

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 319**

21 Número de solicitud: 201830285

51 Int. Cl.:

C08J 5/00 (2006.01)

B32B 9/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

23.03.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

23.09.2019

71 Solicitantes:

**AVANZARE INNOVACION TECNOLOGICA S.L.
(100.0%)
AV. LENTISCARES 4-6
26370 NAVARRETE (La Rioja) ES**

72 Inventor/es:

**GOMEZ CORDON, Julio;
PEREZ MARTINEZ, Javier y
OTAÑO JIMENEZ, Luis**

54 Título: **Uso de materiales gráfenicos de elevada relación de aspecto como aditivos de materiales termoplásticos**

57 Resumen:

La presente invención se refiere al uso de materiales gráfenicos de elevada relación de aspecto y bajo espesor para la mejora de la resistencia al impacto, de la elongación o del índice de fluidez de materiales termoplásticos, de mezclas de materiales termoplásticos reforzados con otro tipo de cargas o fibras.

Una elevada relación e aspecto da lugar a una mejora en la interfase polímero material gráfenico y a mayor interacción matriz-refuerzo debido a la mayor superficie de contacto y permitiendo que las cadenas de polímero presenten elevada libertad de movimiento dando lugar a la mejora de la resistencia al impacto, de la elongación o del índice de fluidez y en muchos casos una mejora de 2 o 3 de las citadas características.

ES 2 725 319 A1

DESCRIPCIÓN

USO DE MATERIALES GRAFÉNICOS DE ELEVADA RELACIÓN DE ASPECTO COMO ADITIVOS DE MATERIALES TERMOPLÁSTICOS.

SECTOR DE LA TÉCNICA

- 5 La presente invención se refiere al empleo de materiales grafénicos como aditivos en matrices termoplásticas y que permitan aumentar al menos una de las siguientes características, la elongación, el índice de fluidez o la resistencia al impacto.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Los materiales grafénicos son una familia de materiales laminares, o bidimensionales, de bajo espesor, entre 1 y 10 capas, tal y como se describe en el artículo editorial del profesor Bianco (CARBON 65, 2013, 1–6). Se establecen seis principios de trabajo y proporciona la nomenclatura necesaria para definir correctamente y de una forma sistemática los diferentes materiales grafénicos:

- 15 - Lámina de grafeno o lamina de grafeno monocapa (monolayer): Lámina de un átomo de espesor, de ordenación hexagonal donde los átomos de carbono que la componen muestran unos enlaces tipo sp^2 .
- Microlámina de grafeno: se adapta a la definición anterior, y se recomienda su uso para los casos en los que el tamaño lateral está entre 100 nm y 100 μ m.
- Grafeno bicapa/tricapa: materiales bidimensionales compuestos de 2 o 3 capas.
- 20 - Grafeno multicapa (multilayer): material compuesto por entre 2 y aproximadamente 10 capas de grafeno.
- Grafeno de pocas capas (fewlayers): material compuesto por entre 2 y 5 capas de grafeno.
- Nanopartículas o nanoláminas de grafito: materiales con ordenación grafitica que tienen 25 una dimensión menor a 100 nm (puede ser el espesor o el tamaño lateral).
- Grafito exfoliado: Material obtenido por una exfoliación parcial del grafito o de los materiales de intercalación de grafito (térmica, mecánica o química), con una estructura 3D (espesor superior a las 10 capas).
- Óxido de grafeno (GO): grafeno modificado químicamente mediante una oxidación 30 masiva del plano; siendo un material de una sola capa con un contenido alto en oxígeno. La relación atómica C/O puede ser cercana a 2 (o hasta 3).

- Óxido de grafeno multicapa: se propone esta denominación en los materiales en los cuales se produce una reaglomeración de las láminas o una exfoliación completa; considerando un máximo de 10 láminas.
- Óxido de grafito: material en el cual las láminas han sido modificadas y funcionalizadas, incrementando el espacio entre ellas. Este material puede estar parcialmente deslaminado para obtener óxido de grafeno de pocas capas o totalmente exfoliado hasta llegar a óxido de grafeno. Los óxidos de grafeno y grafito se caracterizan por presentar un pico de difracción de difracción de rayos X distinto al resto, (001) frente al (002) de los reducidos o prístinos.
- Óxido de grafeno reducido (rGO): es el material obtenido tras aplicar procesos de reducción (pueden ser tratamientos térmicos, químicos, fotoquímicos, mediante microondas o microorganismos).
- Materiales grafénicos funcionalizados. Para este tipo de decoraciones o funcionalizaciones se propone incluir el tipo de molécula que lo funcionaliza. Por ejemplo: microlámina de óxido de grafeno reducido funcionalizada con aminopropilsilano.

