adhesivo u otra unión. El material compuesto de la presente invención se encuadra dentro de los materiales compuestos laminares “tipo sandwich” por comprender éstos al menos dos láminas exteriores de elevada resistencia mecánica entre las cuales se coloca un material menos denso y menos resistente.

La figura 1 muestra un esquema representativo del material (1) compuesto laminar tipo sándwich de la presente invención. Dicho material (1) compuesto comprende al menos dos láminas (2) y (2’) externas, cada una de las cuales comprende a su vez una superficie (2a) y (2a’) externa y una superficie (2b) y (2b’) interna, respectivamente. El material constitutivo de cada una de dichas láminas externas comprende una matriz polimérica en la que se encuentran embebidas fibras de refuerzo.

El material compuesto comprende, además, al menos dos láminas (3) y (3') internas dispuestas de forma adyacente a las superficies (2b) y (2b') internas de las láminas externas (2) y (2), respectivamente. Dichas láminas internas comprenden fibras de nanotubos de carbono.

Entre las láminas (3) y (3') internas se ubica un electrolito (4) polimérico.

El material compuesto de la presente invención puede comprender más de una lámina (2), estando dichas láminas dispuestas una sobre otra formando un conjunto continuo de láminas (2) ubicado en uno de los extremos del material compuesto.

De la misma manera, el material compuesto de la presente invención puede comprender más de una lámina (2'), estando dichas láminas dispuestas una sobre otra formando un conjunto continuo de láminas (2') ubicado en el extremo opuesto del material compuesto.

Asimismo, el material de la invención puede comprender más de una lámina (3), estando dichas láminas dispuestas una sobre otra formando un conjunto continuo de láminas (3) ubicado de forma adyacente a la superficie (2b) interna de la lámina (2) externa.

De igual forma, el material de la invención puede comprender más de una lámina (3'), estando dichas láminas dispuestas una sobre otra formando un conjunto continuo de láminas (3') ubicado de forma adyacente a la superficie (2b') interna de la lámina externa (2').

Como se ha indicado anteriormente, el material compuesto de la presente invención comprende al menos dos láminas (2) y (2') externas, donde cada una de ellas comprende una matriz polimérica. Ejemplos no limitativos de matrices poliméricas adecuadas para el material compuesto de la presente invención incluyen matrices termoplásticas (como por ejemplo matrices de polietileno, polipropileno, polieteretercetona o polifluoruro de vinilideno), termoestables (como por ejemplo matrices fenólicas, epoxis, amino urea formaldehido, de poliuretano, poliéster, vinil éster, poliamida, silicona, nitrilo, RTM6 o Hexcel 8852) y elastómeras (como por ejemplo matrices de caucho natural, poliisopreno, policloropreno, polibutadieno, caucho de estireno-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno, policloropreno, neopreno, poliéster, polisulfito, poliuretano y silicona).

En una realización preferida, la matriz polimérica es una matriz termoestable, más preferiblemente una matriz epoxi, poliester o vinil éster. Otras matrices preferidas son termoplásticos estructurales tales como polieteretercetona (PEEK), polietercetonacetona (PEKK), sulfuro de polifenileno (PPS) o polieterimida.

La matriz polimérica de las al menos dos láminas (2) y (2') externas del material compuesto de la presente invención comprende además fibras de refuerzo. Por el término "fibra de refuerzo" debe entenderse una fibra de un material orgánico o inorgánico capaz de conferir una mejora en las propiedades mecánicas de la matriz polimérica.

Ejemplos no limitativos de fibras de refuerzo adecuadas para el material compuesto de la presente invención incluyen fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras poliméricas (como por ejemplo fibras de fenileno benzobisoxazol, de polietileno o de polipropileno), fibras textiles (como por ejemplo fibras naturales de algodón o de lana) y fibras cerámicas.

En una realización particular, las fibras de refuerzo son fibras de carbono.

En una realización preferida, cada una de las al menos dos láminas (2) y (2') externas del material compuesto de la presente invención presenta un espesor de entre 1 y 100 mm, más preferiblemente entre 5 y 30 mm**.**

El material compuesto de la presente invención comprende además, tal y como se ha mencionado anteriormente, al menos dos láminas (3) y (3') internas, donde cada una de ellas comprende fibras de nanotubos de carbono.

En el contexto de la presente invención, el término "nanotubo de carbono" se refiere a una estructura considerada como procedente de una lámina de grafito enrollada sobre sí misma. Dependiendo del grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna. Los nanotubos de carbono conformados como si los extremos de un folio se uniesen por sus extremos formando el susodicho tubo, se denominan "nanotubos monocapa" o "de pared simple". Los nanotubos de carbono cuya estructura se asemeja a la de una serie de tubos concéntricos, incluidos unos dentro de otros, muñecas matrioskas, lógicamente, de diámetros crecientes desde el centro a la periferia se denominan "nanotubos multicapa".

En una realización preferida, los nanotubos de carbono empleados en la presente invención son nanotubos de carbono monocapa o nanotubos multicapa, más preferiblemente nanotubos de carbono multicapa, aún más preferiblemente nanotubos de carbono de entre 2 y 5 capas.

Los nanotubos de carbono empleados en la presente invención son además nanotubos con alta relación de aspecto, preferiblemente mayor de 100, altamente grafíticos y preferentemente alineados paralelamente al eje de la fibra.

En el contexto de la presente invención, el término “fibras de nanotubos de carbono” se refiere a un conjunto de nanotubos de carbono como se han definido anteriormente aglomerados tanto como filamentos o como película plana o lámina.

En una realización preferida, cada una de las al menos dos láminas (3) y (3’) internas que comprenden fibras de nanotubos de carbono del material compuesto de la presente invención presentan un espesor de entre 1 y 100 µm, más preferiblemente de 5 µm.

En una realización particular, la superficie de las al menos una de las dos láminas (3) y (3’) internas que comprenden fibras de nanotubos de carbono del material compuesto de la presente invención está además recubierta con otro tipo de material. El recubrimiento de las al menos dos láminas (3) y (3’) internas pueden estar tanto sobre la superficie en contacto con el electrolito como sobre la superficie en contacto con las al menos dos láminas (2) y (2’) externas o en ambas simultáneamente.

