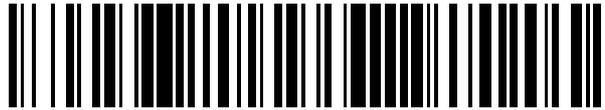


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 347**

21 Número de solicitud: 201630692

51 Int. Cl.:

C09J 163/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C08K 7/24 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

27.05.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

28.11.2017

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS (100.0%)
C/ TULIPÁN S/N
28933 MÓSTOLES (Madrid) ES

72 Inventor/es:

GONZALEZ PROLONGO, Silvia;
MORICHE TIRADO, Rocio;
SANCHEZ MARTINEZ, Maria;
JIMENEZ SUAREZ, Alberto;
DEL ROSARIO HERNANDEZ, Alberto y
UREÑA FERNANDEZ, Alejandro

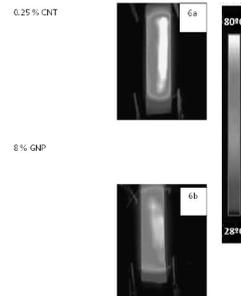
54 Título: **RESINAS REFORZADAS CON NANOPARTÍCULAS DE GRAFENO O CON UNA COMBINACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE GRAFENO Y NANOTUBOS DE CARBONO**

57 Resumen:

Resinas reforzadas con nanopartículas de grafeno o con una combinación de nanopartículas de grafeno y nanotubos de carbono.

La presente invención proporciona resinas reforzadas con nanopartículas de grafeno (GNP) o con una combinación de GNP y de nanotubos de carbono (CNT). También proporciona métodos de obtención de dichas resinas reforzadas, mediante dispersión de GNP o de una combinación de GNP y CNT en una resina, y su uso en la modificación de las propiedades de diferentes sustratos. El uso de las resinas reforzadas directamente como parte integrante de sustratos o su uso como revestimiento permite evitar la formación de hielo o provocar el desprendimiento de éste, y obtener una mayor resistencia al deterioro frente a condiciones atmosféricas adversas. La presente invención describe también métodos de curado de dichas resinas, de reparación de sustratos que las contienen y métodos para adherir dos sustratos basados en las propiedades que el refuerzo con GNP o con una combinación de GNP y CNT confiere a dichas resinas.

FIG.6



ES 2 644 347 A1

DESCRIPCIÓN

Resinas reforzadas con nanopartículas de grafeno o con una combinación de nanopartículas de grafeno y nanotubos de carbono.

5

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención describe resinas reforzadas con nanopartículas de grafeno (GNP), o con una combinación de nanopartículas de grafeno (GNP) y nanotubos de carbono (CNT). Las resinas de la presente invención se utilizan para la obtención de materiales, pinturas o revestimientos que evitan la formación o provocan el desprendimiento de hielo formado en diversos sustratos. La presente invención describe también métodos de curado de dichas resinas, de reparación de sustratos que las contienen y métodos para adherir dos sustratos basados en las propiedades que el refuerzo con GNP o con una combinación de GNP y CNT confiere a dichas resinas y a los sustratos que las contienen o a los cuales recubren.

10
15

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

La formación de hielo es un problema que afecta a diversos campos como la aeronáutica, la energía eólica, la fotovoltaica y a las plantas petrolíferas, entre otros [C. Antonini et al. Cold Regions Science and Technology 67:58-67, 2011]. La formación de hielo en las palas de un aerogenerador no sólo afecta a la aerodinámica del mismo, lo que provoca disminuciones de hasta el 50% en la producción de energía anual, sino que puede provocar fallos mecánicos y eléctricos [M. Susoff et al. Applied Surface Science 282:870-879, 2013]. Esto hace necesaria la implementación de métodos que eviten la formación o provoquen el desprendimiento del hielo formado.

20
25

Se conoce en el estado de la técnica el empleo de recubrimientos hidrófobos o superhidrófobos para aplicaciones antihielo que evitan la formación del mismo al no permitir que el agua moje la superficie [L. Oberli et al. Advances in Colloid and Interface Science 210:47-57, 2014].

También son conocidas en el estado de la técnica las sustancias líquidas con propiedades antihielo o deshielo. Dichas sustancias son de uso extendido en la industria aeronáutica, de ahí que existan numerosas patentes que protegen distintas

30

composiciones de este tipo de productos (US5759436, US 2004/0036054 A1, US 2003/0098438 A1 y US 2014/0042357).

5 Durante los últimos años han aparecido varios estudios en los cuales se utiliza la adición de nanotubos de carbono (CNT) en una matriz polimérica para incrementar sus propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas.

En dichos estudios se emplean sistemas que incluyen la adición de nanotubos de carbono (CNT) a la matriz polimérica para que, por calentamiento resistivo se produzca el deshielo [CN102460447 A]. En este caso, los autores han utilizado CNT incorporados o adheridos a fibras o materiales compuestos de fibras que a su vez se incorporan en resinas. Estos materiales consiguen elevar la temperatura gracias a su buena conductividad eléctrica, pero su conductividad térmica no es lo suficientemente elevada para distribuir homogéneamente el calor generado.

15 Se ha empleado asimismo la adición de grafeno en matrices poliméricas y composiciones sol-gel, para conseguir un calentamiento homogéneo manteniendo la transparencia de la matriz [US 2011/0297661 A1]. Para ello, se hace uso de las propiedades de conductividad térmica del grafeno, pero no de sus propiedades como conductor eléctrico. Por tanto, se utilizan composiciones en las que se induce el calentamiento de distintos materiales, pero sin el uso del efecto Joule. Es decir, el grafeno se usa en cantidades que no son suficientes para que tenga propiedades como conductor eléctrico, o bien, si las cantidades son suficientes para que el material resultante tenga propiedades conductoras, se procede a su aislamiento eléctrico, incluyendo un material adicional que sea aislante eléctrico.

20 También se han utilizado CNT para realizar el calentamiento de una estructura por microondas o por radiación UV, utilizando inducción electromagnética o radiación, preferentemente con el uso de emisores de infrarrojos o microondas [WO 2013172762 A1].

En estudios previos se ha comprobado que la adición de nanopartículas de grafeno (GNP) a una resina para obtener resinas reforzadas con GNP, produce un aumento del ángulo de contacto en ensayos de mojabilidad con agua, alcanzando valores superiores a 90°. Estas propiedades hacen que las resinas reforzadas con GNP sean materiales hidrófobos. Asimismo, cuando la adición de nanopartículas de grafeno (GNP) se realiza en concentraciones superiores al valor umbral de percolación eléctrica, las resinas reforzadas con GNP son también conductores eléctricos y producen un calentamiento por efecto Joule [S.G. Prolongo *et al.* European Polymer Journal 61: 206-214. 2014].

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a resinas reforzadas con nanopartículas de grafeno (GNP) o con una combinación de GNP y de nanotubos de carbono (CNT), a métodos de obtención de estas resinas reforzadas, y al uso de dichas resinas reforzadas
5 directamente como parte integrante de diferentes sustratos, o en revestimientos y pinturas para dichos sustratos, para la modificación de propiedades tales como la conductividad eléctrica y térmica en dichos sustratos.

Tanto las GNP como los CNT son nanopartículas, es decir, son partículas nanométricas de, al menos, una dimensión menor que 100 nm.

10 Las nanopartículas que refuerzan las resinas de la presente invención pueden ser nanopartículas de grafeno (GNP) o una combinación de nanopartículas de grafeno (GNP) y nanotubos de carbono (CNT).

La presente invención utiliza tanto resinas reforzadas con GNP como resinas reforzadas con una combinación de GNP y CNT para hacer uso de sus propiedades
15 eléctricas y térmicas.

De esta manera, las resinas reforzadas con nanopartículas de grafeno (GNPs), o con una combinación de GNP y nanotubos de carbono (CNT) según la presente invención, poseen superiores propiedades térmicas y eléctricas útiles en diversas aplicaciones industriales como integrantes de diferentes sustratos o como revestimientos o pinturas
20 de dichos sustratos.

En una realización de la presente invención, dichas resinas reforzadas forman parte directamente de un sustrato en el cual se necesita evitar la formación de hielo o provocar el desprendimiento de hielo formado en dicho sustrato.

En otra realización de la presente invención, dichas resinas reforzadas son integrantes
25 de una pintura o de un revestimiento que recubre un sustrato, en el cual se necesita evitar la formación de hielo o provocar el desprendimiento de hielo formado; o se utilizan para aumentar la resistencia al deterioro frente a condiciones atmosféricas adversas en dichos sustratos.

Las propiedades térmicas y eléctricas de dichas resinas reforzadas de la presente
30 invención también las hace útiles en la reparación de diversos sustratos, o en métodos para adherir dos sustratos diferentes.

Las propiedades eléctricas y térmicas que las resinas reforzadas de la presente invención confieren a los sustratos de los cuales forman parte en su composición, o a

los que recubren, provocan, al aplicar a los mismos un voltaje, un aumento homogéneo de la temperatura.

Dicho aumento homogéneo de la temperatura generado por las resinas reforzadas de la presente invención, también se puede producir de manera auxiliar por una segunda
5 vía: a través de una eficiente capacidad receptora de energía infrarroja proveniente del sol.

El grafeno es una forma alotrópica del carbono que forma a escala atómica una estructura bidimensional de celdillas hexagonales de tipo “panal”. El grafeno está presente en áreas de investigación y aplicaciones muy variadas gracias a su elevada
10 conductividad eléctrica, del orden de magnitud de 10^4 S/m en su plano principal y a su conductividad térmica cercana a los 5000 W/m K.

En esta invención se definen como nanopartículas de grafeno (GNP) las estructuras de grafeno en las cuales capas de grafeno se apilan mediante uniones de fuerzas de Van der Waals y que poseen un tamaño menor a 100 nm. Las GNP son, por tanto,
15 estructuras de carácter esencialmente bidimensional con tamaño nanométrico. Se define como plano principal de las nanopartículas de grafeno (GNP) al plano de crecimiento de la estructura “en panal”.

Se definen como nanotubos de carbono (CNT) a la forma alotrópica del carbono que presenta estructuras cilíndricas. Son, por tanto, a diferencia de las nanopartículas de
20 grafeno (GNP), nanopartículas de carácter monodimensional con tamaño nanométrico.

Las resinas reforzadas según la presente invención se obtienen por adición, de nanopartículas de grafeno (GNP) o de una combinación de nanopartículas de grafeno (GNP) y de nanotubos de carbono (CNT) mediante un proceso de dispersión de dichas nanopartículas. Dichas resinas son, por tanto, resinas reforzadas con GNP o resinas
25 reforzadas con una combinación de GNP y CNT.

La aplicación de un voltaje a las resinas reforzadas según la presente invención induce un aumento en la temperatura por efecto Joule.