Así por ejemplo un óxido de grafeno reducido con un número de capas medio de 7 se denominará óxido de grafeno reducido multicapa y si el número de capas medio está comprendido entre 2 y 5 se denominará pocas capas de óxido de grafeno reducido.

- Los materiales grafénicos presentan una relación de aspecto muy elevada, debido a que su espesor es muy bajo, estando comprendido entre 0,35 nm para una monocapa de grafeno o una monocapa de óxido de grafeno reducido, hasta un espesor máximo de 10 nm que podría presentar un multicapa de óxido de grafeno. El tamaño lateral suele ser pequeño, por ejemplo para los materiales producidos por exfoliación en medio líquido, como por ejemplo los desarrollados por el Profesor Coleman (Nature Materials 2014, 13, 624–630); a muy elevado como por ejemplo el material grafénico AVA18 en “Application of graphene-based flexible antennas in consumer electronic devices” Materials Today, 2018, doi.org/10.1016/j.mattod.2018.01.007. La relación de aspecto se calcula dividiendo el tamaño lateral medio por el espesor medio.

- Como se ha comentado, existen otros materiales relacionados de mayor espesor como por ejemplo el óxido de grafito, que presenta más de 10 capas, o las denominadas nanolaminas de grafeno o grafito, que presentan un espesor medio superior a los 3,5 nm y por lo tanto más de 10 capas.

En 2014 apareció otra publicación “Classification Framework for Graphene-Based Materials”. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 7714 – 7718, en la que se propone un modelo para la clasificación según tres características del material: Número de capas, Tamaño lateral medio, Relación atómica C/O.

- 5 El tamaño lateral es el tamaño en el plano grafénico. Un mayor tamaño lateral producirá una mejor interacción con la matriz. La medida del tamaño, lateral del material grafénico, puede realizar por varias técnicas, tanto en polvo como en una muestra procesada, por ejemplo en disolución. Sin embargo, este procesado de la muestra puede alterarla evitando una correcta caracterización de la misma. Por estas razones el empleo de la difracción laser de muestras
- 10 solidas es una herramienta para la caracterización de las mismas. En este tipo de medidas se usan percentiles, siendo el más común el percentil D50, que se refiere al valor del tamaño de partícula para el que un 50% de la distribución es de un tamaño inferior.

La mayoría de los estudios han demostrado que al añadir cargas rígidas, como son por ejemplo las cargas de relleno inorgánicas, dan lugar a la disminución de ciertas propiedades mecánicas y

15 reológicas de los polímeros cuando estos se comparan con el polímero puro. Las propiedades que suelen disminuir suelen ser el índice de fluidez, la elongación y el impacto. Este hecho es debido a que las cargas que al ser rígidas dan lugar a restricciones en el reordenamiento de las cadenas de polímero de la matriz y le transfieren esta rigidez al polímero, dando lugar a disminución en la elongación y en la resistencia al impacto, aumentando también la viscosidad

20 en el estado fundido, por lo que disminuye el índice de fluidez.

La tenacidad al impacto de los plásticos puede mejorarse mediante la adición de modificadores de impacto. Y para mejorar el índice de fluidez y la elongación se emplean plastificantes.

Para mejorar la elongación se emplean materiales plastificantes, la gran mayoría de ellos compuestos orgánicos; *Handbook of Plasticizers (Third Edition)*, George Wypych, ISBN: 978-1-895198-97-3; o de origen natural *European Polymer Journal* 2011, 47, 254-263. Los materiales grafénicos, como el óxido de grafeno o materiales funcionalizados presentan características lubricantes como se ha descrito por ejemplo en CN105112124 o en *Tribol Lett* 2014, 56, 133–142.

