

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 939 245**

51 Int. Cl.:

H05K 9/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2019** **E 19461516 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2022** **EP 3703479**

54 Título: **Material compuesto para apantallamiento de radiación electromagnética, materia prima para métodos de fabricación aditiva y producto que contiene este material compuesto y método de fabricación de este producto**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.04.2023

73 Titular/es:

NANOEMI SP.Z O.O. (100.0%)
Ul. Bohdana Dobrzanskiego 3
20-262 Lublin, PL

72 Inventor/es:

ZDROJEK, MARIUSZ;
JUDEK, JAROSLAW;
JAKUBCZAK, KRZYSZTOF;
DUZYNska, ANNA;
ZERANSKA-CHUDEK, KLAUDIA;
WROBLEWSKA, ANNA y
LAPINSKA, ANNA

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 939 245 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material compuesto para apantallamiento de radiación electromagnética, materia prima para métodos de fabricación aditiva y producto que contiene este material compuesto y método de fabricación de este producto

Campo de invención

- 5 El objeto de la invención es material compuesto para apantallamiento de la radiación electromagnética, material para métodos aditivos de fabricación y producto que contiene este material y el método de fabricación de este producto. El material compuesto según la invención puede servir como material protector de los elementos electrónicos u organismos vivos contra la radiación electromagnética en el ámbito de microondas y terahercios (0,3-10000 GHz).

Estado de la técnica

- 10 El ambiente que nos rodea actualmente está lleno de todo tipo de radiación electromagnética, sobre todo en el ámbito de ondas de radio y de microondas, pero también cada vez más en el ámbito de terahercios de la longitud de las ondas de 100 -0,03 mm, normalmente definidas en el ámbito de frecuencias de 0,3-10000 GHz. Esta radiación puede afectar negativamente tanto en el trabajo de aparatos electrónicos como organismos vivos, incluyendo humanos. Aquí se pueden presentar los siguientes ejemplos: avería de equipo médico que monitoriza las señales del cuerpo humano,
- 15 los sistemas de tránsito masivos o transporte aéreo / por carretera sufren una avería de aparatos eléctricos sensible a averías, perturbaciones en señales audio/ vídeo/ GPS en diferentes sistemas de telecomunicación. Por lo tanto existe la necesidad de bloqueo eficaz o apantallamiento de este tipo de radiación lo cual es extraordinariamente importante en carios campos de la industria y para consumidores ordinarios. Este problema se suele definir como perturbaciones electromagnéticas (EMI). El problema de EMI puede ser resuelto por medio de la aplicación de una
- 20 pantalla y puede ser realizado físicamente mediante la absorción y/o reflexión de la radiación electromagnética por el material que funciona como una pantalla. La relación entre la eficacia de apantallamiento (en unidades dB) y el rendimiento de apantallamiento en % se presenta de la siguiente forma: la eficacia 10dB significa que 90% de la potencia de la radiación que afecta está detenida por el material. Análogicamente, seguimos: 20dB - 99%, 30dB - 99,9%, 40dB - 99,99%, 50dB - 99,999%, 60dB-99,9999%.
- 25 En actualidad, con más frecuencia se usa el metal como material de apantallamiento. Sin embargo, es material no selectivo que apantalla al mismo tiempo la radiación electromagnética en un ámbito muy amplio del espectro, incluyendo el ámbito de microondas y terahercios. Es esencial que el metal es material que sobre todo refleja, y no absorbe la radiación. Además, el metal no siempre puede ser usado teniendo en cuenta el hecho de que es material eléctricamente conductor, poco plástico y no elástico y suele tener alto el peso específico.
- 30 También en la literatura se tienen en cuenta otros materiales que pueden servir como pantallas de radiación electromagnética. Se conocen los materiales compuestos polímeros conductores con relleno metálico que pueden ser usados como materiales de apantallamiento EMI, como, por ejemplo, el material compuesto relleno de copos de aluminio o de acero inoxidable (hasta 40%) que se caracteriza por la eficacia de apantallamiento superior a 50 dB (Composites 25, 215, 1994). Se probó que mezclar el polvo de aluminio con el polímero PVDF y, luego, prensarlo en caliente produce el material compuesto de apantallamiento en el ámbito 8-12 GHz a nivel de -20 dB (Journal of Applied
- 35 Physics 117, 224903 2015). Los materiales compuestos que contienen nanoalambres de plata (<14 % volumen) como relleno se fabrican con el método de rociado también demuestran las propiedades de apantallamiento (50 dB, 8-12 GHz) (J. Mater. Chem.C 4,419, 2016). En el trabajo de Gelves y otros (J. Mater. Chem.21, 829, 2011) se creó un material compuesto del espesor de 200 um de poliestireno y de nanoalambres de plata (<3% de volumen) que demostró la conductibilidad eléctrica de 104 S/m y el rendimiento de apantallamiento que superó los 20 dB en el ámbito
- 40 de 8-12 GHz. En la publicación Composites Part A: Applied Science and Manufacturing (2011) se usaron los nanoalambres de cobre que con el contenido de 2% (volumen) en el poliestireno dieron más de 30 dB del rendimiento de apantallamiento. En ambos casos el material compuesto fue preparado con el método de mezcla directa de los componentes en seco a la temperatura de ambiente y, luego, el polvo conseguido fue fundido. Los ejemplos
- 45 mencionados de materiales compuestos con rellenos metálicos son conductores eléctricos en el ámbito de la corriente continua (DC) y el mecanismo de apantallamiento se basa en la existencia de las pistas metálicas en el material.
- El material absorbente de la radiación electromagnética del ámbito de microondas es el mismo carbón en sus diferentes variaciones: grafito, nanotubos de carbón y grafeno. El grafeno es variación alotrópica de carbón de estructura hexagonal bidimensional. En cambio, los nanotubos de carbón están compuestas de una o varias
- 50 monocapas de grafeno enrolladas en forma de cilindros coaxiales de 0,5 a unas decenas de nanómetros y de la longitud de hasta unos centímetros. Por ejemplo, las capas finas y de capas de superficies grandes de óxido de grafeno reducido que forman el laminado del espesor de 10µm, demuestran la capacidad de apantallamiento a nivel de 20dB en el ámbito de 1-4 GHz (Carbon 94, 494, 2015). Otros ejemplos son capas finas de grafeno con la mezcla adicional de nanopartículas magnéticas, por ejemplo, Fe3O4, preparados con el método de filtración de la suspensión con
- 55 mezcla de ferritas. Estas capas consiguieron la eficacia de apantallamiento de ~20dB en el ámbito de 8-12 GHz (J. Mater. Chem. Repertorio A 3/2097, Los materiales mencionados son conductores eléctricos en el ámbito de la corriente continua DC y el mecanismo de apantallamiento se basa en la existencia de las pistas metálicas en el material.