Se define como efecto Joule al calor que se genera en un material conductor eléctrico como consecuencia de la circulación de corriente eléctrica por el mismo, hecho que
30 provoca un aumento de temperatura en dicho material.

La adición de nanopartículas de grafeno (GNP) o de una combinación de GNP y de nanotubos de carbono (CNT), induce un incremento de la conductividad eléctrica y térmica en las resinas. Este incremento en la conductividad térmica es directamente proporcional al contenido en GNP y CNT. No se observa un efecto de percolación en

la conductividad térmica, ya que el transporte de calor ocurre a través de fonones. Sin embargo, la conductividad eléctrica presenta un claro valor umbral de percolación, debido a la necesidad de percolación eléctrica en la red de nanopartículas. El valor umbral de percolación eléctrica se corresponde a una concentración mucho menor para los CNT que para las GNP (0,1 % y 2% en peso, respectivamente), diferencia debida a la geometría de las nanopartículas (monodimensional en CNT y bidimensional en GNP) y a la relación de forma.

Se define como valor umbral de percolación eléctrico a la concentración crítica de GNP o de CNT necesaria para la formación de una red interconectada de dichos GNP y/o CNT por la cual viajan electrones a lo largo de la resina reforzada, y se caracteriza por un aumento drástico en la conductividad, atribuido a la formación de dicha red conductora.

El calentamiento por efecto Joule depende por tanto de las conductividades eléctrica y térmica de las resinas que se utilicen, que, a su vez, dependen de la composición de nanopartículas utilizadas (cantidades de GNP y CNT). Las conductividades térmicas de las nanopartículas varían en rangos de 1 W/mK para carbono amorfo, a 5000 W/mK para una monocapa de grafeno. La conductividad térmica de nanotubos de carbono de pared múltiple es cercana a 3000 W/mK a temperatura ambiente. En contraste a esto, las nanopartículas de grafeno presentan una conductividad térmica “en el plano” muy elevada (valores mayores de 5000 W/mK) y una conductividad térmica “fuera del plano” más baja (~ 2 W/mK). Tanto la conductividad eléctrica de las GNP en su plano principal como de los CNT en la dirección del eje cilíndrico son muy elevadas, alcanzando valores del orden de magnitud de 10000 S/m.

Se ha comprobado además que, tanto las propiedades eléctricas como las propiedades térmicas de las resinas reforzadas según la presente invención, en las cuales se ha dispersado GNP o una combinación de CNT y GNP, dependen fuertemente de la geometría, tamaño y relación de forma de las nanopartículas que contienen. Así, mientras la adición de CNT provoca un aumento de la temperatura más elevado que la adición de GNP al aplicar un voltaje eléctrico menor (debido a la mayor conductividad eléctrica de los CNT), el calentamiento es más homogéneo al incrementar el contenido en GNP, debido a la mayor conductividad térmica de estos. Por tanto, las resinas reforzadas con GNP o con una combinación de GNP y CNT según la presente invención, consiguen utilizar la superior conductividad térmica de las GNP, cuando las GNP son utilizadas en exclusiva, o la superior conductividad térmica de las GNP junto con la superior conductividad eléctrica de los CNT al utilizar una combinación de ambos. Se obtienen así resinas reforzadas que producen un

calentamiento por efecto Joule más homogéneo, lo que posibilita el uso de dichas resinas reforzadas en aplicaciones industriales, tales como la prevención de formación de hielo en una superficie o provocar el desprendimiento del mismo.

5 Las resinas reforzadas según la presente invención contienen pues GNP o una combinación de GNP y CNT. El aumento de temperatura que generan dichas resinas mediante efecto Joule las hace útiles como parte íntegra de sustratos, o como pintura o revestimiento de éstos, cuando se requiere la prevención de la formación de hielo o su desprendimiento de la superficie de dichos sustratos.

10 El aumento de la temperatura que las resinas reforzadas con GNP o con una combinación de GNP y CNT generan en materiales dentro del ámbito de la presente invención, tanto cuando forman parte íntegra de ellos, como cuando se aplican sobre ellos como pintura o como revestimiento, se produce por dos vías: (1) mediante la aplicación de un voltaje suficiente para provocar el aumento de temperatura requerido o, (2) auxiliariamente, a través de una eficiente capacidad receptora de energía infrarroja
15 proveniente del sol.

El calentamiento por efecto de la energía solar (2) se produce debido a que el sustrato, pintura o revestimiento se oscurece por la adición de las nanopartículas de grafeno (GNP) aumentando la cantidad de radiación absorbida. Este modo de calentamiento se emplea como método auxiliar al calentamiento por efecto Joule obtenido por la
20 aplicación de un voltaje.

El calentamiento provocado, junto con el carácter hidrofóbico debido a la adición de las nanopartículas de grafeno, disminuye el deterioro causado por el hielo en un sustrato que comprenda las resinas reforzadas según la presente invención.

Una realización de la presente invención son los métodos de obtención de resinas reforzadas con GNP o con una combinación de GNP y CNT que comprenden:
25

(i) dispersar una cantidad de nanopartículas de grafeno (GNP), o de una combinación de GNP y nanotubos de carbono (CNT), en una mezcla de monómeros de una resina,

(1) realizando 1-10 ciclos de calandrado;
30 (2) manteniendo la velocidad de cada ciclo de calandrado entre 150 y 500 rpm; y
(3) reduciendo la separación entre rodillos en cada ciclo de calandrado entre 150 y 2 μ m.

(ii) eliminar gases formados bajo vacío,

35 (iii) añadir un compuesto entrecruzante, y

(iv) realizar el curado de la mezcla obtenida en (iii),

y donde la cantidad de GNP, o de la combinación de GNP y CNT, es al menos suficiente para alcanzar las concentraciones de umbral de percolación eléctrico de las GNP y de los CNT correspondientes que integran dicha resina.

5 Son compuestos entrecruzantes de la presente invención compuestos que provoquen la polimerización, y comprenden en particular, aminas aromáticas.

Son resinas de la presente invención las resinas termoestables, en particular, epoxídicas bicomponentes.

10 La utilización del calandrado para la obtención de las resinas reforzadas de la presente invención, facilita la dispersión de las nanopartículas y provoca además una extensión de las GNP, consiguiendo así resinas reforzadas que poseen una mayor conductividad eléctrica.

15 Una realización de la presente invención es el método de obtención de resinas reforzadas con GNP, en el que en la etapa (i) comprende en (1) al menos 3 ciclos de calandrado, (2) manteniendo la velocidad de los ciclos de calandrado entre 200 y 400 rpm e incrementando la velocidad en cada ciclo de calandrado sucesivo, y (3) reduciendo la separación entre rodillos en cada ciclo de calandrado entre 120 y 15 μm .

20 Otra realización de la presente invención es un método de obtención de resinas reforzadas con GNP o con una combinación de GNP y CNT, en el que la etapa (ii) se realiza a una temperatura comprendida entre 50-90°C durante al menos 10 minutos.

Otra realización de la presente invención es un método de obtención de resinas reforzadas con GNP o con una combinación de GNP y CNT, en el que la etapa (iv) se realiza de manera convencional aumentando la temperatura de la mezcla obtenida en la etapa (iii).

25 Una realización de la presente invención es un método de obtención de resinas reforzadas con GNP, o con una combinación de GNP y CNT, en el que la etapa (iv) se realiza aplicando un voltaje de 75 a 300V y aumentando la temperatura de la mezcla obtenida en la etapa (iii).

30 Otra realización de la presente invención es un método de obtención de resinas reforzadas con GNP o con una combinación de GNP y CNT según lo descrito anteriormente, en el que la etapa (i) (2) se mantiene la velocidad de los ciclos de calandrado entre 200 y 400 rpm, y se incrementa dicha velocidad en cada ciclo de calandrado sucesivo.

Una realización de la presente invención es un método de obtención de resinas reforzadas con GNP o con una combinación de GNP y CNT en el que la etapa (i) comprende (1) 7 ciclos de calandrado, en (2) manteniendo la velocidad de los ciclos de calandrado a 250 rpm y (3) reduciendo la separación entre rodillos en cada ciclo de calandrado entre 150 y 5 μm .

En el EJEMPLO 1 se describe un método de obtención resinas reforzadas según los procedimientos de la presente invención con contenidos de GNP de 1.5, 2, 3, 5 y 8 % en peso respectivamente.

Tal como se recoge en la sección de EJEMPLOS, la conductividad térmica de las resinas reforzadas según la presente invención, aumenta proporcionalmente con la adición de diferentes tipos de nanopartículas (GNP y/o CNT). La utilización de dichas resinas reforzadas a elevadas temperaturas hace importante determinar la temperatura máxima a la cual se pueden utilizar. Esto se realiza en el EJEMPLO 2, donde se caracterizan resinas reforzadas según la presente invención mediante Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA).

La técnica DMTA mide la visco-elasticidad en función de la temperatura y determina el módulo de almacenamiento de una resina aplicando una fuerza oscilante a dicha resina.

Como las resinas utilizadas en la presente invención son resinas termoestables es posible asociar la temperatura máxima de utilización de dichas resinas reforzadas según la presente invención con la temperatura de transición vítrea.

Se define como temperatura de transición vítrea (T_g) a aquella temperatura a la cual las resinas experimentan un fuerte cambio en sus propiedades físicas y mecánicas. Por debajo de dicha temperatura la resina se encuentra en estado vítreo, pero por encima de dicha temperatura T_g la resina pasa a un estado gomoso o elastomérico, con propiedades elásticas.

La Tabla 1 del EJEMPLO 2 y los gráficos en FIG. 1 muestran estos valores.

Las resinas reforzadas con GNP según la presente invención presentan un módulo de almacenamiento elevado a temperatura ambiente que disminuye ligeramente al aumentar la temperatura. La rigidez de dichas resinas cambia de manera abrupta a altas temperaturas, hecho asociado a la α -relajación desde el estado de almacenamiento al estado elástico de dicha resina termoestable. La adición de GNP o CNT a las resinas provoca un aumento en el módulo de almacenamiento a temperatura ambiente, pero, además, provoca una disminución de la temperatura de transición vítrea. El módulo medido más elevado corresponde a una resina reforzada

con 8% en peso de GNP. El valor alcanzado es un 42% más elevado que el de la resina sin GNP. En el caso de resinas reforzadas solamente con CNT, el módulo solamente se incrementa un 15% independientemente de la cantidad de CNT añadida a la resina. Esto pone de manifiesto la superioridad de las propiedades termomecánicas de las resinas reforzadas según la presente invención ya que gracias a su contenido en GNP alcanzan valores del módulo de almacenamiento mucho más elevados.

El módulo de almacenamiento está asociado con la energía almacenada en el material mientras que el módulo de pérdida está asociado con la energía disipada por el material.