Ejemplos no limitativos de recubrimientos adecuados para las al menos dos láminas(3) y (3’) internas que comprenden fibras de nanotubos de carbono del material compuesto de la presente invención incluyen materiales cátodicos o ánodicos usados comúnmente para baterías como óxidos metálicos como por ejemplo Bi_2O_3, MnO_2, RuO_2, Fe_2O_3, Co_3O_4, $FeCo_2O_4$, $LiMn_2O_4$, $LiMnO_2$, $LiCoO_2$, LiV_2O_5, $LiNi_xCo_yO_z$, $NiCoMnO_4$ y combinaciones de los mismos; perovskitas con fórmula química ABO_3, donde 'A' y 'B' son dos cationes metálicos de tamaños diferentes, y O es un anión oxígeno que enlaza a ambos; óxidos mixtos como por ejemplo $LaMnO_3$, $LaNiO_3$, $SrRuO_3$ y combinaciones de los mismos; fosfatos de metales de transición como por ejemplo $LiFePO_4$, NiPO, $Co_3(PO_4)_2$ y combinaciones de los mismos; nitruros metálicos como por ejemplo VN, MoN, TiN y combinaciones de los mismos; metales como por ejemplo silicio, litio, germanio, estaño; polímeros conductores como por ejemplo poliacetileno, polipirrol, polianilina, poli(tiofeno), poli(3,4-etilenedioxitiofeno), poli(pirrol), policarbazol, poliindol, poliazepina y combinaciones de los mismos.

En una realización particular, cada una de las al menos dos láminas (3) y (3') internas que comprenden fibras de nanotubos de carbono del material compuesto de la presente invención presenta una superficie específica de entre 10 y 2600, más preferentemente entre 10 y 1000 m^2/g, aún más preferentemente 250 m^2/g.

El material compuesto de la presente invención comprende además un electrolito (4) polimérico dispuesto entre las al menos dos láminas (3) y (3') internas como se han definido anteriormente. El electrolito (4) polimérico puede usarse en forma de membrana, de gel, de fase porosa o de filamentos.

En una realización particular, el electrolito (4) polimérico es una combinación de un polímero y una sal.

Ejemplos no limitativos de polímeros adecuados para el electrolito (4) polimérico del material compuesto de la presente invención son polímeros no-iónicos tales como polímeros termoplásticos, polímeros termoestables o polímeros elastómeros, polímeros iónicos tales como policationes o polianiones con sus correspondientes contraiones.

Ejemplos no limitativos de polímeros termoplásticos adecuados para el electrolito polimérico del material compuesto de la presente invención incluyen polímeros hidrocarbonados como por ejemplo polifluoruro de vinilo, poli(fluoruro-hexfluoruro) de vinilideno, poliacrilonitrilo, polivinil alcohol, óxido de polietileno y combinaciones de los mismos.

Ejemplos no limitativos de policationes adecuados para el electrolito polimérico del material compuesto de la presente invención incluyen poli(dialildimetilamonio), poli(imidazolio), poli(sulfonio), poli(fosfonio) poli(amonio cuaternario), poli(piridinio) y combinaciones de los mismos.

Ejemplos no limitativos de polianiones adecuados para el electrolito polimérico del material compuesto de la presente invención incluyen polisacaridos, polisulfatos, polifosfatos, policarboxilatos y combinaciones de los mismos.

Ejemplos no limitativos de sales adecuadas para el electrolito (4) polimérico del material compuesto de la presente invención incluyen sales compuestas por cationes tales como H^+, Li^+, Na^+, K^+, Ag^+, Mg^{2+}, Zn^{2+}, imidazolio ($C_3H_5N_2^+$), tetraalquilamonio(NR_4^+), fosfonio (PR_4^+) y sulfonio (SR_3^+) y aniones tales como carbonato (CO_3^{2-}), oxalato ($C_2O_4^{2-}$), fluoruro (F^-), cloruro (Cl^-), hidroxilo (OH^-), metil

carbonato ($OCO_2CH_3^-$), sulfonilimidas tales como $(CF_3SO_2)_2N^-$, tetrafluoroboratos (BF_4^-), hexafluorophosfates PF_6^-, hexafluoroarsenato (AsF_6^-), cloratos (ClO_4^-) y triflatos (CF_3SO_3).

En una realización preferida, la sal es un líquido iónico.

El término “líquido iónico” se refiere a sales líquidas a temperatura ambiente, las cuales están constituidas por un catión orgánico o inorgánico y un anión orgánico o inorgánico. Ejemplos no limitativos de líquidos iónicos adecuados para el electrolito polimérico del material compuesto de la presente invención incluyen cationes orgánicos voluminosos y asimétricos tales como 1-alquil-3-metilimidazolio, 1-alquilpiridinio, N-metil-N-alquilpirrolidinio, amonio, fosfonio y sulfonio y un amplio abanico de aniones tales como aniones inorgánicos por ejemplo haluros, tetrafluoroboratos, tetarafluorofosfatos y aniones orgánicos como por ejemplo bistriflimida, cianamida, triflato y tosilato.

En otra realización preferida, el electrolito polimérico es una combinación de un polímero termoplástico y un líquido iónico. De forma preferente, el electrolito polimérico comprende entre 1 y 99% en peso de líquido iónico, más preferiblemente entre 50% y 70%, más preferiblemente 60% en peso, donde los porcentajes en peso son con relación al peso total de la combinación.

Aún más preferentemente el electrolito polimérico es una combinación de poli (fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVdF-co-HFP) como polímero no-iónico termoplástico y 1-butil-1-metilpirrolidinio-bis-(trifluorometilsulfonil)imida ($PYR_{14}TFSI$) como líquido iónico.

El líquido iónico $PYR_{14}TFSI$ presenta una amplia ventana de estabilidad electroquímica y alta conductividad iónica. Por otra parte, el copolímero PVDF-co-HFP presenta altas propiedades mecánicas y carácter semicristalino como matriz polimérica.

En una realización preferida, el electrolito polimérico presenta un espesor de entre 1 y 100 µm, más preferiblemente entre 1 y 50 µm, aún más preferentemente entre 1 y 20 µm, incluso más preferentemente en torno a 10 µm.