25

Los modificadores de impacto suelen ser materiales elásticos que pueden absorber cargas de manera eficiente, normalmente debido a que en su estructura presentan una cadena larga y

30 flexible. En *Plastics, Additives and Compounding* 2004, 6, 46-49 y en Greco R. (1998) “Impact modifiers: (1) mechanisms and applications in thermoplastics”. Pritchard G. (eds) *Plastics Additives. Polymer Science and Technology Series*, vol 1. 978-94-010-6477-4, se describen

alternativas para un gran número de termoplásticos y los mecanismos asociados a la mejora de la resistencia al impacto. Ejemplo de formulaciones de materiales termoplásticos con modificadores de impacto, son las mezclas de polímeros, habitualmente un termoplástico rígido y un elastómero, siendo alguna de las formulaciones más empleadas por la industria el PP-EPDM o los HIPS, que son poliestireno modificado con materiales elastoméricos. También, se emplean mezclas con otras poliolefinas, para mejorar la resistencia al impacto. Ejemplos de este tipo de modificación están descritos en la literatura desde hace décadas (Morphological study on the effect of elastomeric impact modifiers in polypropylene systems. *Polymer* 1979, 20, 37-43, o en CN106832583)

10 También se han descrito ejemplos del uso de nanomateriales en la mejora del impacto tanto en mezclas como en termoplásticos. En US6060549A, se describe el uso de arcillas exfoliadas para la mejora de las propiedades mecánicas incluida la resistencia al impacto. En *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92, 2714–2723 se describe la mejora de la resistencia al impacto empleando n-CaCO₃ tanto en PVC como en PVC-polietileno clorado.

15 Otras cargas, como las nanoarcillas y silicatos de diversas morfologías son conocidas y empleadas en un amplio rango de polímeros para la mejora de las propiedades mecánicas. En *Polymer*, 2004, 45,2321–2331, se describe para la PA6, aumentos significativos del módulo empleando montmorillonita y modificaciones de esta, aunque se produce una disminución de la elongación y de la resistencia al impacto al aumentar el porcentaje de carga, que se atribuye a una deficiente interacción carga-matriz, a la dispersión de las partículas y a la rigidez de la partícula; efecto que es observado tanto en micro como nanocomposites. Es necesario destacar que la química de la interfase polímero-carga es clave para la obtención de un composite con buenas propiedades mecánicas.

25 Diferentes materiales grafénicos, o relacionados, se han empleado para la mejora de propiedades mecánicas, sin embargo, la incorporación de estos materiales produce una disminución en la elongación, por ejemplo en *POLYM. COMPOS.*, 2016, 37, 1572–1576; se describe como se pierde la elongación al incorporar materiales derivados del grafeno en una matriz de PVC, en *Polymer* 2011, 52, 4001-4010 se describe el nulo efecto para cargas muy bajas y un drástico descenso al aumentar la concentración del mismo para composites de PP y en *Vacuum* 2016, 130, 63-71 se describe disminución del índice de fluidez en el caso de LDPE; en *Macromolecular Research* 2014, 22, 983-989 cuando la matriz es poliimida International y en *Journal of Composite Materials* 2016, 6, 172-182 polivinilalcohol-gelatina. En *AIP Conference Proceedings* 1914, 150001 (2017); doi: 10.1063/1.5016778, se describe como la incorporación

de algunos tipos de materiales grafénicos produce un brusco descenso tanto de la resistencia al impacto como de la elongación a rotura.

En estos materiales, la relación de aspecto es baja y la compatibilidad e interacción con la matriz muy limitada, lo que no permite por un lado obtener una buena dispersión, lo que da lugar a aglomerados y la pérdida de propiedades como la elongación a rotura, la resistencia al impacto y también dan lugar a un aumento de la viscosidad y por lo tanto a una reducción del índice de fluidez.

OBJETO DE LA INVENCION

El objeto de la presente invención es la mejora de la resistencia al impacto, de la elongación o del índice de fluidez de materiales termoplásticos, de mezclas de materiales termoplásticos o de materiales termoplásticos reforzados con otro tipo de cargas o fibras.

La invención está basada en el empleo de materiales grafénicos de elevada relación de aspecto como carga de materiales termoplásticos de modo que permita al menos aumentar una de las tres características: resistencia al impacto, elongación o índice de fluidez

La preparación de los composites está basado en tecnologías actualmente descritas en el estado de la técnica como son la mezcla en fundido, extrusión reactiva , la polimerización in-situ o la mezcla en disolución.