La sección correspondiente al EJEMPLO 3 muestra la conductividad térmica de las resinas reforzadas según la presente invención. En concreto, FIG.2 muestra la variación de la conductividad térmica debido a la adición de diferentes cantidades de nanopartículas de grafeno (GNP) y de nanotubos de carbono (CNT) a las resinas según la presente invención. La conductividad térmica aumenta proporcionalmente con la cantidad de GNP o CNT añadidos a la resina. Los mayores valores los obtienen las resinas reforzadas con GNP según la presente invención.

En contraste con la conductividad térmica, la conductividad eléctrica muestra un valor umbral de percolación eléctrica. Además, éste es diferente en función de la nanopartícula utilizada (FIG.3, EJEMPLO 4). En el caso de resinas reforzadas exclusivamente con CNT, el valor umbral de percolación eléctrica se alcanza con concentraciones próximas a 0,1 % en peso, mucho más bajas que en resinas reforzadas con GNP según la presente invención, con valores cercanos al 2% en peso.

Las resinas reforzadas según la presente invención utilizan efecto Joule para calentar el propio material o la superficie de sustratos en los que se requiere el desprendimiento de hielo formado o evitar su formación. Se ha medido el efecto Joule en resinas reforzadas según la presente invención y además se ha comparado con el efecto Joule que se obtiene en resinas reforzadas exclusivamente con CNT (EJEMPLO 5). Para ello, en el apartado 5.1 del EJEMPLO 5 se ha procedido a medir la temperatura en función del voltaje aplicado (FIG. 4) y también la intensidad de corriente junto con la temperatura alcanzada en función del voltaje aplicado (FIG. 5).

Los resultados muestran que el aumento en la concentración de nanopartícula dispersada en la resina induce un aumento de la corriente eléctrica para el mismo voltaje aplicado (CNT en FIG 4a y GNP en FIG 4b) debido a una mayor conductividad

eléctrica. Además, este incremento de la corriente eléctrica también supone un mayor incremento en la temperatura alcanzada debido al efecto Joule. Los resultados muestran también una dependencia del efecto Joule con respecto a la nanopartícula utilizada (CNT o GNP). Para una misma corriente eléctrica transportada, la temperatura alcanzada es diferente para resinas reforzadas con CNT o con GNP.

La FIG. 5 muestra un resumen de las conductividades eléctricas de resinas reforzadas con CNT o resinas reforzadas con GNP según la presente invención y la temperatura máxima alcanzada en función del voltaje aplicado. Se puede comprobar que, a mayor conductividad eléctrica, la temperatura alcanzada es mayor con menores voltajes suministrados.

El aumento de la concentración de las nanopartículas dispersadas en la resina hace aumentar la conductividad eléctrica, lo cual se observa por un aumento de la corriente eléctrica transportada para un mismo voltaje. Este aumento de la corriente eléctrica transportada se traduce en un incremento mayor de la temperatura por efecto Joule.

Por otro lado, en la FIG. 6 se analiza la homogeneidad del calentamiento provocado por efecto Joule tanto para resinas reforzadas con GNP según la presente invención, como para resinas reforzadas exclusivamente con CNT. Para ello se ha utilizado termografía infrarroja.

Para explicar los resultados obtenidos en la FIG. 6, debemos tener en cuenta los resultados que muestra la FIG. 4. Tanto las resinas reforzadas con GNP según la presente invención, como las resinas reforzadas exclusivamente con CNT alcanzan altas temperaturas cercanas a los 75°C, pero el voltaje aplicado es diferente. Las resinas reforzadas con GNP según la presente invención, requieren voltajes más elevados que las resinas reforzadas exclusivamente con CNT. Sin embargo, en las resinas reforzadas con GNP según la presente invención, la homogeneidad del calentamiento es superior. Así, al analizar (FIG. 6) las resinas reforzadas exclusivamente con CNT presentan áreas con temperaturas diferentes (representadas por la mayor o menor oscuridad en las imágenes termográficas), de 60 a 80°C, mientras que las resinas reforzadas con GNP según la presente invención presentan una temperatura homogénea en toda el área estudiada.

Finalmente, en el EJEMPLO 6 se ha analizado la reproducibilidad del calentamiento obtenido por las resinas reforzadas según la presente invención para su aplicación industrial. FIG 7 muestra varios ciclos de calentamiento por efecto Joule que son el resultado de aplicar el mismo voltaje varias veces, durante un periodo corto de tiempo, a resinas reforzadas exclusivamente con CNT (0.1% CNT en FIG. 7a) y a resinas

reforzadas con GNP según la presente invención (10% GNP en FIG. 7b). El calentamiento por efecto Joule es reproducible ya que en todos los ciclos se obtiene la misma temperatura máxima.

5 Se puede concluir entonces que el uso de las resinas reforzadas con GNP según la presente invención, proporciona propiedades térmicas superiores a las que existen actualmente en el mercado en los materiales que las integran, y que el uso de las resinas reforzadas con una combinación de GNP y CNT según la presente invención, presentan propiedades térmicas y eléctricas superiores a los materiales conocidos en el estado de la técnica.

10 Una realización de la presente invención es una resina reforzada con una concentración de al menos 7% de en peso, obtenible según los procedimientos de la presente invención.

15 Una realización de la presente invención es una resina reforzada con una concentración de GNP comprendida entre 7 y 15% en peso, obtenible según los procedimientos de la presente invención.

Otra realización es una resina reforzada con 8% de GNP, obtenible según los procedimientos de la presente invención.

Otra realización es una resina reforzada con 10% de GNP, obtenible según los procedimientos de la presente invención.

20 Una realización de la presente invención son resinas reforzadas con una combinación de GNP y CNT caracterizadas porque las concentraciones de GNP y CNT están cada una por encima de las concentraciones umbral de percolación eléctrico de dichos GNP y CNT correspondientes, integrantes de dicha resina reforzada.

25 Una realización de la presente invención es una resina reforzada con al menos 7% de GNP y al menos 0.05% de CNT en peso.

Otra realización de la presente invención es una resina reforzada con 8% de GNP y 0,1% de CNT en peso.

Otra realización de la presente invención es una resina reforzada con 10% de GNP y 0,1% de CNT en peso.

30 Una realización de la presente invención es un material caracterizado porque comprende una resina reforzada con GNP o con una combinación de GNP y CNT descrita en las realizaciones anteriores.

Una realización de la presente invención es un material de acuerdo con cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente, caracterizado porque dicho material es una pintura.

5 Una realización de la presente invención es un material de acuerdo con cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en la presente invención, caracterizado porque dicho material es un revestimiento.

A efectos de la presente invención se define revestimiento como un material que recubre la superficie de otro material para su protección o para mejorar su aspecto y/o propiedades físicas.

10 Una realización de la presente invención es un método de evitar la formación de hielo o de desprender el hielo formado en un sustrato o en la superficie de un sustrato que comprende, respectivamente,

- incluir en la composición de dicho sustrato una resina reforzada, o un material que comprende dichas resinas reforzadas, según las realizaciones descritas
15 anteriormente; o
- recubrir la superficie del sustrato con una resina reforzada según la presente invención, una pintura o recubrimiento que comprenden dichas resinas reforzadas según las realizaciones descritas anteriormente, y

20 aplicar en dicho sustrato, o en la superficie de dicho sustrato, un voltaje que genera un aumento de la temperatura por efecto Joule en el sustrato, o en la superficie del sustrato, suficiente para evitar la formación de hielo o desprender el hielo formado en dicho sustrato o en la superficie de dicho sustrato.

En otra realización de la presente invención el método de evitar la formación de hielo o de desprender el hielo formado descrito anteriormente, se caracteriza porque el voltaje
25 aplicado en dicho sustrato, o en la superficie de dicho sustrato es de entre 75 y 300 V.

Otra realización de la presente invención es el método para evitar la formación de hielo o de desprender el hielo formado descrito anteriormente, donde además se expone dicho sustrato o la superficie de dicho sustrato al sol.

30 Una realización de la presente invención es un método de reparación de un sustrato o de la superficie de un sustrato que comprende,

- (i) dispersar una cantidad de GNP o de una combinación de GNP y CNT en una mezcla de monómeros de una resina,
 - (1) realizando de 1 a 10 ciclos de calandrado,

- (2) manteniendo la velocidad en cada ciclo de calandrado entre 150 y 500 rpm, y
 - (3) reduciendo la separación entre rodillos en cada ciclo de calandrado entre 150 y 2 μm ;
- 5 (ii) eliminar gases formados bajo vacío;
- (iii) añadir un compuesto entrecruzante;
- (iv) añadir la mezcla obtenida en la etapa (iii) en el sustrato o en la superficie del sustrato a reparar, y
- (v) realizar el curado de la mezcla obtenida en la etapa (iii), aplicando un voltaje de
 10 entre 75 y 300V y aumentando la temperatura en el sustrato o en la superficie del sustrato.

La cantidad de GNP, o la cantidad de una combinación de GNP y CNT, utilizadas en dicha realización resultan, respectivamente, en concentraciones en peso de la mezcla obtenida en la etapa (iii) superiores a las concentraciones de umbral de percolación
 15 eléctrico de dichos GNP y CNT, y son, por tanto, suficientes para generar un calentamiento por efecto Joule mediante la aplicación de un voltaje en dichas resinas o en los sustratos y/o materiales en los que se integran.

Más preferentemente, las cantidades de GNP y CNT utilizadas en el método de reparación de un sustrato o de la superficie de un sustrato según lo descrito
 20 anteriormente, resultan en concentraciones de entre 1.5 y 15% en peso GNP y entre 0.01 y 0.5% en peso de CNT, y en todo caso están por encima de las necesarias para superar las concentraciones de umbral de percolación eléctrico.

Una realización de la presente invención es un método de reparación de un sustrato o de la superficie de un sustrato según lo descrito anteriormente, caracterizado por (i)
 25 dispersar una cantidad de GNP, o de una combinación de GNP y CNT que resulta en una concentración de al menos 7% de GNP, o de al menos 7% en peso de GNP y de al menos 0.05% en peso de CNT en la mezcla obtenida en la etapa (iii).