En una realización particular, la relación de espesor de cada una de las al menos dos láminas (3) y (3’) internas que comprenden las fibras de nanotubos de carbono respecto a la lámina de electrolítico (4) polimérico dispuesto entre ellas es de entre 1/2 y 1/5, más preferiblemente 1/5.

Sin estar ligado a ninguna teoría en particular, los autores de la presente invención creen que esta relación de espesor mejora la reproducibilidad del método de preparación del material compuesto de la presente invención, en particular para casos en los que se desean grandes áreas tales como áreas superiores a 100 cm^2.

En una realización particular, la relación de espesor de las al menos dos láminas (3) y (3') internas donde cada una de ellas comprende fibras de nanotubos de carbono y el electrolito (4) polimérico dispuesto entre las al menos dos láminas (3) y (3') internas respecto a las al menos dos láminas (2) y (2') externas donde cada una de ellas comprende una matriz polimérica y fibras de refuerzo es de 1/20. Esta relación de espesor da lugar a un peso neto total menor a la vez que mantiene las altas prestaciones mecánicas y de almacenamiento de energía.

Por otra parte, el material compuesto de la presente invención puede ser preparado mediante un método sencillo que puede integrarse en procesos continuos para la preparación de láminas como por ejemplo el proceso rollo-a-rollo. Por ello, otro aspecto de la presente invención se dirige al método de preparación del material (1) compuesto como se define anteriormente que comprende las etapas de a) ensamblar el electrolito (4) polimérico entre las al menos dos láminas (3) y (3') internas que comprenden fibras de nanotubos de carbono; b) intercalar la estructura resultante de la etapa a) entre las al menos dos láminas (2) y (2') externas que comprenden una matriz polimérica y fibras de refuerzo para dar lugar a una estructura tipo sándwich; y c) aplicar presión sobre la estructura resultante de la etapa b).

El método de la presente invención comprende por tanto una etapa a) de ensamblar el electrolito (4) polimérico entre las al menos dos láminas (3) y (3') internas que comprenden fibras de nanotubos de carbono.

Las fibras de nanotubos de carbono comprendidas en las al menos dos láminas internas se pueden preparar mediante el procedimiento descrito en los documentos EP2615193B1, EP2631330B1 y EP2631331A1.

En una realización particular, dicho procedimiento parte de una solución precursora de nanotubos de carbono, donde dicha solución contiene una mezcla de reactivos consistente en etanol o butanol que actúa como precursor de carbono o fuente de carbono para la obtención del nanotubo, un compuesto de azufre que actúa de promotor de la reacción, por ejemplo tiofeno, y un compuesto de hierro que actúa como precursor para la formación de hierro como catalizador, por ejemplo ferroceno. Como paso previo a su utilización, la solución puede ser sometida a agitación

magnética y ultrasonicación. La solución con estos tres componentes se inyecta a un pre-evaporador (pre-heater) donde la mezcla se evapora para pasar a continuación a un reactor que opera a una temperatura de entre 1000 y 1400ºC. Además de la mezcla, se inyecta al reactor una corriente de hidrógeno. En el interior del reactor se produce la reacción de los componentes de la mezcla inicial, de manera que se genera un aerogel de nanotubos de carbono. Por la parte inferior del reactor, se introduce una varilla que provoca la aglomeración de dicho aerogel de nanotubos de carbono a la vez que dicho aglomerado se adhiere a la varilla y se va extrayendo del reactor en forma de fibra. A medida que se extrae la fibra formada, ésta se va enrollando con ayuda de unos rodillos rotatorios, formando así una fibra condensada. El procedimiento permite obtener una fibra con una larga longitud en un corto periodo de tiempo (ver Figura 2a).

Las fibras de nanotubos de carbono resultantes pueden ser depositadas in-situ sobre un soporte laminar, como por ejemplo una lámina de tejido de fibras macroscópicas tales como fibras de Kevlar, fibras de vidrio o fibras de carbono.

Una vez obtenidas las láminas con las fibras de nanotubos de carbono, el electrolito polimérico es ensamblado entre al menos dos de ellas. El ensamblado tiene lugar mediante métodos de impregnación en disolución o en seco. De esta manera, tiene lugar la impregnación del electrolito polimérico en los poros de las láminas que comprenden las fibras de nanotubos de carbono.

Ejemplos no-limitativos de métodos de impregnación en disolución adecuados para el método de preparación de la presente invención son recubrimiento por inmersión, recubrimiento por centrifugado, colada, revestimiento por pulverización, cepillado e infusión, los cuales más preferentemente son seguidos de una etapa de secado posterior a la impregnación.

Un ejemplo no-limitativo de método de impregnación en seco adecuado para el método de preparación de la presente invención es el prensado tanto en frío como en caliente.

El método de la presente invención comprende además una etapa b) de intercalar la estructura resultante de la etapa a) entre las al menos dos láminas (2) y (2') externas que comprenden una matriz polimérica y fibras de refuerzo para dar lugar a una estructura tipo sándwich.

Las láminas (2) y (2') externas que comprenden una matriz polimérica y fibras de refuerzo pueden prepararse previamente siguiendo métodos conocidos en el estado

de la técnica. En una realización particular, la integración de las fibras de refuerzo en la matriz polimérica puede llevarse a cabo mediante un proceso de infusión en el cual se apilan varias capas del material de refuerzo en seco según una geometría deseada y se impregnan posteriormente del polímero en estado viscoso. En otra realización particular, láminas individuales del material de refuerzo se combinan con el polímero para formar el denominado “pre-peg” consistente en una capa de fibra y polímero en el cual el polímero no está del todo curado, pudiendo apilarse varias capas para posteriormente consolidar el material mediante presión en caliente.

El método de la presente invención comprende además una etapa c) de aplicar presión sobre la estructura resultante de la etapa b).

Un ejemplo no-limitativo de la etapa c) del método de la presente invención comprende aplicar una presión de alrededor de 4 MPa normal al plano de la estructura laminar, utilizando una prensa neumática convencional.

En una realización particular, las etapas b) y c) del método de la presente invención tienen lugar simultáneamente.

En una realización particular, el material obtenido tras la etapa c) es sometido a un proceso de curado.

Como se ha comentado previamente, dependiendo del método para preparar las láminas (2) y (2’) externas que contienen el material de refuerzo, el procedimiento de la presente invención puede requerir una etapa adicional de curado de la matriz polimérica que permite consolidar el material compuesto final.