También son conocidos los materiales compuestos de polímero con rellenos de nanocarbón que tienen propiedades de apantallamiento, tales como el material compuesto que contiene una mezcla de nanotubos de muchas paredes de carbón en la matriz de polipropileno. El material compuesto demuestra las propiedades de apantallamiento en el ámbito de 8-12 GHz a nivel de 30dB con la concentración de la mezcla de ~7%. El material compuesto fue preparado con el método de la mezcla directa de componentes en seco a la temperatura de ambiente y, luego, el polvo obtenido fue fundido y prensado a la forma de placas finas (Carbon 47, 1738, 2009). El material compuesto es conductor en el ámbito de la DC.

También es conocido el material compuesto de espuma en base de poliestireno y nanotubos de carbón que demuestra la propiedad de apantallamiento en el ámbito de 8-12 GHz que llega a casi 20dB. El material compuesto fue preparado con el método de mezcla del relleno en la solución de tolueno con el poliestireno que contiene el agente espumante y con el método de pulverización de la suspensión mezclada así, donde en la siguiente etapa el agente espumante fue eliminado en caliente (Nano Letters 11, 2131, 2005). El material compuesto es conductor en el ámbito de la DC.

Los diferentes formas de grafeno también se usan en los materiales compuestos de polímeros como rellenos que cumplen la función de elemento activo que apantalla la radiación electromagnética. Por ejemplo, se conoce un material compuesto que consta en el poliestireno y grafeno funcionalizado (hasta 30% de peso) y que demuestra la eficacia de apantallamiento hasta 30dB en el ámbito de 8-12 GHz. El material compuesto preparado por la mezcla indirecta de componentes y por la prensa en caliente y por medio de la aplicación del proceso que crea la estructura porosa (J. Mater. Chem., 22, 18772, 2012). El material compuesto es conductor en el ámbito de la DC.