Otra realización de la presente invención es un método para adherir un sustrato A a un sustrato B que comprende:

- 30 (i) dispersar una cantidad de GNP o de una combinación de GNP y CNT en una mezcla de monómeros de una resina
- (1) realizando de 1 a 10 ciclos de calandrado y

- (2) manteniendo la velocidad en cada ciclo de calandrado entre 150 y 500 rpm;
 - (3) reduciendo la separación entre rodillos en cada ciclo de calandrado entre 150 y 2 μm ;
- 5 (ii) eliminar gases formados bajo vacío;
- (iii) añadir una cantidad estequiométrica de un compuesto endurecedor;
- (iv) añadir la mezcla obtenida en (iii) sobre una superficie del sustrato A;
- (v) poner en contacto la superficie del sustrato A de la etapa (iv) con una superficie del sustrato B y
- 10 (vi) aplicar sobre cualquiera de las superficies en contacto un voltaje de entre 75 y 300 V y aumentar la temperatura para provocar el curado de la mezcla obtenida en la etapa (iii) y la adhesión de las superficies en contacto del sustrato A y del sustrato B respectivamente; y donde la cantidad de GNP, o las cantidades de GNP y CNT utilizadas, resultan, respectivamente, en concentraciones en peso de la mezcla
- 15 obtenida en la etapa (iii) superiores a las concentraciones de umbral de percolación eléctrico de dichos GNP y CNT

Más preferentemente, las cantidades de GNP y CNT utilizadas en el método para adherir un sustrato A a un sustrato B descrito anteriormente, resultan en concentraciones de entre 1.5 y 15% en peso GNP y entre 0.01 y 0.5% en peso de

20 CNT, y en todo caso están por encima de las necesarias para superar las concentraciones de umbral de percolación eléctrico.

Una realización de la presente invención es un método para adherir un sustrato A a un sustrato B según lo descrito anteriormente, caracterizado por (i) dispersar una cantidad de GNP, o de una combinación de GNP y CNT que resulta en una concentración de al

25 menos 7% de GNP, o al menos 7% en peso de GNP y al menos 0.05% en peso de CNT de la mezcla obtenida en la etapa (iii).

Una realización es el uso de resinas reforzadas con GNP o con una combinación de GNP y CNT según la presente invención para la fabricación de pinturas.

Otra realización es el uso de resinas reforzadas con GNP o con una combinación de

30 GNP y CNT según la presente invención para la fabricación de revestimientos.

Otra realización es el uso de resinas reforzadas según la presente invención para la protección de materiales frente a condiciones atmosféricas adversas.

En el ámbito de la presente invención se definen como condiciones atmosféricas adversas, como aquellas que provocan una helada y, por tanto, en las que se produce la formación de hielo sobre una superficie de un material expuesto a dichas condiciones atmosféricas adversas.

5

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1: Módulos de almacenamiento y pérdida en resinas reforzadas con diferentes concentraciones de CNT (1a) o GNP (1b) en función de la temperatura.

10 FIG. 2: Valores de conductividad térmica en resinas reforzadas con GNP según la presente invención y en resinas reforzadas exclusivamente con CNT.

FIG. 3: Curvas de conductividad eléctrica en resinas reforzadas con GNP según la presente invención y en resinas reforzadas exclusivamente con CNT.

15

FIG. 4: Medida de la corriente eléctrica y del incremento de temperatura asociado en función del voltaje aplicado en resinas reforzadas exclusivamente con CNT (4a) y en resinas reforzadas con GNP según la presente invención (4b).

20 FIG. 5: Valores de conductividad eléctrica de resinas reforzadas exclusivamente con CNT (5a) y en resinas reforzadas con GNP según la presente invención (5b) junto con la temperatura alcanzada en función del voltaje aplicado.

25 FIG. 6: Imágenes de termografía infrarroja de resinas reforzadas exclusivamente con 0,25% de CNT (6a) y de resinas reforzadas con 8% de GNP según la presente invención (6b).

30 FIG. 7: Experiencias cíclicas de calentamiento por efecto Joule aplicando 50V durante 30 min en resinas reforzadas con 0.5% de CNT (7a) y con 10% de GNP según la presente invención (7b).

EJEMPLOS

EJEMPLO 1: Método de obtención

Se ha utilizado grafeno suministrado por XG Science, bajo la marca comercial M25,
5 con una pureza >99,5% en peso, consistente en nanopartículas con un espesor medio
de 6-8 nm lateralmente y un tamaño medio de 25 μm .

Se ha utilizado una resina epoxi con el monómero básico DGEBA (Araldite LY556,
bisfenol A diglicidil éter) y un compuesto endurecedor de tipo amina aromática
(Araldite XB3473, mezcla de dietiltoluendiamina y de 1,2-diaminociclohexano), ambos
10 de Huntsman.

El procedimiento de dispersión consta de 7 ciclos de calandrado con diferentes rodillos
espaciados entre 15 y 5 μm e incrementando la velocidad en cada ciclo: 250, 300 y
350 rpm. La dispersión se realizó en la mezcla monomérica de la resina. Una vez
completada la dispersión, se procede a eliminar los gases de la mezcla bajo
15 condiciones de vacío (40 mbar) a 80°C durante 15 minutos. Posteriormente se añade
el endurecedor en una proporción 100:23 (LY556:XB3473) en peso para alcanzar la
proporción estequiométrica. Se realiza el curado de la resina a 140°C durante 8 horas.

El porcentaje de nanopartículas de grafeno (GNP) se determinó en función del valor
umbral de percolación.

20 Se obtuvieron resinas reforzadas con GNP con 1.5, 2, 3, 5 y 8% en peso de
nanopartículas de grafeno (GNP).

EJEMPLO 2: Caracterización por DMTA

Se realizaron medidas de DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis) de muestras
25 de resinas reforzadas con CNT y resinas reforzadas con GNP según la presente
invención, usando el modo de flexión de viga en voladizo simple en un aparato de
DMTA V Rheometric Scientific. Las medidas se realizaron a 1 Hz, en un rango de
temperatura de 30 a 220°C, a una velocidad de calentamiento de 2°C por minuto. Las
dimensiones de las muestras eran de 35x12x1,5 mm^3 . Se midieron el módulo de
30 almacenamiento (E'), el módulo de pérdida (E'') y la tangente de pérdida (Tan Delta)
en función de la temperatura.

En la siguiente Tabla 1 y en los gráficos de FIG. 1 se recogen estos valores.

Tabla 1: Resultados de DMTA. Valores de la temperatura de transición vítrea y del módulo de almacenamiento a temperatura ambiente para resinas reforzadas con diferentes cantidades de GNP según la presente invención y para resinas reforzadas con diferentes cantidades de CNT.

Muestra	E' (GPa) a 30°C	T_g (°C)
Resina	2.13 ± 0.06	170.4 ± 0.1
0.1% CNT	2.41 ± 0.07	171.8 ± 0.1
0.3% CNT	2.06 ± 0.20	166.0 ± 0.2
0.5% CNT	2.38 ± 0.12	172.3 ± 0.1
1.5% GNP	2.30 ± 0.20	169.8 ± 0.7
2.0% GNP	1.81 ± 0.09	172.5 ± 0.3
3.0% GNP	2.21 ± 0.35	171.5 ± 0.2
5.0% GNP	2.30 ± 0.10	172.1 ± 0.4
8.0% GNP	3.05 ± 0.10	171.3 ± 2.5

15 Las resinas utilizadas son termoestables, por lo cual, es posible asociar la temperatura máxima de utilización con la temperatura de transición vítrea.

Los gráficos 1a y 1b (FIG.1) muestran que la adición de GNP o CNT a las resinas, provoca un aumento en el módulo de almacenamiento a temperatura ambiente, pero, además, provoca también una disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g).

20 El módulo medido más elevado corresponde a una resina reforzada con 8% en peso de GNP según la presente invención. El valor alcanzado es un 42% más elevado que el de la resina no reforzada con GNP. Sin embargo, la incorporación de porcentajes más elevados de GNP no se traduce necesariamente en una mayor rigidez. De hecho, en el caso de resinas reforzadas exclusivamente con CNT el módulo solamente se
25 incrementa un 15% independientemente de la cantidad de CNT dispersada en la resina.

EJEMPLO 3: Medida de conductividad térmica

30 La medida de la conductividad térmica se realizó comparando resinas reforzadas exclusivamente con CNT y resinas reforzadas con GNP según la presente invención.

La difusividad térmica se midió con un aparato Laserflash LFA 457 Microflash, usando un rango de temperatura de 20 a 200°C. En el análisis de transferencia de calor, la

difusividad térmica es igual a la conductividad térmica dividida por la densidad y la capacidad calorífica específica a presión constante. La difusividad térmica mide la habilidad de un material para conducir energía térmica en relación con su habilidad para almacenarla.

- 5 Para calcular la conductividad térmica, la capacidad calorífica específica se determinó por calorimetría mediante Differential Scanning Calorimetry (DSC, Mettler Toledo mod.822e) mientras que la densidad de las resinas reforzadas con CNT o GNP se midió con una balanza Mettler Toledo ($\pm 0,001$ mg), equipada con un kit de medida de densidad.
- 10 La FIG.2 muestra la variación de las conductividades térmicas para resinas reforzadas con diferentes cantidades de GNP según la presente invención y para resinas reforzadas con diferentes cantidades de CNT. La conductividad térmica aumenta proporcionalmente con la cantidad de GNP o CNT dispersada en la resina. Los mayores valores los obtienen las resinas reforzadas con GNP de la presente
- 15 invención.

EJEMPLO 4: Medida de la conductividad eléctrica.

La medida de la conductividad eléctrica compara las propiedades eléctricas de resinas reforzadas exclusivamente con CNT y de resinas reforzadas con GNP según la

20 presente invención.

La medida de la conductividad eléctrica se realizó siguiendo la norma ASTM D257. Para ello, se conectó un equipo de Source-Meter Unit (Keithley 2410 de Keithley Instruments) a través de una interfaz GPIB a un PC. La resistencia eléctrica se determinó mediante la ley de Ohm calculando la pendiente de la curva intensidad de

25 corriente-voltaje, de la cual se puede determinar la conductividad eléctrica teniendo en cuenta la geometría de las muestras utilizadas ($10 \times 10 \times 1$ mm³).

En contraste con la conductividad térmica, la conductividad eléctrica muestra un valor umbral de percolación eléctrica. Además, el valor es diferente en función de la nanopartícula utilizada (FIG.3). Así, la concentración de nanopartículas dispersadas en

30 la resina que se requiere para alcanzar el valor umbral de percolación eléctrica es diferente para los casos en los que se añaden CNT o GNP a la resina. En el caso de dispersión exclusivamente de CNT el valor umbral de percolación eléctrica se alcanza con valores próximos a 0,1 % en peso, mucho más bajos que resinas reforzadas con GNP según la presente invención, que requiere valores cercanos al 2% en peso.

EJEMPLO 5: Determinación del efecto Joule

5.1.- Medida de temperatura en función de la conductividad eléctrica.