Un ejemplo no limitativo de curado adecuado para el método de la presente invención incluye curado en una estufa a una temperatura comprendida entre 50 y 180ºC durante el tiempo suficiente para conseguir el grado de curado deseado en la pieza final, típicamente de un par de horas. Por ejemplo, el material puede calentarse a 60°C durante dos horas.

Otro aspecto de la presente invención se dirige a un supercondensador que comprende el material compuesto como se ha definido anteriormente.

El término “supercondensador” o “condensador electroquímico de doble capa” o “pseudocapacitor” o “ultracapacitor” o simplemente “EDLC” (por sus siglas en inglés) se refiere a un dispositivo electroquímico capaz de almacenar grandes cantidades de energía eléctrica en forma de cargas electrostáticas y cederla rápidamente en el

momento necesario. Están formados por pares de placas conductivas separadas por un medio dieléctrico. Su funcionamiento es muy similar al de un condensador a gran escala. Sin embargo, el nombre de supercondensador indica su mayor capacidad (medida en Faradios), miles de veces mayor que la capacidad de los condensadores electrolíticos de alta capacidad, pudiéndose además cargar y descargar en brevísimos periodos de tiempo.

En el material compuesto de la presente invención, las láminas (3) y (3') internas que comprenden fibras de nanotubos de carbono son conductoras y por ello, actúan como electrodos, mientras que el electrolito (4) polimérico promueve la transferencia iónica y almacenamiento de energía mediante procesos capacitivos no Faradaicos, actuando en su conjunto por tanto como un supercondensador.

La superficie específica de las placas de un supercondensador es el factor que más influye en su capacidad. En particular, las láminas internas que comprenden fibras de nanotubos de carbono del material de la presente invención presentan una alta superficie específica debido a su alta porosidad y, por tanto, una alta capacitancia. Esta alta porosidad de las láminas internas que comprenden las fibras de nanotubos de carbono del material de la presente invención también hace que la velocidad de carga y descarga del supercondensador sea mayor. Esto se debe a que la densidad de potencia y/o energía de un condensador es proporcional a su capacitancia específica (por unidad de masa), que a su vez aumenta con el grado de porosidad.

En una realización preferida, el material compuesto de la presente invención presenta una densidad de potencia de entre 3-50 kW/Kg.

Por su parte, las láminas (2) y (2') externas proporcionan al supercondensador una alta resistencia mecánica. Además, las distintas láminas que forman el material compuesto de la presente invención presentan una gran adherencia entre ellas y por tanto, una gran resistencia al fenómeno de delaminado.

Todas estas propiedades permiten que el material compuesto de la presente invención pueda ser empleado, además, como componente estructural en automoción y aeronáutica, en dispositivos eléctricos y/o electrónicos portátiles, microelectrónica, robótica, herramientas, sistemas de generación de energía (eólico, fotovoltaico, etc), acoplados a baterías, en grúas y equipos de construcción, industria textil/calzado, electrodomésticos.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1 – Preparación de una estructura laminar constituida por una lámina que contiene fibras de nanotubos de carbono/ membrana de polielectrolito/ lámina que contiene fibras de nanotubos de carbono.

Las fibras de nanotubos de carbono se prepararon previamente mediante el procedimiento descrito en cualquiera de los documentos EP2615193B1, EP2631330B1 y EP2631331A1. La figura 2(a) muestra una bovina de fibras de nanotubos de carbono obtenidas siguiendo dicho procedimiento. Las fibras resultantes consistían en una red de nanotubos largos de carbono altamente grafíticos empaquetados en ramilletes como se puede observar en las **Figuras 2 [(c) y (d)]**. Estas fibras fueron depositadas in-situ sobre una lámina de tejido de fibras de carbono. Dicho proceso se lleva a cabo, por ejemplo, mediante el embobinado de fibras de nanotubos de carbono sobre una bobina previamente recubierta con el tejido de fibras de carbono. Las fibras de nanotubos de carbono pueden embobinarse directamente a la salida del reactor químico en que se lleva a cabo su fabricación. En la **Figura 2 [(b)]** se muestra una lámina así obtenida que comprende las fibras de nanotubos de carbono, la cual presentaba alta porosidad con predominancia de meso y macroporos, un área superficial específica de 240 m^2/g y un espesor de 7 µm.

Posteriormente, el electrolito polimérico fue ensamblado entre dos láminas que contienen las fibras de nanotubos de carbono obtenidas según el párrafo precedente. En particular, se empleó como electrolito polimérico una membrana preformada de electrolito $PYR_{14}TFSI$/PVDF-co-HFP. La membrana del electrolito se preparó previamente con una racleta a partir de una disolución viscosa del polímero PVDF-co-HFP y del líquido iónico $PYR_{14}TFSI$ en un disolvente convencional. Las membranas producidas eran translúcidas y uniformes, sin evidencia de segregación de fases y con un espesor de 35 µm. En concreto, las membranas de electrolito se prepararon empleando una concentración de líquido iónico entre 50 y 70% en peso. En la **Figura 3 [(b)]** se muestra que para una concentración de 60% en peso de líquido iónico, las membranas muestran una óptima robustez mecánica y conductividad iónica y por lo tanto dicha concentración fue la empleada en el resto del presente ejemplo. La conductividad iónica de dicha membrana a temperatura ambiente fue de $4x10^{-4}$ S/cm, comparada con $2.7x10^{-3}$ S/cm del líquido iónico puro.

Posteriormente, la membrana de electrolito resultante se integró entre las láminas de fibras de nanotubos de carbono aplicando presión entre las capas, lo cual produce la impregnación de la membrana en los poros de las láminas de fibras de nanotubos de

carbono. La **Figura 3 (a)** muestra micrografías electrónicas de la estructura tipo-sándwich resultante donde las regiones de las intercaras de las láminas muestran la adecuada infiltración de la fase polimérica en los poros de las fibras de nanotubos de carbono, sin que se aprecien regiones secas.

EJEMPLO 2 – Preparación de un supercondensador con estructura tipo sándwich constituida por una lámina de resina epoxi y fibras de carbono/ lámina que contiene fibras de nanotubos de carbono/ membrana de polielectrolito/ lámina que contiene fibras de nanotubos de carbono/ lámina de resina epoxi y fibras de carbono.