DESCRIPCION

Los materiales termoplásticos más comunes son poliolefinas tales como el polietileno, polipropileno o polibutileno; poliamidas, poliestirenos, Ácido poliláctico, Poliuretano termoplástico, Policloruro de vinilo, Ftalato de polietileno poliéster, Polimetil-metacrilato, PTFE, Polioximetileno, otros poliacetales, policarbonato, Poliimidas, Poliamida-imida, Polieterimida, Poliacritalo, Sulfuro de polifenileno , Polieter-etercetona, Poliacrilonitrilo, Policloruro de vinilideno. También son comunes el empleo de mezclas de los mismos, como por ejemplo el empleo de PP-EPDM o el refuerzo de los mismos empelando fibras como por ejemplo poliamida 6 reforzada con fibra de vidrio o polipropileno con fibra de carbono o mediante cargas como por ejemplo polipropileno con talco o carbonato de calcio o las poliamidas con nanoarcillas o nanotubos de carbono. También es muy común el empleo de mezclas reforzadas como por ejemplo el PP-EPDM reforzado con talco

En determinadas aplicaciones industriales los materiales termoplásticos, sus mezclas, o los termoplásticos reforzados, necesitan una mejora de algunas características como por ejemplo a

elongación a rotura, para evitar roturas por estiramiento o una mejora de la resistencia al impacto. Para su procesabilidad es necesario mejorar el índice de fluidez.

Los materiales grafénicos son una familia de productos que van desde el grafeno pristino hasta el óxido de grafeno o a materiales funcionalizados de los mismos.

- 5 Es fundamental tener en cuenta la polaridad del polímero y las características del material grafénico que estamos empleando.

Teniendo en cuenta la falta de polaridad del esqueleto carbonoso del grafeno, una opción es trabajar con óxido de grafeno y sus derivados como son el óxido de grafeno reducido, de manera que las posiciones oxígeno de la estructura dotan de cierta polaridad al material y, por tanto,
10 mejoran la compatibilidad con la matriz. Normalmente los grupos funcionales son del tipo C-OH, COOH, C=O o epóxido.

También los materiales grafénicos producidos por exfoliación en fase líquida mediante procesos mecano-químicos o exfoliación electroquímica y estos materiales funcionalizados, pueden emplearse para la mejora de la elongación, al impacto o la mejora del índice de fluidez en
15 materiales termoplásticos. Los grupos funcionales son tioles, carboxílicos, fosfónicos, di o tetrasulfuros; aminas; clorosilanos; alcoxisilanos. fosfonatos, glicoles, amonio, diaminas, triaminas, tetramaninas, sulfosuccinatos, grupos aromáticos, piridinicos, ftalatos o sulfatos.

Por otra parte, la mejora de la compatibilidad puede realizarse mediante la introducción de grupos funcionales. Esta funcionalización puede ser covalente y no covalente dependiendo del
20 tipo de enlace empleado, y puede mejorar tanto la dispersión como la compatibilidad, logrando una mejor interfase; y por consiguiente, mejores propiedades como las aquí descritas.

La relación de aspecto de los materiales grafénicos es clave, y como se ha comentado dependerá tanto del espesor como del tamaño lateral. Una elevada relación de aspecto permitirá mejorar la interacción matriz material grafénico al existir una mayor superficie de contacto.

- 25 Los materiales grafénicos como se ha comentado son los que presentan un número de capas medio entre 1 y 10, estos materiales son los que se ha observado el mayor aumento en las propiedades mecánicas y reológicas aquí descritas. Aquí que destacar, que estos materiales grafénicos son los que presentan una relación de aspecto más elevada, debido a su bajo espesor. Sin embargo, para ciertos materiales con espesores más elevados como por ejemplo los que
30 presentan de 1 a 20 láminas de espesor medio, se ha observado una mejora de estas propiedades, aunque no tan elevada como para los materiales de espesor entre 1 y 10 capas de grafeno. Finalmente, para materiales de mayor espesor como el comprendido entre 1 y 30, se

observa cierta mejora en las propiedades, pero el rango de los porcentajes a los que se obtienen están mucho más restringidos.

Los materiales grafénicos de la presente invención presentan una relación de aspecto de hasta 900.000 y la menor es el de una material producido por exfoliación en medio líquido que es de 100. Su elevada relación de aspecto y el bajo espesor no dificulta la libertad de movimiento de las cadenas del polímero, pudiendo tener también un efecto lubricante, lo que permite aumentar algunas propiedades tales como el índice de fluidez, la elongación o la resistencia al impacto. Los materiales con una relación de aspecto muy elevada, por encima de 600.000 son muy difíciles de dispersar y procesar y la carga necesaria en los materiales poliméricos es baja o muy baja, siempre menor del 2,5%, y en la mayoría de los polímeros termoplásticos, inferior al 0,5%. Los materiales grafénicos con una relación de aspecto entre 300.000 y 900.000 suelen presentar un número de capas muy bajo, entre una y tres y un tamaño lateral muy elevado, superior a las 100 mm. Los materiales con una relación de aspecto inferior como los menores de 300.000 son más sencillo de trabajar y dispersar en la matriz materiales grafénicos como el del Ejemplo 2 que presenta una relación de 70000, permite obtener las propiedades deseadas a porcentajes de carga más elevados, y permite obtener los resultados esperables y el aumento de la elongación, el índice de fluidez o de la resistencia al impacto. Los materiales de relación de aspecto muy baja, suelen presentar un número de partículas muy elevadas, lo que da lugar a un aumento de la viscosidad y la consiguiente disminución del índice de fluidez. Por lo que es recomendable aumentar la relación de aspecto hasta 200 e incluso por encima de 300 suele llegarse a un equilibrio entre dispersabilidad-reología y propiedades.