Para el estudio del calentamiento por efecto Joule de los nanocompuestos de la presente invención, se utilizó el aparato de Source-Meter Unit (Keithley 2410 de Keithley Instruments) junto con termómetro digital laser IR. Se realizaron distintos experimentos para analizar varios parámetros como el aumento de la temperatura en función de la corriente eléctrica utilizada (FIG. 4). Se utilizaron resinas reforzadas con GNP según la presente invención y resinas reforzadas exclusivamente con CNT. En todos los casos la corriente eléctrica aumenta de manera lineal con el voltaje aplicado, indicando que en todos los casos estudiados se cumple la ley de Ohm. Los resultados muestran que el aumento de la cantidad de nanopartícula utilizada (CNT en 4a y GNP en 4b) induce un aumento de la corriente eléctrica para el mismo voltaje aplicado debido a la mayor conductividad eléctrica. Además, este incremento de la corriente eléctrica también supone un mayor incremento en la temperatura alcanzada debido al efecto Joule.

Los resultados también muestran una dependencia con la nanopartícula utilizada (CNT o GNP). Para una misma corriente eléctrica transportada, la temperatura alcanzada es diferente en resinas reforzadas exclusivamente con CNT que en resinas reforzadas con GNP según la presente invención.

La FIG. 5 muestra un resumen de las conductividades eléctricas de resinas reforzadas exclusivamente con CNT o resinas reforzadas con GNP según la presente invención y la temperatura máxima alcanzada en función del voltaje aplicado. Se puede comprobar que, a mayor conductividad eléctrica, la temperatura alcanzada es mayor con menores voltajes suministrados.

El aumento de la concentración de la nanopartícula dispersada en la resina hace aumentar la conductividad eléctrica, lo cual se observa por un aumento de la corriente eléctrica transportada para un mismo voltaje. Este aumento de la corriente eléctrica transportada se traduce en un incremento mayor de la temperatura por efecto Joule.

30

5.2.- Medida de la homogeneidad del calentamiento por efecto Joule

Para analizar la homogeneidad del calentamiento por efecto Joule, se han estudiado por termografía resinas reforzadas con GNP según la presente invención frente a resinas reforzadas exclusivamente con CNT.

Teniendo en cuenta los resultados de las imágenes termográficas que muestra la FIG.6 la homogeneidad del calentamiento es superior en las resinas reforzadas con GNP según la presente invención. La temperatura alcanzada se muestra en función de la intensidad del sombreado de la imagen termográfica. Así, las zonas blanquecinas corresponden a temperaturas elevadas, cercanas a los 80°C y las zonas más oscuras corresponden a temperaturas más bajas. La resina reforzada exclusivamente con CNT (6a) presenta diferencias importantes en el sombreado de la imagen, con zonas que varían entre los 60 y 80°C. En contraste a esta situación, la resina reforzada con GNP según la presente invención (6b) presenta una imagen con menos variaciones en la intensidad del sombreado, es decir, presenta una temperatura homogénea debido a su mayor conductividad térmica. La menor conductividad térmica de las resinas reforzadas exclusivamente con CNT induce la aparición de zonas con diferente temperatura.

15 EJEMPLO 6: Reproducibilidad del calentamiento por efecto Joule

Se aplicaron voltajes de 50V durante 30 minutos a resinas reforzadas con GNP según la presente invención, con un contenido de 0.5% en peso de CNT (7a) y un contenido de 10% de GNP (7b). Transcurridos los 30 minutos se elimina la corriente durante 5 minutos. En ambas figuras observamos que el calentamiento es reproducible ya que las resinas reforzadas con las distintas nanopartículas alcanzan en cada ciclo la misma temperatura máxima.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de una resina reforzada con nanopartículas de grafeno (GNP) o con una combinación de GNP y nanotubos de carbono (CNT) que
5 comprende:
- (i) dispersar una cantidad de GNP, o de una combinación de GNP y CNT, en una mezcla de monómeros de una resina,
- (1) realizando entre 1 a 10 ciclos de calandrado;
10 (2) manteniendo la velocidad de los ciclos de calandrado entre 150 y 500 rpm;
y
(3) reduciendo la separación entre rodillos en cada ciclo de calandrado entre 150 y 2 μm ;
- (ii) eliminar gases formados bajo vacío,
(iii) añadir un compuesto entrecruzante, y
15 (iv) realizar el curado de la mezcla obtenida en (iii),
y donde la cantidad de GNP, o de la combinación de GNP y CNT, es al menos suficiente para alcanzar las concentraciones de umbral de percolación eléctrico de las GNP y los CNT correspondientes, integrantes de la resina reforzada.
2. El procedimiento de obtención según la reivindicación 1, caracterizado porque en
20 la etapa (i) se dispersa GNP y porque comprende en (1) al menos 3 ciclos de calandrado, (2) manteniendo la velocidad de los ciclos de calandrado entre 200 y 400 rpm, y (3) reduciendo la separación entre rodillos en cada ciclo de calandrado en el rango de 120 a 15 μm .
3. El procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2,
25 donde la etapa (ii) se realiza a una temperatura comprendida entre 50 y 90°C durante al menos 10 min.
4. El procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde la etapa (iv) se realiza aplicando un voltaje de 75 a 300 V y aumentando la temperatura de la mezcla obtenida en la etapa (iii).
- 30 5. El procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque la resina reforzada obtenida es una resina epoxi termoestable.

6. El procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque el compuesto entrecruzante es una amina aromática.
7. El procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque en la etapa (i) (2) se mantiene la velocidad de los ciclos de calandrado entre 200 y 400 rpm y se incrementa dicha velocidad en cada ciclo de calandrado sucesivo.
8. El procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque en la etapa (i) comprende (1) 7 ciclos de calandrado, (2) manteniendo la velocidad de los ciclos de calandrado a 250 rpm y (3) reduciendo la separación entre rodillos en cada ciclo de calandrado entre 150 y 5 μm .
9. Resina reforzada con GNP obtenible según el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizada porque la concentración de GNP es de al menos 7% en peso de la resina.
10. Resina reforzada con GNP obtenible según la reivindicación 9, caracterizada porque la concentración de GNP está comprendida entre 7 y 15% en peso de la resina.
11. Resina reforzada con una combinación de GNP y CNT obtenible según el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizada porque la concentración de GNP y de CNT es de al menos 7 y 0.05% en peso de la resina respectivamente.
12. Resina reforzada con una combinación de GNP y CNT caracterizada porque las concentraciones de GNP y CNT están por encima de las concentraciones de umbral de percolación eléctrico de las GNP y los CNT correspondientes, integrantes de la resina reforzada.
13. Resina reforzada según cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12 caracterizada porque comprende 8 % de GNP y 0,1% de CNT en peso.
14. Resina reforzada según cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12 caracterizada porque comprende 10% de GNP y 0,1% de CNT en peso.
15. Material caracterizado porque comprende una resina reforzada según las reivindicaciones 9-14.
16. El material de la reivindicación 15 caracterizado porque es una pintura.
17. El material de la reivindicación 15 caracterizado porque es un revestimiento.

18. Método para evitar la formación de hielo o para desprender el hielo formado en un sustrato o sobre una superficie de un sustrato, que comprende, respectivamente,
- incluir en la composición de dicho sustrato una resina reforzada según las reivindicaciones 9 a 14, o un material según las reivindicaciones 15 a 17; o
 - 5 - recubrir la superficie del sustrato con una resina según las reivindicaciones 9 a 14 o con un material según las reivindicaciones 15 a 17, y
- aplicar en el sustrato o en la superficie de dicho sustrato un voltaje que genera un aumento de la temperatura por efecto Joule, en el sustrato o en la superficie del sustrato, suficiente para evitar la formación de hielo o desprender el hielo formado
- 10 en dicho sustrato o sobre la superficie de dicho sustrato.
19. El método para evitar la formación de hielo o de desprender el hielo formado de la reivindicación 18, caracterizado porque además se expone el sustrato, o la superficie del sustrato, al sol.
20. El método para evitar la formación de hielo o de desprender el hielo formado en un sustrato o en la superficie de un sustrato, según cualquiera de las
- 15 reivindicaciones 18 o 19, caracterizado porque el voltaje aplicado se encuentra entre 75 y 300 V.
21. Método de reparación de un sustrato, o de la superficie de un sustrato, que comprende,
- 20 (i) dispersar una cantidad de GNP, o de una combinación de GNP y CNT, en una mezcla de monómeros de una resina,
 - (1) realizando entre 1 a 10 ciclos de calandrado;
 - (2) manteniendo la velocidad de los ciclos de calandrado entre 150 y 500 rpm; y
 - 25 (3) reduciendo la separación entre rodillos en cada ciclo de calandrado entre 150 y 2 μm ;
 - (ii) eliminar gases formados bajo vacío,
 - (iii) añadir un compuesto entrecruzante, y
 - (iv) añadir la mezcla obtenida en la etapa (iii) en el sustrato o sobre la superficie del sustrato a reparar y;
 - 30 (v) realizar el curado de la mezcla obtenida en la etapa (iii) aplicando un voltaje, de entre 75 y 300V y aumentando la temperatura en el sustrato, o en la superficie del sustrato;

y donde la cantidad de GNP, o la cantidad de una combinación de GNP y CNT, utilizada resultan, respectivamente, en concentraciones en peso de la mezcla obtenida en la etapa (iii) superiores a las concentraciones de umbral de percolación eléctrico de dichos GNP y CNT.

5 22. El método de reparación de la reivindicación 21 caracterizado porque en la etapa (i) se dispersa una cantidad de GNP o de una combinación de GNP y CNT que resulta en al menos 7% en peso de GNP o, de al menos 7% en peso de GNP y de al menos 0.05% en peso de CNT de la mezcla obtenida en la etapa (iii).