La estructura resultante del ejemplo 1 fue intercalada entre dos láminas de resina epoxi que contenían embebidas fibras de carbono. Dicho procedimiento se efectuó mediante la aplicación de presión sobre la combinación obtenida. Se aplicó una presión de alrededor de 4MPa normal al plano de la estructura laminar, utilizando una prensa neumática de laboratorio de la marca CARVER modelo 3853. Posteriormente, la estructura resultante fue curada en una estufa a 60ºC durante dos horas.

La **Figura 4(a)** muestra un supercondensador estructural que comprende el material compuesto laminar resultante y la **Figura 4(b)** muestra la densidad de potencia y energía material compuesto laminar resultante durante las diferentes etapas del proceso de fabricación.

REIVINDICACIONES

1. Material (1) compuesto laminar tipo sándwich que comprende:
   - al menos dos láminas (2) y (2') externas, donde cada una de ellas comprende una superficie (2a) y (2a') exterior, respectivamente, y una superficie (2b) y (2b') interior, respectivamente, y donde cada una de dichas láminas (2) y (2') externas comprende una matriz polimérica y fibras de refuerzo;
   - al menos dos láminas (3) y (3') internas dispuestas de forma adyacente a las superficies (2b) y (2b') internas de las láminas (2) y (2'), respectivamente, donde cada una de las láminas (3) y (3') internas comprende fibras de nanotubos de carbono; y
   - un electrolítico (4) polimérico dispuesto entre las al menos dos láminas (3) y (3') internas.

2. Material compuesto según la reivindicación 1, donde la matriz polimérica es una matriz termoestable.

3. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde las fibras de refuerzo son fibras de carbono.

4. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde cada una de las al menos dos láminas (2) y (2') externas presentan un espesor de entre 1 y 100 mm.

5. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde cada una de las al menos dos láminas (3) y (3') internas presentan un espesor de entre 1 y 100 µm.

6. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde cada una de las al menos dos láminas (3) y (3') internas presentan una superficie específica de entre 10 y 2600 m^2/g.

7. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde el electrolito (4) polimérico comprende la combinación de un polímero y una sal.

8. Material compuesto según la reivindicación 7, donde la sal es un líquido iónico.

9. Material compuesto según la reivindicación 7, donde el polímero es un polímero termoplástico seleccionado entre polifluoruro de vinilo, poli(fluoruro-hexfluoruro) de vinilideno, poliacrilonitrilo, polivinil alcohol, óxido de polietileno y combinaciones de los mismos

10. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 donde el polímero es poli (fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVdF-co-HFP) y el líquido iónico es 1-butil-1-metilpirrolidinio-bis-(trifluorometilsulfonil)imida ($PYR_{14}TFSI$).

11. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, donde el líquido iónico se encuentra en una cantidad de entre 50% y 70% en peso respecto al peso de la mezcla total.

12. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, donde la relación de espesor de cada una de las al menos dos láminas (3) y (3') internas respecto al electrolítico (4) polimérico dispuesto entre ellas oscila entre 1/2 y 1/5.

13. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, donde la relación de espesor de las al menos dos láminas (3) y (3') internas respecto a las al menos dos láminas (2) y (2') externas es de entre 1/20.

14. Método de preparación del material compuesto según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-13 que comprende:
    a) ensamblar el electrolito (4) polimérico entre las al menos dos láminas (3) y (3') internas que comprenden fibras de nanotubos de carbono;
    b) intercalar la estructura resultante de la etapa a) entre las al menos dos láminas (2) y (2') externas que comprenden una matriz polimérica y fibras de refuerzo para dar lugar a una estructura tipo sándwich; y
    c) aplicar presión sobre la estructura resultante de la etapa b).

15. Supercondensador que comprende el material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-13.

16. Uso del el material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-13 como componente estructural en los sectores de automoción, aeronáutica, eléctrico,

electrónica, microelectrónica, robótica, herramientas, sistemas de generación de energía, construcción, industria textil/calzado o electrodomésticos.