El tamaño lateral del material grafénico empleado para la mejora de las características descritas está comprendido en el rango de 0,05 micras y 300 micras, cuando las relaciones de aspecto son más elevadas, el tamaño lateral óptimo se encuentra entre 0,1 y 200 micras y en el caso de materiales derivados del óxido de grafeno, del óxido de grafeno reducido o de los materiales producidos por exfoliación en fase líquida el rango se restringe a entre 0,25 y 150 micras.

Los materiales grafénicos que pueden emplearse para la mejora de la elongación, resistencia al impacto o la mejora del índice de fluidez son el óxido de grafeno, pocas capas de óxido de grafeno, óxido de grafeno multicapa, óxido de grafeno multicapa, óxido de grafeno reducido, pocas capas de óxido de grafeno, reducido, óxido de grafeno reducido multicapa, óxido de grafeno reducido multicapa, óxido de grafeno funcionalizado, pocas capas de óxido de grafeno funcionalizado, óxido de grafeno multicapa funcionalizado, óxido de grafeno multicapa funcionalizado, óxido de grafeno reducido funcionalizado, pocas capas de óxido de grafeno funcionalizado, reducido funcionalizado, óxido

de grafeno reducido multicapa funcionalizado, oxido de grafito reducido funcionalizado, o combinaciones de los mismos.

La concentración de los materiales grafénicos como aditivos de materiales termoplásticos para la mejora de estas propiedades puede ser de entre un 0,001% y el 20% en peso. Dependiendo
5 del tipo de matriz termoplástica, de la química superficial proveniente de la funcionalización o de los procesos de oxidación o reducción y de la relación de aspecto, se obtienen las mejoras en la resistencia al impacto, índice de fluidez o elongación a porcentajes más bajos; así por ejemplo, cuando el tamaño lateral medido por difracción laser D50 está por encima de las 8 micras a partir de un 5% se observa un aumento de la viscosidad en fundido y perdida de la elongación a rotura
10 y de la resistencia al impacto, lo que las mejores propiedades se obtienen a concentraciones comprendidas entre el 0,001% y el 5%. Para los materiales que presentan la relación de aspecto muy elevada y tamaño lateral D50 mayor de 15 micras, y debido a que la interacción con la matriz es muy alta no es necesario que la concentración del material grafénico sea tan elevada, por lo que la mejora de las propiedades suele observarse entre el 0,001% y el 2,5% de
15 concentración en peso, en algunos casos, en los que la relación e aspecto es elevada, y también el tamaño lateral, es necesario trabajar a porcentajes más bajos, inferiores al 0,5%, como puede observarse en el ejemplo 3. Como ya se ha comentado, el aumento a partir de un porcentaje de concentración, da lugar a la disminución de la elongación, índice de fluidez o resistencia al
20 impacto, por lo que concentraciones de material grafénico elevadas no son recomendables ni útiles.

La preparación del composite de matriz polimérica empleando material grafénico, puede realizarse empleando técnicas descritas en el estado del arte como mediante polimerización in situ, mezclado en disolución, mezclado en fundido o extrusión reactiva.

La polimerización in situ consiste en la mezcla de la carga, en este caso el material grafénico, con
25 el monómero puro, una disolución de éste, o en uno de los componentes. Posteriormente se añade un iniciador adecuado y la polimerización comienza al aplicarse calor, un catalizador o radiación. La mezcla en disolución consiste en la mezcla de la carga mediante agitación o cizallamiento mecánico en el polímero o prepolímero, previamente disuelto. El material grafénico puede dispersarse fácilmente en un disolvente adecuado y mezclarse con la dispersión
30 del polímero. Esta suspensión grafeno-polímero puede ser precipitada usando un no disolvente para el polímero o por evaporación. La mezcla en estado fundido consiste en la mezcla mecánica del polímero en estado fundido y el material grafénico en estado de polvo seco o disperso en un líquido, como por ejemplo un plastificante, agua o un disolvente, aplicando elevadas condiciones de cizalladura.