También es conocido el método de creación de material compuesto conductor (en el ámbito de DC) que se basa en el óxido de grafeno reducido térmicamente que consigue la capacidad de apantallamiento al nivel de 30dB con baja concentración de relleno (<1%). El material compuesto fue preparado por la mezcla mecánica del óxido de grafeno y de granulado de polietileno que a continuación se ha soldado bajo presión en caliente. Lo importante es que este proceso ocasionó al mismo tiempo la reducción simultánea del óxido de grafeno (Nanotechnology 25, 145705, 2014).

También se revelaron los materiales de polímeros con mezcla de estructuras bidimensionales de carburos / nitruros de metales de tierras raras. También se conoce el uso de las estructuras $Ti_3C_2T_x$, $Mo_2TiC_2T_x$, $Mo_2Ti_2C_3T_x$ en forma de capas finas y de materiales compuestos de polímeros (aluminato de sodio) creados de suspensiones de estos compuesto por medio del método de filtración al vacío. Estos materiales demuestran unas propiedades excelentes de apantallamiento que superan los 50dB (Science 353, 1137, 2016). El material compuesto es conductor en el ámbito de la DC.

También se conocen los materiales compuestos de polímeros con rellenos de nanocarbón. La publicación del autor A. Das et al. (Appl. Phys. Lett. 98, 174101, 2011) se refiere al material compuesto de polímeros que contiene la mezcla de nanoestructuras de carbón que tiene rasgos de material hidrófobo. Este compuesto demuestra las propiedades de apantallamiento al nivel de 32dB en un alcance escaso de 0,57-0,63 THz. El material compuesto contiene la mezcla de fibras de carbono y unos polímeros y fue recibido por medio de adición de una suspensión homogénea de nanoestructuras en acetona a una mezcla de polímeros, y luego, fue secada despacio. El material que tiene parámetros de apantallamiento mencionados fue conductor (~103 S/m).

También se reveló el uso de unas capas finas de nanotubos de carbón puestos en un suelo elástico de poli(tereftaleno de etileno) (PET), como material de apantallamiento de la radiación THz en el alcance de 0,1 -1,2 THz. Este material al mismo tiempo guarda una buena conducción eléctrica y transparencia para la luz visible. El material fue preparado por medio de poner unas veces los nanotubos en la solución de dicloruro de etileno en el suelo de PET con aplicación de centrifuga. (Appl. Phys. Lett. 93, 231905, 2008 El material que tiene parámetros de apantallamiento mencionados fue conductor (85 Q/sq).

En la descripción WO 201253063 se reveló el método de preparación de materiales compuestos de polímero y carbón que contienen diferentes formas de nanocarbón, nanotubos de carbón preferiblemente, nanotubos de carbón. En este método el material se obtiene por medio de la preparación de premezcla que contiene de 3% a 50% de peso de nanopartículas de carbón y al menos un agente adhesivo de polímero. Para obtener la premezcla, las nanopartículas de carbón y de agente adhesivo se mezclan para obtener la emulsión estable de polímeros o una suspensión en la etapa acuosa. En caso cuando la matriz del material es polímero termoendurecible, la mezcla concentrada se dispersa en una urdimbre de este polímero tal como, por ejemplo, bisfenol, resina epoxy, resina de éster vinílico, poliéster insaturado, polioli, poliuretano. Luego, a la mezcla se añade el endurecedor adecuado para el polímero, para conseguir el material compuesto preparado. La introducción de nanotubos de carbón en forma de una concentrado permite obtener una descomposición homogénea de nanotubos en el material y, con lo mismo mejor conductividad eléctrica. El material según esta solicitud se caracterizó por las propiedades de atenuación de la radiación solamente hasta 0,1 THz.

En la descripción US8610617 se propuso el uso de capas de grafeno separadas de grande formato puestas una sobre la otra en el objeto que debe ser protegido contra la radiación electromagnética en el alcance de microondas y terahercios por medio de su absorción. También se reveló que el grafeno puede ser usado en forma de una pintura o una tela y usado para cubrir el objeto. El material compuesto es conductor en el alcance de la DC.

En la descripción US 9215835 se reveló el método de protección del objeto contra la radiación electromagnética para la frecuencias mayor que 1 MHz dirigida directamente en el objeto, por medio de la cobertura directa del objeto por capas de grafeno una sobre la otra que están en contacto una con la otra y, al menos una de estas capas tiene adición de una mezcla de ácidos no orgánicos o/ y sales de metales. La solución propuesta demuestra la capacidad de apantallamiento de la radiación al nivel de más de 30 dB.