10 23. Método para adherir un sustrato A a un sustrato B caracterizado porque comprende:

(i) dispersar una cantidad efectiva de GNP o de una combinación de GNP y CNT en una mezcla de monómeros de una resina,

(1) realizando entre 1 a 10 ciclos de calandrado;

15 (2) manteniendo la velocidad de los ciclos de calandrado entre 150 y 500 rpm; y

(3) reduciendo la separación entre rodillos en cada ciclo de calandrado entre 150 y 2 μm ;

(ii) eliminar gases ocluidos bajo vacío,

(iii) añadir un compuesto entrecruzante;

20 (iv) añadir la mezcla obtenida en (iii) sobre una superficie del sustrato A;

(v) poner en contacto la superficie del sustrato A de la etapa (iv) con una superficie del sustrato B;

25 (vi) aplicar sobre cualquiera de las superficies en contacto un voltaje de entre 75 y 300 V y aumentar la temperatura para provocar el curado de la mezcla obtenida en la etapa (iii) y adherir las superficies en contacto del sustrato A y del sustrato B respectivamente;

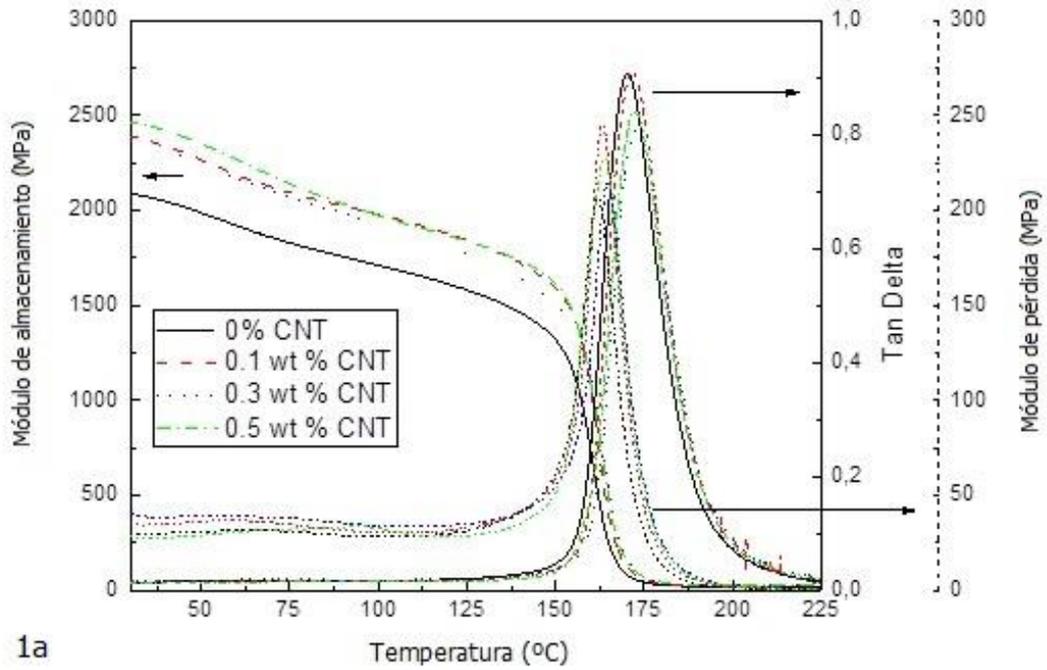
30 y donde la cantidad de GNP, o las cantidades de GNP y CNT utilizadas, resultan, respectivamente, en concentraciones en peso de la mezcla obtenida en la etapa (iii) superiores a las concentraciones de umbral de percolación eléctrico de dichos GNP y CNT.

24. El método de la reivindicación 23 caracterizado porque en la etapa (i) se dispersa una cantidad de GNP o de una combinación de GNP y CNT que resulta en al

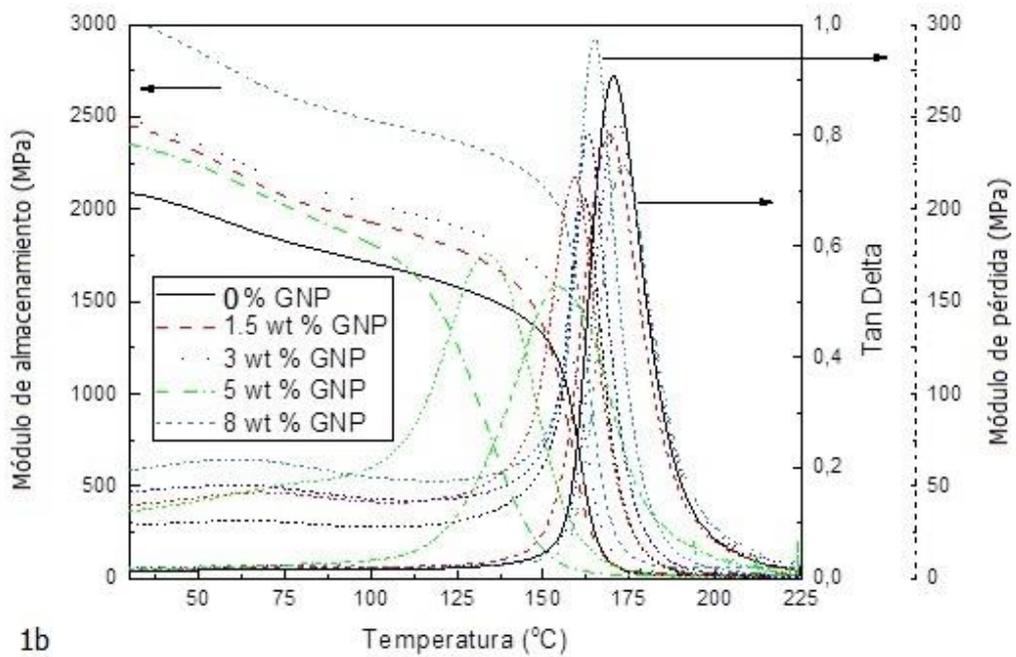
menos 7% en peso de GNP o, al menos 7% en peso de GNP y al menos 0.05% en peso de CNT de la mezcla obtenida en la etapa (iii).

25. Uso de las resinas reforzadas de las reivindicaciones 9-14 para fabricación de pinturas.
- 5 26. Uso de las resinas reforzadas de las reivindicaciones 9-14 para fabricación de revestimientos.
27. Uso de las resinas reforzadas de las reivindicaciones 9-14 para la protección de sustratos frente a condiciones atmosféricas adversas.
- 10 28. El uso de la reivindicación 27 caracterizado porque las condiciones atmosféricas adversas consisten en una helada y la protección de los sustratos afectados por dichas condiciones comprenden evitar la formación de hielo o desprender el hielo formado sobre dichos sustratos.