EJEMPLOS

Los procesos de mezclado en fundido se han llevado a cabo en un extrusora de doble husillo, funcionando en sentido contrarrotatorio. El perfil de temperaturas, características de los husillos, velocidad de giro de los husillos y de los alimentadores, dependerá del polímero empleado y también del material grafénico.

De la extrusión se obtienen hilos continuos que se enfrían y se cortan para obtener la granza. La granza obtenida, se acondiciona en el caso que sea necesario, y se preparan de los especímenes necesarios para cada ensayo. Según los ensayos que van a realizarse sobre cada espécimen, es necesario un tipo de probeta, con dimensiones determinadas por la norma. Estas probetas se preparan mediante inyección a presión en molde cerrado.

En el caso de la medida del índice de fluidez se emplea un plastómetro de extrusión aplicando la norma ASTM D 1238 – 04.

Los ensayos de estos ejemplos se han desarrollado en el Proyecto Graphene Flagship Core 1 European Union H2020 Programme under grant agreement n°696656

EJEMPLO 1

El material grafénico consiste en un oxido de grafeno reducido de pocas capas (espesor medio menor de 2 nm) y que tiene un tamaño lateral de 43 micras D50. Se encuentra funcionalizado en superficie con grupos aminosilano. El material grafénico se mezcla en fundido con Poliamida 6 Ultramid B3K.

Se preparan dispersiones a varios porcentajes de carga y se caracteriza:

% _m	Índice de Fluidez (g/10min)	Elongación traccion(%)	Impacto Charpy Notched, kJ/m2
0	32	17	6
0,05	55	22	14
0,15	51	21	11
0,25	51	18	9
0,50	55	15	8
0,75	58	14	6
1,50	47	4	4

EJEMPLO 2

El material grafenico consiste en un oxido de grafeno reducido de pocas capas (espesor medio entre 1 y 2 nm) y que tiene un tamaño lateral de 71 micras D50. El material grafénico se mezcla en fundido con Polipropileno Moplen HP500N.

ES 2 725 319 A1

Se preparan dispersiones a varios porcentajes de carga y se caracteriza:

%_m	Índice de Fluidéz (g/10min)	Elongación tracción(%)	Impacto (kJ/m²)
0	12	52	84
0,025	17	143	117
0,05	18	256	103
0,1	16	123	92
0,25	14	89	81
0,5	12	41	76
1,0	10	26	45

EJEMPLO 3

- 5 El material grafénico consiste en un óxido de grafeno reducido de pocas capas (espesor medio entre 1 y 2 nm) y que tiene un tamaño lateral de 40 micras D50. El material grafénico se mezcla en fundido con Polipropileno Moplen EP540P.

Se preparan dispersiones a varios porcentajes de carga y se caracteriza:

%_m	Índice de Fluidéz (g/10min)	Elongación tracción(%)	Impacto Charpy Notched, kJ/m²
0%	13	29	13
0,05%	18	496	37
0,10%	19	383	36
0,15%	18	271	34
0,20%	17	195	23
0,25%	17	176	20
0,30%	14	121	19
0,5%	13	31	13
1%	10	18	9

EJEMPLO 4

- 10 El material grafénico consiste en un óxido de grafeno de pocas capas (espesor medio de 2 nm) y que tiene un tamaño lateral de 41 micras D50. El material grafénico se mezcla en fundido con Poliamida 6 Ultramid B3K.

Se preparan dispersiones a varios porcentajes de carga y se caracteriza:

%_m	Índice de Fluidéz (g/10min)	Elongación tracción(%)	Impacto Charpy Notched, kJ/m²
0	32	8	6

ES 2 725 319 A1

0,05	55	14	15
0,1	51	12	13
0,15	51	11	11
0,25	55	9	9
0,5	58	8	7

EJEMPLO 5

El material grafénico consiste en un grafeno multilayer pristino AVAPLAT7 (espesor medio de 3 nm) y que tiene un tamaño lateral de 7 micras D50. El material grafénico se mezcla en fundido con Poliamida 6 Ultramid B3K.

Se preparan dispersiones a varios porcentajes de carga y se caracteriza:

%_m	Índice de Fluidéz (g/10min)	Elongación tracción(%)	Impacto Charpy Notched, kJ/m²
0	32	17	6
0,25	43	21	8
0,5	54	15	6
1	49	8	5
3	43	6	4
5	40	4	4
7,5	36	4	4
10	33	4	3
12,5	31	3	3
15	26	3	2

EJEMPLO 6

El material grafénico consiste en un oxido de grafeno reducido de de pocas capas (espesor medio de 2 nm) y que tiene un tamaño lateral de 21 micras D50. El material grafénico se mezcla en fundido con PLA 2003D.