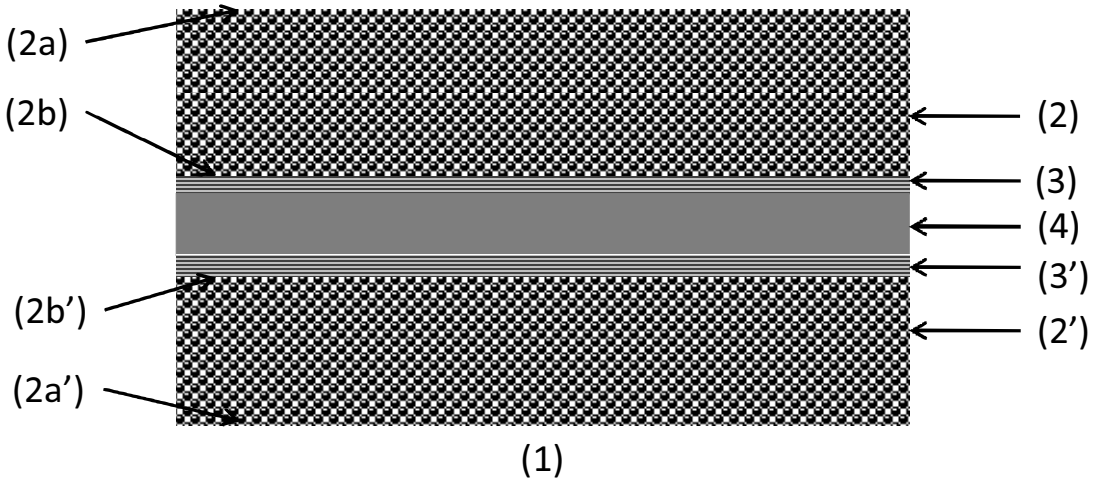


Figura 1

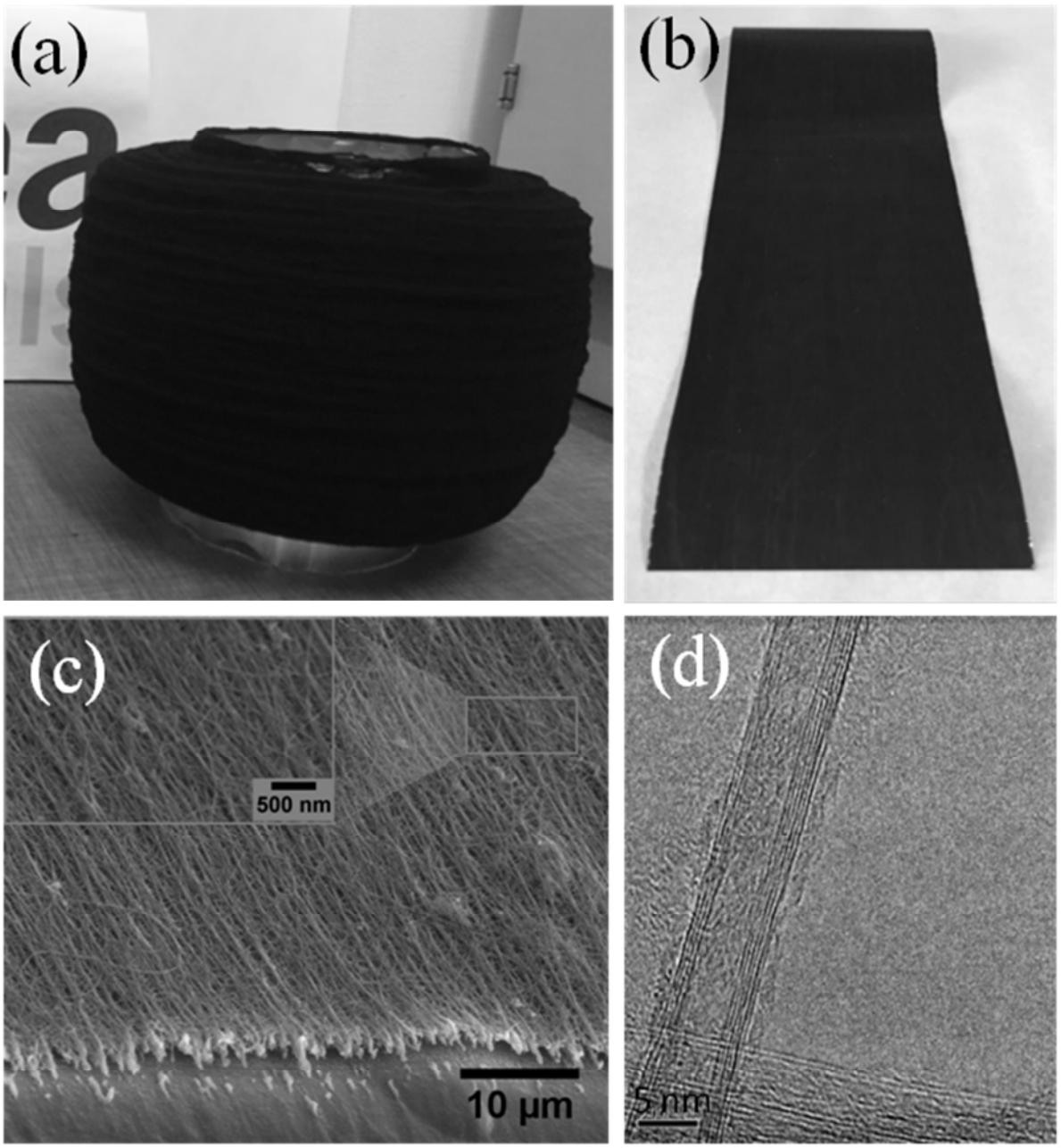
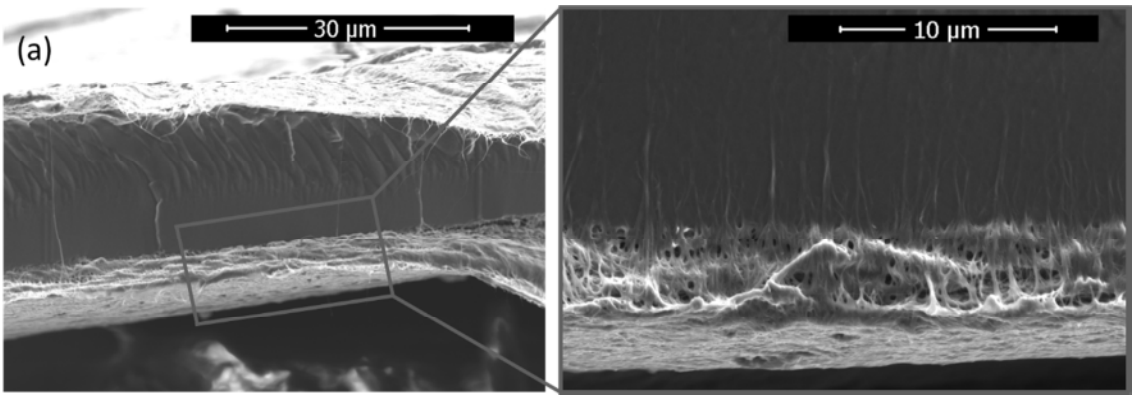