FIG.1



1a



1b

FIG.2

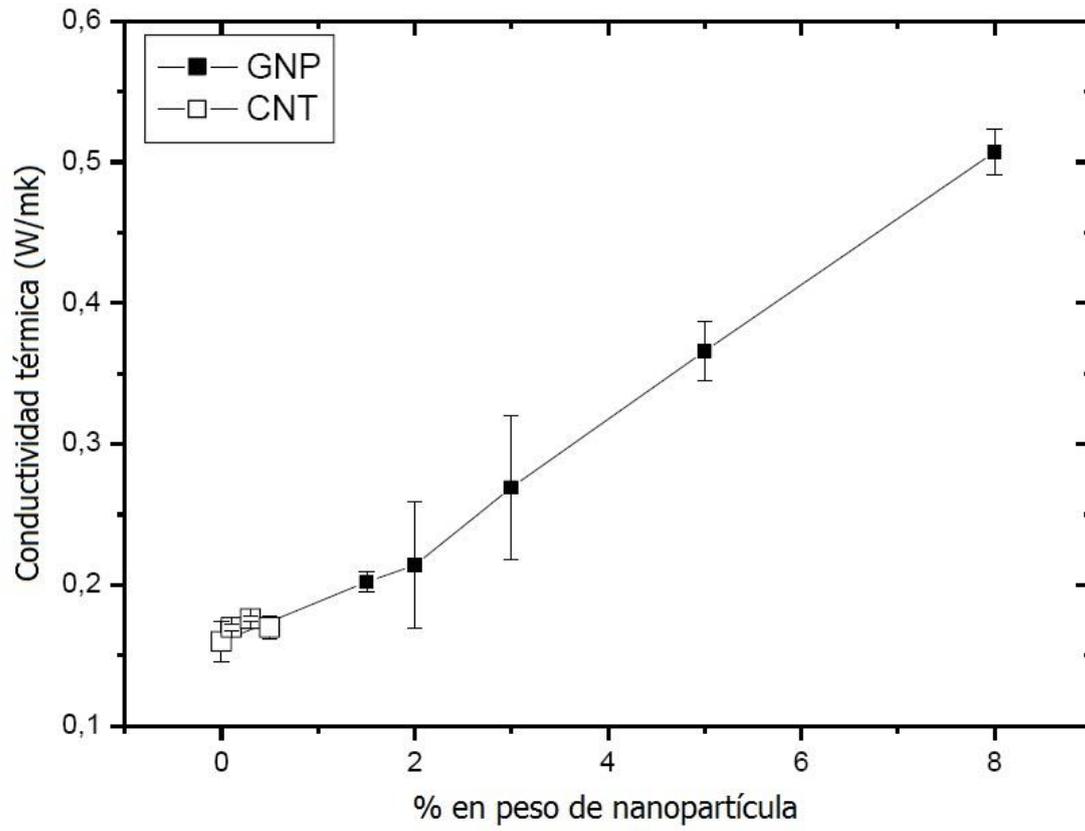


FIG.3

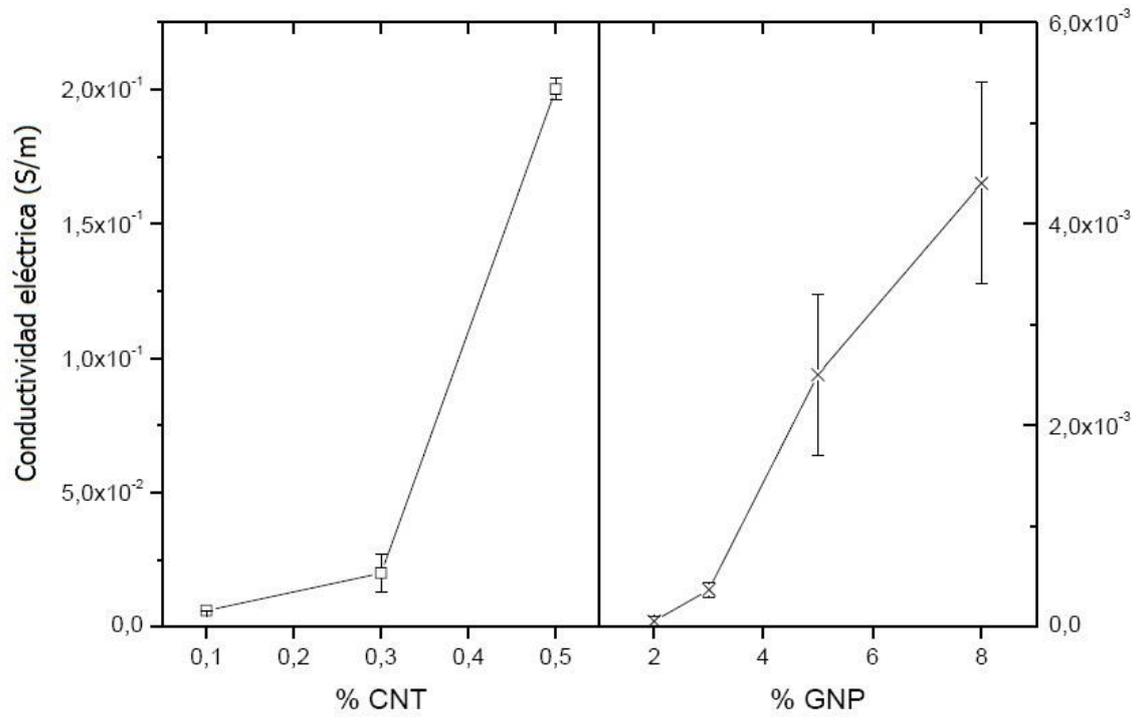
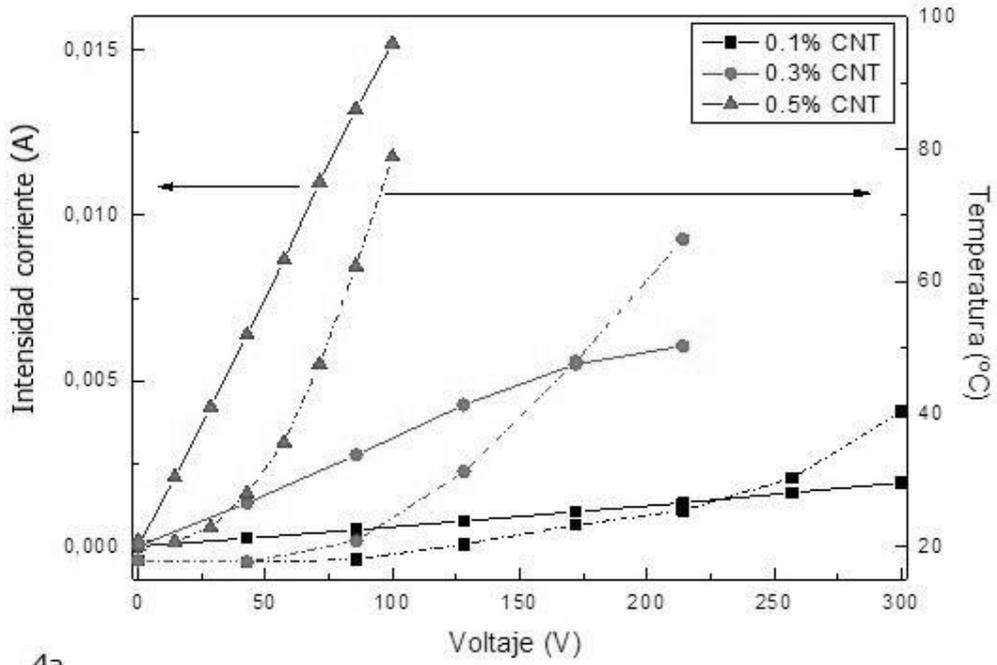
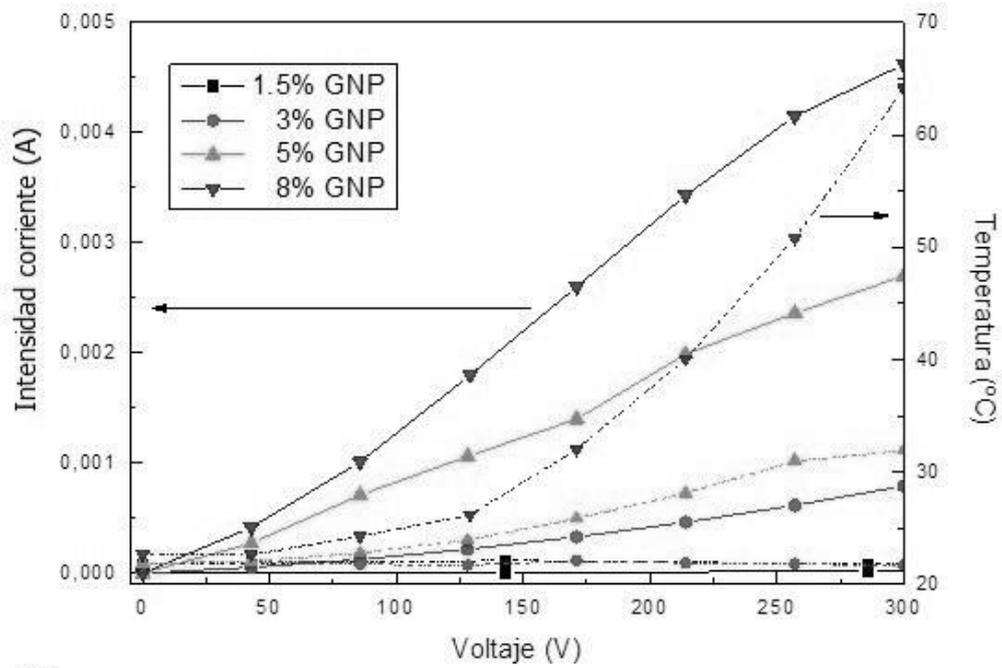


FIG.4



4a



4b

FIG.5

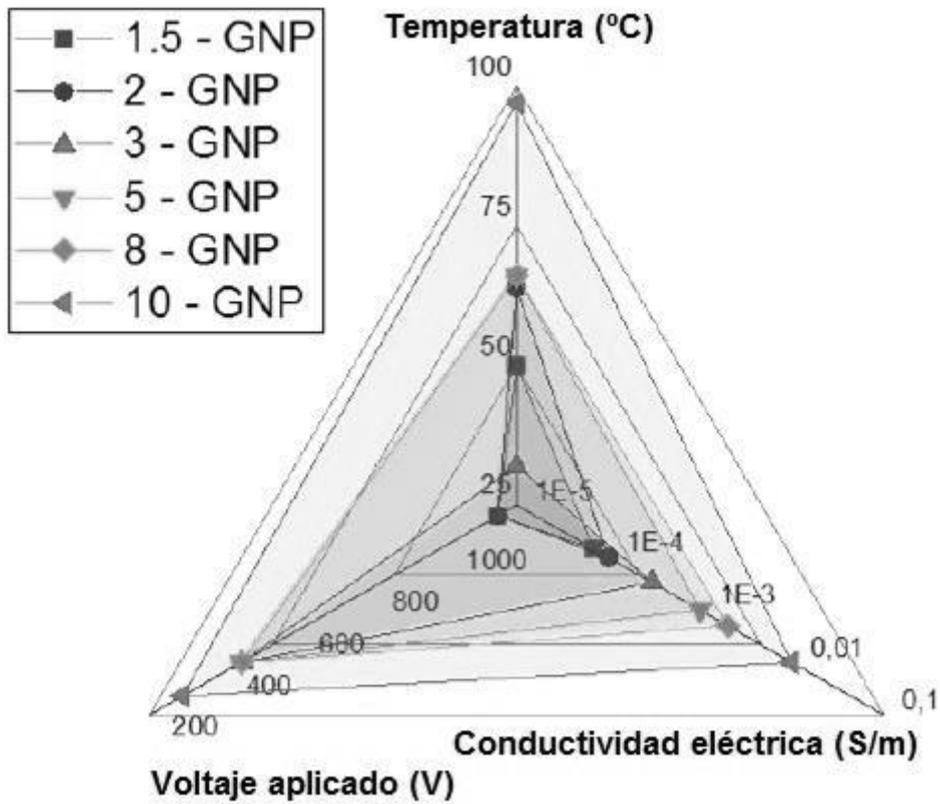
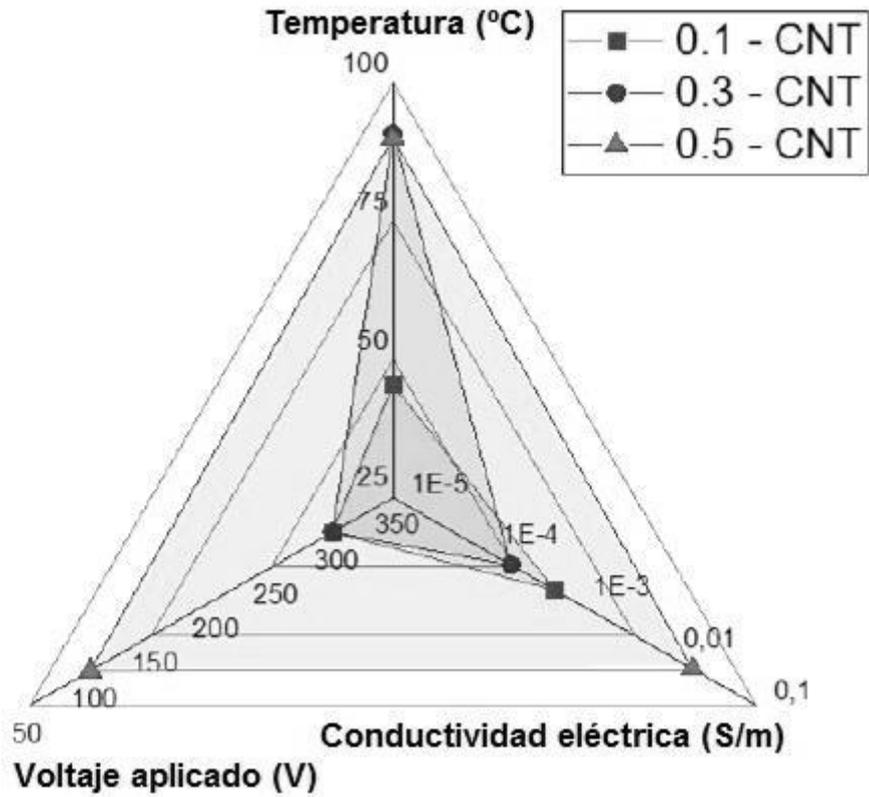
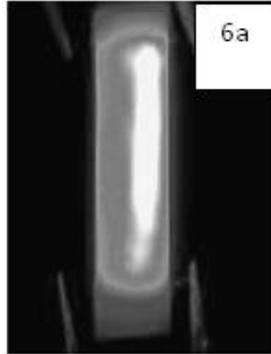