En la descripción CN 103232637 se reveló el material compuesto que contiene 92,5-97,5 partes de peso de polipropileno, 1-3 partes de peso de grafeno y 1,5-4,5 partes de peso de polipropileno injertado de anhídrido malénico. El material recibido se aplica como material conductor o de apantallamiento de la radiación electromagnética.

De la descripción PL405420 es conocido como conductor (DC) el panel que absorbe la radiación electromagnética, compuesto del separador dieléctrico de baja relativa penetrabilidad dieléctrica y capa resistiva heterogénea. La capa resistiva es al menos una capa del material compuesto de polímero que contiene de 1-80% de peso de nanocopos de grafeno del diámetro medio de 2-25 nm y del espesor hasta 10 nm, puesta en una lámina de polímero fina por medio de la técnica de serigrafía.

En WO2018081394A1 se reveló el material compuesto que apantalla contra la radiación electromagnética que contiene 5-50% aproximadamente de peso de material de matriz de bajo factor de pérdidas dieléctricas, tal, como, en especial, el polisilicón pero también el polietileno, polipropileno, polisulfuro de fenilo), poliimida, poli(tereftalano de etileno), caucho butílico, terpolímero acronitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato o poliuretano y 50-95% aproximadamente de partes de peso del óxido de cobre CuO disipadas en el material de la matriz. Opcionalmente, este material compuesto puede contener también 0,1-10% de peso de rellenos conductores eléctricos, tales como, entre otros, el hollín, las bolas y las espumas de carbón, grafeno, fibras de carbón, grafito, nanoplaquetas de grafito, nanotubos de carbón, partículas y nanopartículas de metales, partículas de aleaciones de metales, nanoalambres metálicos, fibras poliacrónicas o partículas cubiertas de material conductor, disipadas en el material de matriz. El elemento necesario es relativamente alto contenido de las partículas de CuO (al menos 50% de peso, preferiblemente 70% de peso), mientras que el aditivo opcional de relleno conductor eléctrico seleccionado de entre varios muy diferentes materiales de carbón, metálicos y polímeros no supera un 10% de peso y, preferiblemente, es el hollín en la cantidad entre 0,3 y 4% de peso. El material compuesto destinado para apantallar, sobre todo por medio de la absorción, radiación electromagnética en el alcance de 0,01 -100 GHz. En WO2018081394A1 falta información detallada sobre el tipo, contenido y forma de aditivo opcional de relleno conductor de carbón diferente que el hollín y también rendimiento de apantallamiento.

En CN104650498B se reveló el material compuesto en forma de una capa fina conductora que contiene grafeno en la cantidad de 0,5-5% de peso, disipado en la matriz de polímero (por ejemplo, PVC) y que crea en ella una red espacial conductora de la corriente eléctrica (DC). CN104650498B únicamente insubstancialmente menciona sobre la posibilidad de apantallamiento de la radiación electromagnética sin informar sobre cualquier alcance o sin determinar el rendimiento de apantallamiento, ni de la aplicación de aditivo alguno que introduzca el factor de pérdidas dieléctricas no relativo con la conductividad eléctrica.

En cambio, de US9252496B2 se conoce la composición para la disipación de energía al menos en el alcance de 1-20 GHz aproximadamente que contiene el grafeno en la matriz de dieléctrico tal como el polímero termoplástico, preferiblemente ABS y el contenido de grafeno es preferiblemente de 5-20%, en especial 15-20% de volumen de la composición. US9252496B2 no contiene mención alguna sobre la forma de grafeno aplicado, rendimiento de apantallamiento, ni sobre la aplicación de cualquier aditivo que introduzca el factor de pérdidas dieléctricas no relativo con la conductividad eléctrica o medios que permitan controlar la dispersión de grafeno en la matriz de polímero.