Se preparan dispersiones a varios porcentajes de carga y se caracteriza:

%_m	Índice de Fluidéz (g/10min)	Elongación tracción(%)	Impacto Charpy Notched, kJ/m²
0	37	6	0,3
0,025	52	8	0,8
0,05	59	7	0,9
0,1	42	6	0,5
0,25	36	6	0,3
0,5	31	6	0,3

EJEMPLO 7

El material grafenico consiste en un oxido de grafeno reducido de de pocas capas (espesor medio de 2 nm) y que tiene un tamaño lateral de 21 micras D50. El material grafénico se mezcla en disolución con TPU Elastolan 688AN

El TPU se disuelve en DMF y se dispersa la cantidad necesaria del oxido de grafeno reducido, se ultrasónica y agita mecánicamente y la dispersión se precipita con metanol y se seca durante 12 horas en estufa a 80°C. El residuo se procesa por mezclado en fundido mediante extrusión.

Se preparan dispersiones a varios porcentajes de carga y se caracteriza:

%_m	Índice de Fluidez (g/10min)	Elongación traccion(%)
0	18	520
0,05	38	625
0,1	32	585
0,25	24	500
0,5	20	420
1	16	395

REIVINDICACIONES

1 El uso de materiales grafénicos de elevada relación de aspecto, como aditivos de materiales termoplásticos y que está caracterizada porque comprende al menos una de las siguientes características:

- 5 a) Mejora de la resistencia al impacto
- b) Mejora de la elongación
- c) Mejora del índice de fluidez

Los materiales grafénicos presentan una relación de aspecto comprendida entre 100 y 900000 y más preferentemente entre 200 y 600000 y aún más preferentemente entre 300 y 300000.

10 Los materiales grafénicos presentan un número de capas medio entre 1 y 30, mas preferentemente entre 1 y 20 y aún mas preferentemente entre 1 y 10.

2 El uso de materiales grafénicos de elevada relación de aspecto, como aditivos de materiales termoplásticos según la reivindicación 1 y que está caracterizada porque comprende la mejora de la resistencia al impacto.

15 Los materiales grafénicos presentan una relación de aspecto comprendida entre 100 y 900000 y más preferentemente entre 200 y 600000 y aún más preferentemente entre 300 y 300000. Los materiales grafénicos presentan un número de capas medio entre 1 y 30, mas preferentemente entre 1 y 20 y aún mas preferentemente entre 1 y 10.

20 3 El uso de materiales grafénicos de elevada relación de aspecto, como aditivos de materiales termoplásticos según la reivindicación 1 y que está caracterizada porque comprende la mejora de la elongación

25 Los materiales grafénicos presentan una relación de aspecto comprendida entre 100 y 900000 y más preferentemente entre 200 y 600000 y aún más preferentemente entre 300 y 300000. Los materiales grafénicos presentan un número de capas medio entre 1 y 30, mas preferentemente entre 1 y 20 y aún mas preferentemente entre 1 y 10.

4 El uso de materiales grafénicos de elevada relación de aspecto, como aditivos de materiales termoplásticos según la reivindicación 1 y que está caracterizada porque comprende la mejora del índice de fluidez.

30 Los materiales grafénicos presentan una relación de aspecto comprendida entre 100 y 900000 y más preferentemente entre 200 y 600000 y aún más preferentemente entre 300 y 300000.

ES 2 725 319 A1

Los materiales grafénicos presentan un número de capas medio entre 1 y 30, mas preferentemente entre 1 y 20 y aún mas preferentemente entre 1 y 10.

5 El uso de materiales grafénicos de elevada relación de aspecto como aditivos de materiales termoplásticos según las reivindicaciones 1 a 4, en la que el tamaño lateral del material grafénico está comprendida en el rango de 0,05 micras y 300 micras y más preferentemente entre el 0,1 y 200 micras y aún más preferentemente entre 0,25 y 150 micras.