FIG.6

0.25 % CNT



8 % GNP

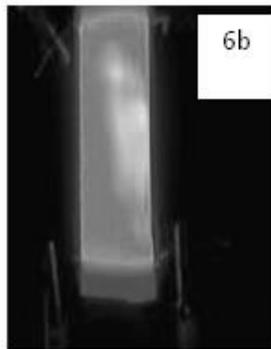
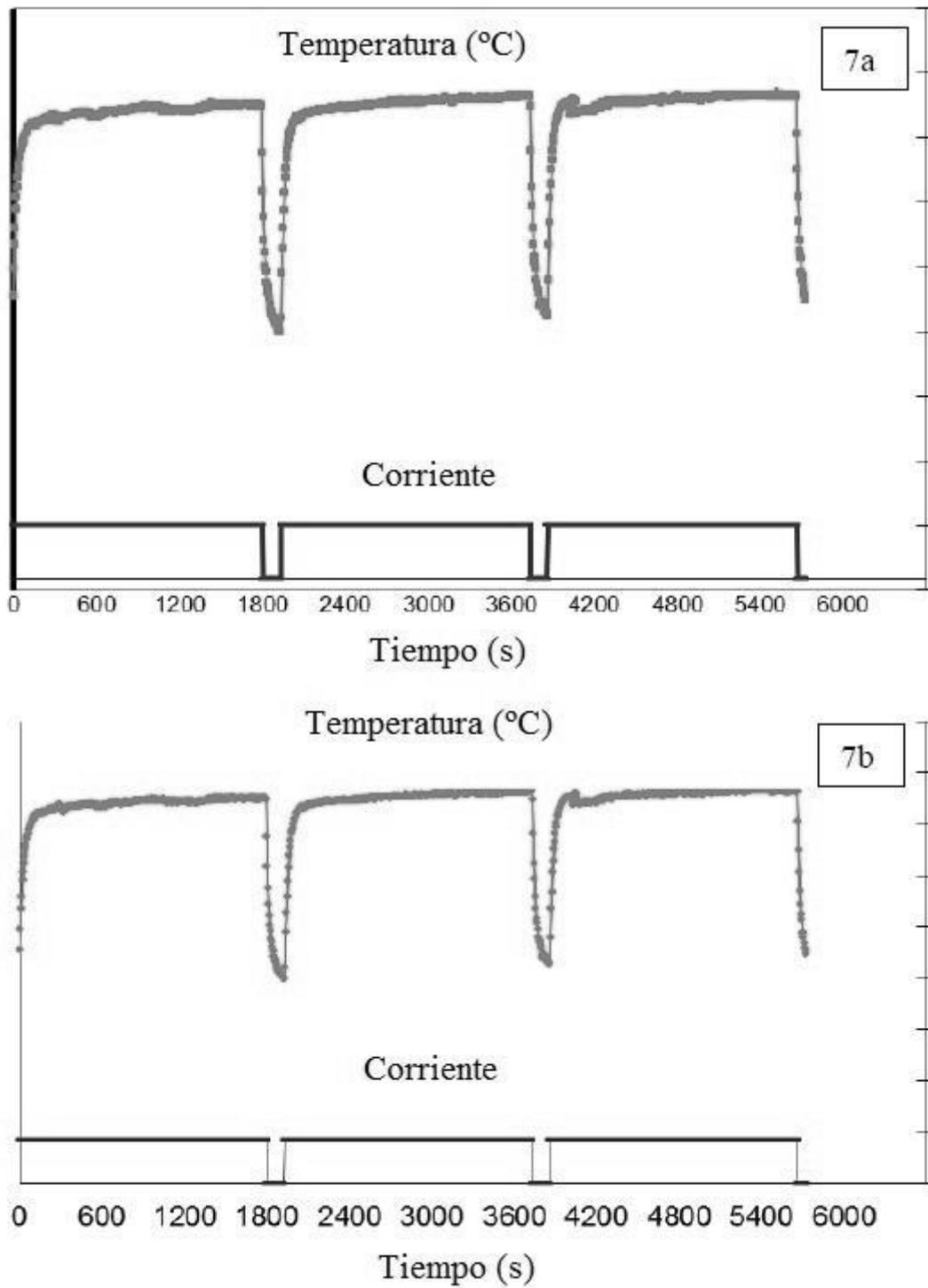


FIG.7





- ②① N.º solicitud: 201630692
②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.05.2016
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
X Y	FLOREZ, S., et al. Efecto combinado de grafeno y nanotubos de carbono en las propiedades de las resinas dopadas. <i>Materiales Compuestos</i> 2015 [en línea] [recuperado el 14-11-2016]. Recuperado de Internet: http://oa.upm.es/42404/1/INVE_MEM_2015_228140.pdf , todo el documento.	1-3,5-15 16-28
X Y	MAS, Bartolomé, et al. Thermoset curing through joule heating of nanocarbons for composite manufacture, repair and soldering. <i>Carbon</i> , 2013, vol. 63, p. 523-529; apartado 2.1, 3.1 y Fig.4.	1-8,12 16-28
X	THOSTENSON, Erik T.; CHOU, Tsu-Wei. Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites. <i>Carbon</i> , 2006, vol. 44, no 14, p. 3022-3029; apartado 2.	1-3,5,6
X	AN, Ji-Eun; JEONG, Young Gyu. Structure and electric heating performance of graphene/epoxy composite films. <i>European Polymer Journal</i> , 2013, vol. 49, no 6, p. 1322-1330; apartados 2.3, 3.3, Fig.5 y Fig. 7.	9,10
A	GOHARDANI, Omid; HAMMOND, David W. Ice adhesion to pristine and eroded polymer matrix composites reinforced with carbon nanotubes for potential usage on future aircraft. <i>Cold Regions Science and Technology</i> , 2013, vol. 96, p. 8-16; todo el documento.	

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
17.11.2016

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C09J163/00 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

C08L63/00 (2006.01)

C08J3/22 (2006.01)

C08K7/24 (2006.01)

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

C08K, B82Y, C08L, C08J, C09J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 17.11.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 16-28	SI
	Reivindicaciones 1-15	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-28	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	FLOREZ, S., et al. Materiales Compuestos	2015
D02	MAS, Bartolomé, et al. Carbon, vol. 63, p. 523-529.	2013
D03	THOSTENSON, Erik T.; CHOU Carbon, vol. 44, nº 14, p. 3022-3029.	2006
D04	AN, Ji-Eun; JEONG, Young Gyu. European Polymer Journal, vol. 49, nº 6, p. 1322-1330.	2013

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 obtención de una resina reforzada con nanopartículas de grafeno (GFN) o con una combinación de GNP y nanotubos de carbono (CNT), la resina resultante de dicho procedimiento, un material que comprende dicha resina y sus distintos usos como pintura, como revestimiento para evitar la formación de hielo y como adhesivo.

NOVEDAD

Las características técnicas de las reivindicaciones 1-15 han sido idénticamente en el documento D01-D04.

En el documento D01, se estudia el efecto combinado de grafeno y nanotubos de carbono en las propiedades de las resinas dopadas (aumento en las conductividades térmicas y eléctricas). Para ello se dispersan nanotubos de carbono (CNT) y nanopartículas de grafeno (GNP) en resinas termoestables de calidad aeronáutica mediante un procedimiento que consiste en siete etapas o ciclos de calandra consecutivos, disminuyendo en cada etapa la distancia entre rodillo, desde 140-50 Micrómetros hasta 5 micrómetros y aumentando la velocidad de rotación desde 250 rpm hasta 350 rpm.

El nanorrefuerzo siempre se dispersa en el monómero epoxi y posteriormente se desgasifica a 80°C durante 15 minutos, se añade el entrecruzante y se procede a su curado, a 140°C durante 8 horas. La concentración de GNP y CNT son respectivamente de 5%-12% en peso de GNP y 0,1 de CNT. Así mismo se comprueba que la adición de nanotubos de carbono provoca un importante incremento de la conductividad eléctrica siendo su nivel de percolación muy bajo, inferior al 0.1% en peso.

Finalmente, se comprueba que debido a limitaciones en la viscosidad, el contenido de CNT que se puede adicionar a la resina epoxi, mediante dispersión por calandra, es inferior al 1% en peso, mientras que en el caso de adicionar GNP, esta cantidad puede alcanzar un 10-12% . Así mismo, los CNT son refuerzos más eficientes que los GNP para aumentar la conductividad eléctrica de las probetas, mientras que el GNP es un refuerzo más efectivo para mejorar la conductividad térmica de la matriz. y, por tanto, la adición de ambos refuerzos, CNT y GNP, provoca un efecto combinado y complementario, de forma que las resinas reforzadas con CNT y GNP presentan alta conductividad térmica y eléctrica, simultáneamente (todo el documento).

En el documento D02 se estudia el efecto Joule en el curado de resinas epoxy reforzadas con nanotubos de carbono (CNT) y grafeno (GNP) en concentraciones por encima de las concentraciones de umbral de percolación eléctrico de las GNP y los CNT. Dichas resinas se obtienen dispersando nanotubos de carbono (CNT) y grafeno (GNP) en una mezcla de monómeros de la resina, realizando un calandrado a 250 rpm y reduciendo la separación entre rodillos de 125 micrómetros a 5 micrómetros, se añade un compuesto entrecruzante y se realiza el curado de la mezcla. Dicho curado, se realiza aplicando un voltaje (30-230V/cm) aprovechando el aumento de la temperatura por efecto Joule del material resultante (apartado 2.1, 3.1 y Fig.4).

El documento D03 describe un procedimiento de preparación de una resina epoxy que comprende dispersar nanotubos de carbono en una resina, realizar un calandrado al menos 3 veces a 250rpm reduciendo la separación entre rodillos 50micrometers -30 micrómetros, eliminar los gases a 50°C durante 15min, añadir un agente entrecruzante (una diamina aromática) y realizar un curado a 130°C durante 6h (apartado 2).

En el documento D04 se estudia el calentamiento eléctrico de una resina epoxy reforzada con nanopartículas de grafeno (10%) en función del contenido de grafeno y el voltaje aplicado, así como la variación de la temperatura, en función del voltaje y el tiempo que este se aplica (apartados 2.3, 3.3 , Fig.5 y Fig. 7)

Así, por tanto, se considera que las reivindicaciones 1-15 carecen de novedad conforme establece el Artículo 6.1 de la L.P.

ACTIVIDAD INVENTIVA

La diferencia entre las reivindicaciones 16,17 y 22-27 radica en que ninguno de dichos documentos divulga una pintura, un revestimiento, un método la reparación de un sustrato o un método para adherir dos sustratos con una resina reforzada que comprenda al menos un 7% de GNP y de al menos 0.05% en peso de CNT.

Sin embargo, no se puede reconocer la actividad inventiva de las mismas, dado que dicha resina reforzada con grafeno y nanotubos de carbono ya es conocida del documento D01. En dicho documento, se describe una resina termosestable reforzada con 5%-12% en peso de GNP y 0,1 de CNT y se comprueba un efecto combinado y complementario, de forma que las resinas reforzadas con CNT y GNP presentan alta conductividad térmica y eléctrica

Resultaría obvio para el experto en la materia, sobre todo cuando se va a obtener un mismo resultado, emplear una resina como la recogida en el documento D01 y su conductividad térmica y eléctrica en aplicaciones como las que se han descrito en el documento D02. Así como también, su uso en un método para evitar la formación de hielo o para desprenderlo tal y como se recoge en las reivindicaciones 18-21 y 28.

El objeto de las reivindicaciones 16- 20, por tanto, no implica más que un mero aprovechamiento de las propiedades de la resina reforzada ya conocida del documento D01.

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones no implica actividad inventiva (Artículo 8.1 de la L.P)