Además, en CN103232637B se describió el material conductor de nanomaterial compuesto que contiene 92,5-97,5 partes de peso de polipropileno como matriz, 1-3 partes de peso de grafeno como relleno conductor 1,5-4,5 de polipropileno injertado de anhídrido malénico como promotor de dispersión de grafeno. En CN103232637B únicamente insubstancialmente se mencionó sobre el apantallamiento de la radiación electromagnética, sin dar ningún alcance o sin definir el rendimiento de apantallamiento ni sobre la aplicación de cualquier aditivo que introdujera el factor de pérdidas dieléctricas no relacionadas con la conductividad eléctrica o bien una forma concreta de grafeno aplicado. Los resultados publicados experimentales están limitados únicamente al ensayo de conductividad que generalmente aumenta con la participación de grafeno.

El objetivo de la invención fue garantizar un material compuesto elástico y ligero que permita apantallar la radiación electromagnética en el amplio alcance de frecuencias, es decir, en el alcance de microondas y terahercios (0.3-10000 GHz) con el rendimiento que supera 10dB (por un milímetro de espesor) al menos en una parte de este alcance. El siguiente objetivo fue que tal material compuesto por medio de una adecuada selección de una composición concreta y métodos de fabricación permitiera controlar el mecanismo dominante de apantallamiento (reflexión, absorción) y un concreto alcance del campo electromagnético apantallado. El siguiente objetivo de la invención fue que la adecuada selección de una composición concreta y métodos de fabricación del material compuesto permitieran obtener el material conductor o no conductor para la corriente continua así como el rendimiento selectivo de apantallamiento, diferente en diferentes alcances de la radiación electromagnética.

Resumen de la invención

El objeto de la invención es material compuesto para apantallar la radiación electromagnética que contiene:

- 88 - 99,88 % de peso de polímero termoplástico, eléctricamente no conductor;
- 0,1 - 10 % de peso de material de nanocarbón en forma de copos con relación del diámetro al espesor mayor de 3, y el espesor de los copos no mayor que 30 nm y el diámetro está entre 100 nm y 5000 nm,
- 0,01 - 1 % de peso de nanopartículas dieléctricas que introducen el factor de pérdidas no relacionado con la conductividad eléctrica en el alcance de frecuencias dado, es decir, no relacionada con la disipación de onda electromagnética en portadores libres,
- 0,01 - 1 % de peso de material auxiliar que permita controlar la dispersión del material de nanocarbón y de nanopartículas en la matriz de polímeros y/o que pueda cambiar de propiedades del material de nanocarbón y de nanopartículas,

y el material compuesto tiene la forma de una mezcla homogénea.

El material compuesto según la invención permite apantallar la radiación electromagnética de la frecuencia del alcance de microondas y terahercios (0,3-10000 GHz) del rendimiento que supera 10dB (por un milímetro de espesor) al menos una parte de este alcance. La forma del material de nanocarbón - copos de la relación del diámetro al espesor mayor de 3 y el espesor de los copos no es mayor de 30 nm y el diámetro está entre 100 y 5000 nm - lo cual garantiza casi-bidimensional distribución de la carga en cada objeto de nanocarbón por separado y una más fácil creación de las pistas de percolación en la matriz de polímero que facilita el transporte de la carga y del calor y permite la obtención del material conductor o no conductor para la corriente continua. También el tipo concreto y la participación de nanopartículas dieléctricas que introducen el factor de pérdidas no relacionado con la conductividad eléctrica en el alcance dado de frecuencias y, en especial, que tienen la frecuencia de resonancia ferromagnética adecuada al ancho para el cual la atenuación debe ser esencial, constituye un parámetro importante que permite controlar el mecanismo dominante de apantallamiento (reflexión, absorción) y alcance concreto del campo electromagnético apantallado así como el rendimiento selectivo de apantallamiento para el alcance dado de radiación.

Preferiblemente, el polímero termoplástico es seleccionado de entre el poliestireno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliuretano (PU), terpolímero acronitrilo-butadieno-estireno (ABS), tal poliéster como, en especial, poli(tereftalano de etileno) (PET), poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), poliamida (PA), terpolímero acronitrilo-estireno-acrilo (ASA), policloruro de vinilo (PVC), éter de polifenilo (MPPE), plástico no inflamable y autoextintor LSZH (ing. Low Smoke Zero Halogen), derivado de uno de los polímeros mencionados o su combinación.

Preferiblemente, el material de nanocarbón es seleccionado de entre el grafeno en copos, óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido, grafeno en copos modificado, nanografito o su combinación.