Figura 2


(a)
30 µm
10 µm

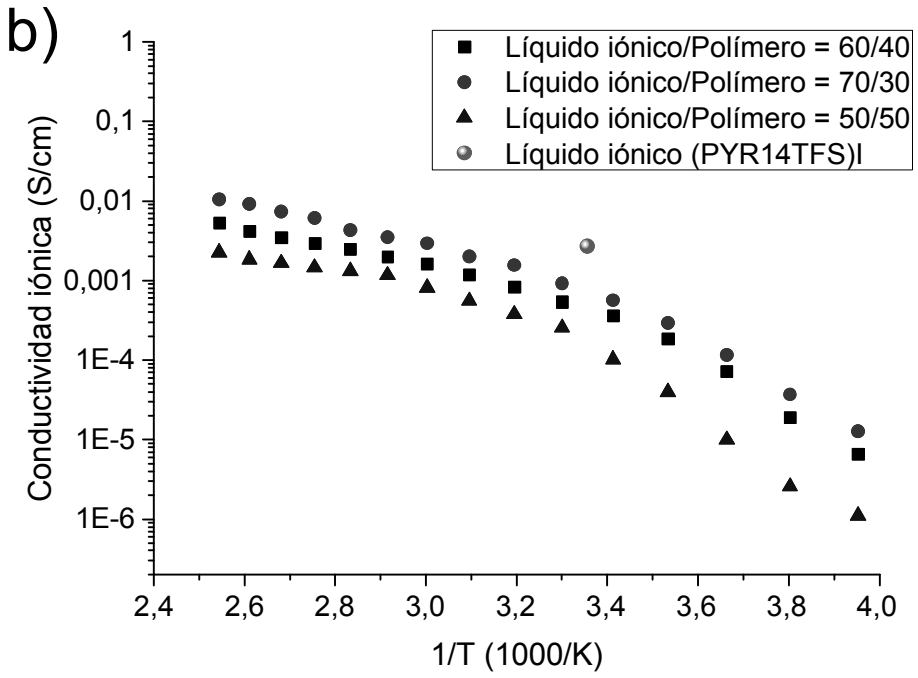
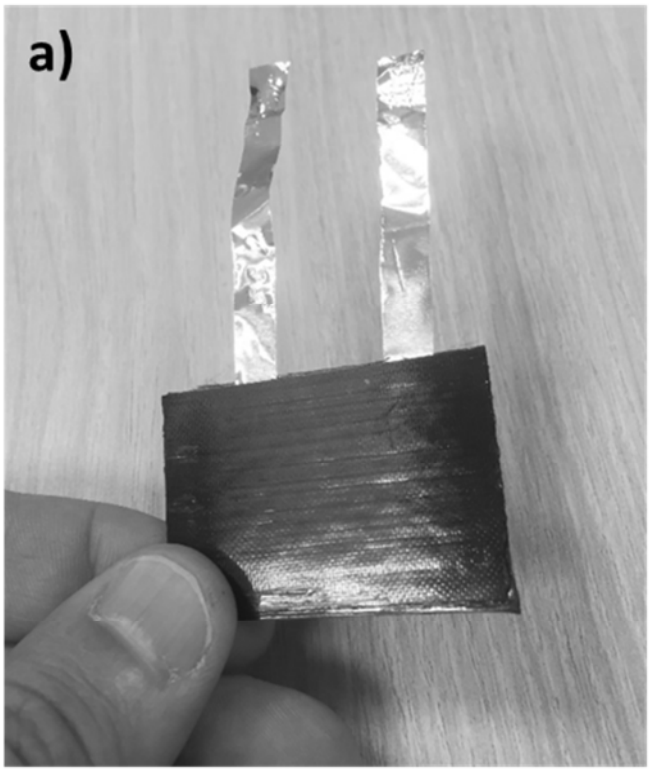

b)
Líquido iónico/Polímero = 60/40
Líquido iónico/Polímero = 70/30
Líquido iónico/Polímero = 50/50
Líquido iónico (PYR14TFS)I
Conductividad iónica (S/cm)
1
0,1
0,01
0,001
1E-4
1E-5
1E-6
2,4
2,6
2,8
3,0
3,2
3,4
3,6
3,8
4,0
1/T (1000/K)

Figura 3


a)

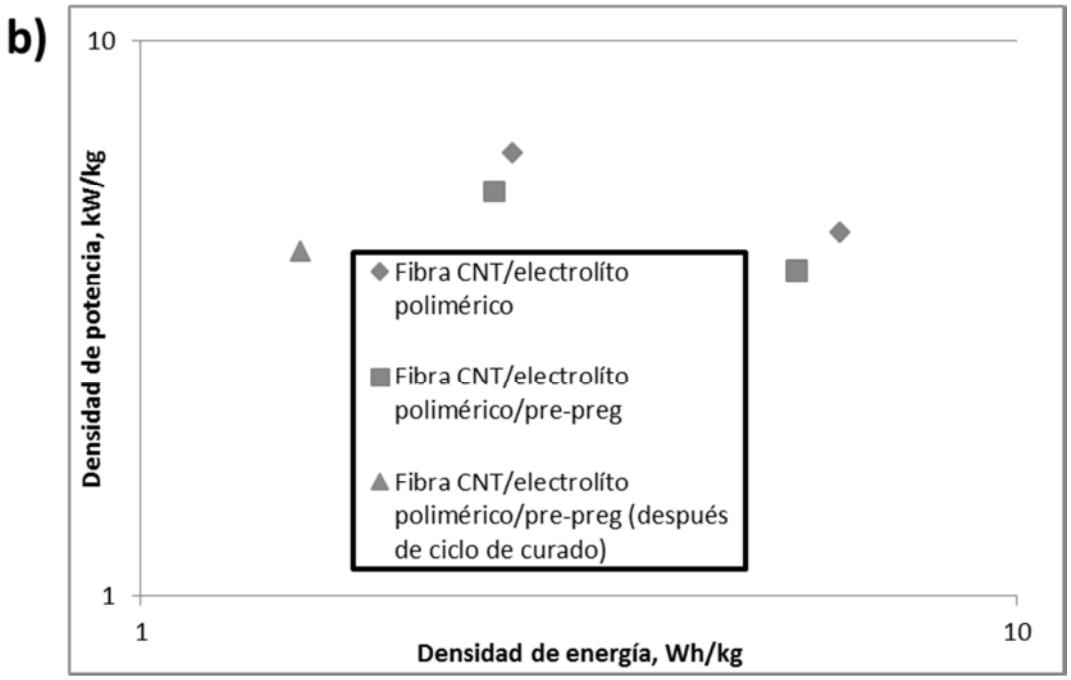

b)
10
1
1
10
Densidad de potencia, kW/kg
Densidad de energía, Wh/kg
Fibra CNT/electrolíto polimérico
Fibra CNT/electrolíto polimérico/pre-preg
Fibra CNT/electrolíto polimérico/pre-preg (después de ciclo de curado)