6 El uso de materiales grafénicos de elevada relación de aspecto como aditivos de materiales termoplásticos según las reivindicaciones 1 a 5, en la que los materiales grafénicos son óxido de grafeno, pocas capas de óxido de grafeno, óxido de grafeno multicapa, óxido de grafeno multicapa, oxido de grafito, óxido de grafeno reducido, pocas capas de óxido de grafeno, reducido, óxido de grafeno reducido multicapa, oxido de grafito reducido, óxido de grafeno funcionalizado, pocas capas de óxido de grafeno funcionalizado, óxido de grafeno multicapa funcionalizado, oxido de grafito funcionalizado, óxido de grafeno reducido funcionalizado, pocas capas de óxido de grafeno funcionalizado, reducido funcionalizado, óxido de grafeno reducido multicapa funcionalizado, oxido de grafito reducido funcionalizado, o combinaciones de los mismos.

7 El uso de materiales grafénicos de elevada relación de aspecto como aditivos de materiales termoplásticos según las reivindicaciones 1 a 6, en la que los materiales grafénicos son grafeno pristino o casi-pristino, pocas capas de grafeno pristino o casi-pristino, grafeno pristino o casi-pristino multicapa, producidos por exfoliación en fase liquida mediante procesos mecano-químicos o exfoliación electroquímica, pudiendo ser pristinos o funcionalizados.

8 El uso de materiales grafénicos de elevada relación de aspecto como aditivos de materiales termoplásticos según las reivindicaciones 1 a 7. En las que la funcionalización se basa en los grupos funcionales son C-OH, epóxido, C=O, tioles, carboxílicos, fosfónicos, di o tetrasulfuros; aminas; clorosilanos; alcoxisilanos. fosfonatos, glicoles, amonio, diaminas, triaminas, tetramaninas, sulfosuccinatos, fluorocarbonos, grupos aromáticos, piridinicos, ftalatos o sulfatos.

9 El uso de materiales grafénicos de elevada relación de aspecto como aditivos de materiales termoplásticos según las reivindicaciones 1 a 8, en la que la concentración del material grafénico está comprendida en el rango de 0,0001% y el 20% en peso y más preferentemente entre el 0,001% y el 5% en peso y aún más preferentemente entre el 0,005% y el 2,5% peso.

10 El uso de materiales grafénicos de elevada relación de aspecto como aditivos de materiales termoplásticos según las reivindicaciones 1 a 9, en la que la que los materiales termoplásticos

son poliolefinas tales como el polietileno, polipropileno o polibutileno; poliamidas, poliestirenos, Ácido poliláctico, Poliuretano termoplástico, Policloruro de vinilo, Ftalato de polietileno poliéster, polimetil-metacrilato, PTFE, polioximetileno, otros poliacetales, policarbonato, poliimidas, poliamida-imida, polieterimida, poliacritalo, sulfuro de polifenileno ,
5 polieteter-etercetona, Poliacrilonitrilo, Policloruro de vinilideno, o sus mezclas o sus composites empleando cargas o fibras y más preferentemente son poliolefinas tales como el polietileno, polipropileno o polibutileno; poliamidas, poliestirenos o sus mezclas o sus composites empleando cargas o fibras .

11 La preparación de un material compuesto de matriz polimérica, empleando material
10 gráfénico de elevada relación de aspecto según las reivindicaciones 1 a 10, puede realizarse empleando técnicas descritas en el estado del arte como mediante polimerización in situ, mezclado en fundido, extrusión reactiva o mezclado en disolución.



- ②① N.º solicitud: 201830285
②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.03.2018
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	CN 106221005 A (RUNNER (XIAMEN) IND CORP) 14/12/2016, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE	1-11
A	CN 106009680 A (UNIV QINGDAO SCIENCE&TECH) 12/10/2016, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE	1-11
A	CN 103739909 A (SUZHOU FENGSHENG PLASTIC INDUSTRY CO LTD) 23/04/2014, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE	1-11
A	ARAO et al. Mass production of high-aspect-ratio few-layer-graphene by high-speed laminar flow. Carbon, 23/02/2016, Vol. 102, Páginas 330 a 338 Recuperado de Internet <URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622316301385 >. páginas 336 - 337	1-11
A	CARADONNA et al. Thermal behavior of thermoplastic polymer nanocomposites containing graphene nanoplatelets. JOURNAL OF Applied Polymer Science, 00/00/2017. conclusiones	1-11
A	US 7745528 B2 (PRU´HOMME et al.) 29/06/2010, columna 40, línea 45 - columna 42, línea 47	1-11

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:

<p>Fecha de realización del informe 14.02.2019</p>	<p>Examinador A. Rua Agüete</p>	<p>Página 1/2</p>
---	--	------------------------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08J5/00 (2006.01)

B32B9/00 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

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

C08J, B32B, C08K, B82Y

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, TXTE, XPESP, CAPLUS