Preferiblemente, las nanopartículas son partículas dieléctricas que tienen frecuencia de resonancia ferromagnética (adecuada para la banda para la cual la atenuación ha de ser importante) y/ o coeficiente de anisotropía de la permeabilidad magnética y/o eléctrica, y/o factor dieléctrico para el campo electromagnético alterno (E-M) que resulta de la polarización de componentes que forman la partícula. Preferiblemente, las nanopartículas son seleccionadas de entre las nanopartículas del carburo de silicio (SiC), óxido de aluminio (Al_2O_3), Fe-BN, nanopartículas a base de ferritas, preferiblemente de estructura hexagonal que contiene cobalto o bar o estroncio, preferiblemente $CoFe_2O_4$, $BaFe_{12}O_{19}$, $SrFe_{12}O_{19}$, $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$, $Ba_3Sr_2Fe_{24}O_{41}$, $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$, $BaCo_2Fe_{16}O_{27}$, $Ba_2Co_2Fe_{28}O_{46}$, $Ba_4Co_2Fe_{36}O_6$ o sus combinaciones.

Preferiblemente el material auxiliar es la composición que funcionaliza el grafeno, incluyendo el plastificante, antioxidante, endurecedor o la combinación de ellos. Preferiblemente, el plastificante es aceite orgánico, alcohol, anhídrido o la combinación de ellos. Preferiblemente el antioxidante es el antioxidante natural, preferiblemente carotinoide, flavanoide, vitamina C, vitamina E, fenoles o sus combinaciones.

El objeto de la invención también es la materia prima para método de producción aditivas (definidas universalmente como impresión 3D) de elementos de apantallamiento de la radiación electromagnética que contiene el material según la invención definida arriba, preferiblemente en forma de granulado, filamento o cinta.

Además, el objeto de la invención es producto de apantallamiento de la radiación electromagnética que contiene material compuesto según la invención definido arriba.

Además, la invención también se refiere al método de obtención de producto según la invención, es decir, que contiene el material compuesto según la invención arriba y este método consta en las siguientes etapas:

(i) mezcla

- 88 - 99,88 % de peso termoplástico, polímero eléctricamente no conductor, preferiblemente en forma de granos del tamaño no mayores de 1mm,
- 0,1 - 10% de peso de material de nanocarbón en forma de copos con relación del diámetro al espesor mayor de 3, y el espesor de los copos no mayor que 30 nm y el diámetro está entre 100 nm y 5000 nm,
- 0,01 - 1 % de peso de nanopartículas dieléctricas que introducen el factor de pérdidas no relacionado con la conducción eléctrica,

- 0,01 - 1 % de peso de material auxiliar que permita controlar la dispersión del material de nanocarbón y de nanopartículas en la matriz de polímeros y/o que pueda cambiar de propiedades del material de nanocarbón y de nanopartículas;

5 (ii) inyección de mezcla fundida en un molde que define la forma de producto; (iii) endurecimiento de material para obtener el producto preparado,

(iii) endurecimiento de material para obtener el producto preparado.

Preferiblemente la etapa de mezcla (i) se realiza a través de la mezcla mecánica en seco en la temperatura de ambiente. En otra variable benéfica la etapa de mezcla (i) se realiza por medio de la mezcla mecánica a la temperatura por encima de la temperatura de flujo de polímero.

10 El material compuesto puede servir como material que protege los elementos electrónicos, aparatos, módulos y componentes electrónicos, conductos eléctricos u organismos vivos contra la radiación electromagnética en el alcance de microondas y terahercios (0.3-10000 GHz). Los elementos o productos que apantallan la radiación electromagnética del material compuesto según la invención se pueden crear en tecnología de molde por inyección, extrusión o impresión 3D.

15 Como se mencionó arriba el material compuesto puede ser no conductor o conductor para la corriente continua en función de la composición porcentual de rellenos o estructura de premezcla. En función de la composición y método de fabricación puede demostrar el rendimiento selectivo de apantallamiento (diferente en diferentes alcances) y el control del mecanismo predominante de apantallamiento (reflexión, absorción) y del alcance en el que el campo electromagnético debe ser apantallado se realiza por la adecuada selección de composición y método de fabricación.