Figura 4

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201730017

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 10.01.2017

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) **Documentos citados**	**Reivindicaciones afectadas**
A	Yu Jin Kang et al. Enhancement of CNT/PET film adhesion by nano-scale modification for flexible all-solid-state supercapacitors. 15/11/2015, Vol. 355, Páginas 160 - 165, <DOI: doi:10.1016/j.apsusc.2015.07.108>. 1. Introduction, 2. Experimental	1-16
A	Kaempgen Martti et al. Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes. 30/04/2009, Vol. 9, Páginas 1872 - 1876, <DOI: doi: 10.1021/nl8038579 pubmed: 19348455>. Introduction, Device Fabrication	1-16
A	US 2012304599 A1 (HO WEN-HSIEN et al.) 06/12/2012, párrafos [0008-0018], [0025-0039]	1-16
A	Shi Shan et al. Flexible supercapacitors, 21/02/2013, Vol. 11, Páginas 371 - 377, <DOI: doi:10.1016/j.partic.2012.12.004>. 3. Flexible supercapacitors, Tabla 1	1-16
A	Pandey, G.P et al. Ionic liquid incorporated polymer electrolytes for supercapacitor application. 31/06/2010, Vol. 49A, Páginas 74-751. Materials and Methods Materials and Methods	1-16

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	**Examinador**	**Página**
10.04.2017	M. González Rodríguez	1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B32B27/12 (2006.01)
B32B37/02 (2006.01)
H01G9/00 (2006.01)

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

B32B, H01G

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, NPL, INSPEC, COMPENDEX, XPESP.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 10.04.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-16	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	1-16	**SI**
	Reivindicaciones		**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	Yu Jin Kang et al. Enhancement of CNT/PET film adhesion by nano-scale modification for flexible all-solid-state supercapacitor..	15.11.2015
D02	Kaempgen Martti et al. Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes.	30.04.2009
D03	US 2012304599 A1 (HO WEN-HSIEN et al.)	06.12.2012
D04	Shi Shan et al. Flexible supercapacitors.	21.02.2013
D05	Pandey, G.P et al. Ionic liquid incorporated polymer electrolytes for supercapacitor application.	31/06/2010

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

La solicitud se refiere a un material compuesto laminar tipo sándwich formado por dos láminas externas fabricadas en una matriz polimérica con fibras de refuerzo, dos láminas internas de fibras de nanotubos de carbono y un electrolito polimérico dispuesto entre las láminas internas. Es objeto de la solicitud asimismo el método de preparación del material compuesto, su uso como componente estructural en diferentes sectores industriales, así como un supercondensador fabricado con el mismo.

El documento D01 recoge la fabricación de supercondensadores flexibles a partir de un material compuesto tipo sándwich formado por dos láminas externas de polietilentereftalato (PET) que actúan como sustrato flexible de las dos capas internas de nanotubos de carbono (CNTs), disponiéndose en el interior del material un electrolito polimérico, donde el polímero es PS-PEO-PS (copolímero de poliestireno y óxido de etileno) y el líquido iónico es 1-etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida [EMIM][NTf_2] (Ver 1. Introduction, 2. Experimental). Aunque el material divulgado en este documento tiene una estructura tipo sándwich con dos láminas externas poliméricas, dos láminas internas de nanotubos de carbono y un electrolito polimérico en el interior, las láminas externas no consisten en un material compuesto de matriz polimérica con fibras de refuerzo, como se recoge en la reivindicación 1 de la solicitud.

El documento D02 divulga un supercondensador que consta de dos láminas finas de nanotubos de carbono que actúan como electrodos y colectores de carga, y en cuyo interior se dispone un electrolito polimérico (PVA/H_3PO_4). Las láminas de nanotubos de carbono se depositan sobre un polímero, en concreto polietilentereftalato (PET) (Ver Introduction, Device Fabrication). A diferencia del material recogido en la reivindicación 1 de la solicitud, las láminas externas del material divulgado en D02 son láminas de polietileno en lugar de un material compuesto con matriz polimérica y fibras de refuerzo.

El documento D03 describe un supercondensador flexible (100) así como su método de fabricación. El supercondensador (100) dispone de dos láminas externas (140) de protección fabricadas en aluminio o en un material polimérico (ej. polipropileno, polietilentereftalato), dos láminas internas (130) de nanotubos de carbono, y un electrolito polimérico (110) dispuesto entre dichas láminas internas, que comprende un polímero orgánico y una sal de litio. El procedimiento de fabricación se basa en el ensamble del electrolito polimérico entre las láminas de nanotubos de carbono y la aplicación de presión a alta temperatura (Ver párrafos [0008-0018], [0025-0039]). La diferencia entre el dispositivo divulgado en D03 y el reivindicado radica en la diferente naturaleza de las capas externas.

El documento D04 recoge los componentes de los supercondensadores flexibles: dos láminas plásticas externas que actúan como elementos protectores (polietilentereftalato (PET), PDMS, Teflon, etilvinil acetato (EVA)), dos láminas de carbono que actúan como electrodos y colectores de corriente, y un electrolito, que puede ser líquido o polimérico (ej. EMIBF_4/P(VDF-HFP)) (Ver 3. Flexible supercapacitors, Tabla 1). Las láminas externas utilizadas no son de material compuesto.

El documento D05 divulga un material compuesto laminar tipo sándwich de aplicación como supercondensador que comprende dos láminas de fibras de nanotubos de carbono multicapa (MWCNTs) entre las que se dispone un electrolito polimérico, formado por una combinación de un polímero y una sal, donde la sal es un líquido iónico (1-etil-3-metil-imidazolio trifluorometanosulfonato EMITf) y el polímero es poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVdF-co-HFP) (Ver Materials and Methods). A diferencia del material compuesto recogido en la reivindicación 1 de la solicitud, el material divulgado en D05 carece de dos láminas externas constituidas por una matriz polimérica y fibras de refuerzo.

En consecuencia, el material compuesto recogido en las reivindicaciones 1-13 de la solicitud difiere principalmente de los documentos citados en que ninguno de ellos contempla la utilización de una matriz polimérica con fibras de refuerzo en las láminas externas del material compuesto con la consiguiente mejora en sus valores de resistencia mecánica. De este modo, el material compuesto recogido en las reivindicaciones 1-13 de la solicitud cumple con los requisitos de novedad y actividad inventiva (Art. 6 y 8 Ley 11/86).

De la misma forma, cumplen con dichos requisitos el método de preparación del material contemplado en la reivindicación 14, el supercondensador fabricado con el mismo de la reivindicación 15 y el uso del material como componente estructural en diferentes sectores industriales recogido en la reivindicación 16 (Art. 6 y 8 Ley 11/86).