20 El objeto de la invención fue presentado a continuación en los ejemplos de realización y en el dibujo, en el que:

Fig. 1 enseña el resultado de medición en el modo de transferencia de apantallamiento de materiales compuestos del ejemplo 1 en el alcance 0,1-12,5 GHz (resultados en la escala logarítmica; el símbolo „-" en el diagrama significa el debilitamiento de la onda EM después de pasar por el material);

25 Fig. 2a enseña el grado de debilitamiento (escala logarítmica) de la radiación electromagnética en el alcance de 0,1-0,95 THz de material del ejemplo 2;

Fig. 2b enseña el grado de transferencia (escala logarítmica) de la radiación electromagnética del alcance de 0,1-1,8 GHz del material del ejemplo 2;

Fig. 3 enseña la característica de corriente y voltaje para la distancia de electrodos igual a 1 mm de los materiales del ejemplo 3.

30 Ejemplo 1

Se hicieron dos muestras. En ambas muestras como material de polímeros se usaron el polímero termoplástico - polietileno (PE) y como relleno se usó el grafeno en copos (2% de peso). Además, en la primera muestra se encontró el anhídrido malénico (1% de peso) y escasa cantidad de nanopartículas en base de ferritas $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (<0,05% de peso), mientras que en la otra - el anhídrido malénico (escasa cantidad, es decir < 0,05% de peso) y 0,5% de peso de nanopartículas en base de ferritas ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). Los materiales fueron preparados en la tecnología de extrusión. Al principio, se preparó la mezcla de los componentes arriba mencionados y se los mezcló juntos de manera mecánica y, luego, se volvió a mezcla con el uso de extrusor en caliente (a la temperatura superior a 220°C) y con el uso de la técnica de prensado en caliente se formaron unas placas finas del espesor de 0,8-1 mm.

40 En el modo de transferencia se midieron los rendimientos de apantallamiento de materiales compuestos en el alcance 0,1-12,5 GHz (resultados en la escala logarítmica; el símbolo „-" en el diagrama significa el debilitamiento de la onda EM después de pasar por el material); Ambos materiales tuvieron en al menos una parte del alcance arriba mencionado el rendimiento que superaba los 10dB.

El ejemplo de arriba enseña la propiedad de apantallamiento de materiales según la invención para la radiación EM del alcance de microondas.

45 Ejemplo 2

50 Como material de polímeros se usó el polímero termoplástico del grupo de poliésteres - politereftalato de etileno (PET), y como relleno se usó el grafeno en copos (2% de peso) cantidades mínimas de nanopartículas de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (< 0,1% de peso) y el anhídrido malénico (< 0,1 % de peso) y el material fue preparado en la tecnología de inyección. El grafeno fue añadido al polímero cuando éste estaba en el estado de concentración (es decir, por encima de 265°C) y mezclado en caliente con el uso de extrusor y técnica de prensado en caliente. Luego, el material fue prensado en caliente en un molde cuyo relleno ofreció una placa fina del espesor de 1,8 mm aproximadamente y, luego fue enfriado.

Se midió el grado de debilitamiento (escala logarítmica) de la radiación electromagnética en el alcance de 0,1-0,95 THz (fig. 2a). Los valores negativos de la transferencia atestiguan de cuántos decibelios se debilitaría la radiación después de pasar por el material. Para los ensayos se usó la técnica de temporalmente distribuidora espectroscopia de terahercios.

- 5 También se midió el nivel de transferencia (escala logarítmica) de la radiación electromagnética del alcance de 0,1-1,8 GHz (fig. 2b), demostrando que en este alcance el material es permeable para el alcance arriba mencionado y con lo mismo demostrando la selectividad de rendimiento de apantallamiento en diferentes alcances.

Además, el material analizado no condujo la corriente continua (DC) y su resistencia no supera los 36-106 $\Omega \cdot \text{cm}$.

- 10 El ejemplo de arriba enseña la capacidad de materiales según la invención para el apantallamiento de la radiación EM en el alcance de THz y la selectividad de apantallamiento.

Ejemplo 3

- 15 El material compuesto que contiene el polietileno (PE), el relleno en forma de grafeno en copos (2% de peso), anhídrido malenico (1% de peso) y escasa cantidad ($< 0,1\%$ de peso) de nanopartículas dieléctricas $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ se obtuvo analógicamente como en el ejemplo 1 realizando muestras en forma de placas del espesor de 1 mm. De manera parecida se hicieron las muestras del material compuesto comparador compuesto de polietileno y de grafeno en copos (2% de peso) y escasas cantidades de anhídrido y de nanopartículas ($< 0,05\%$ de peso). Se midió la propiedad de conductividad eléctrica de ambos materiales compuestos en diferentes alcances. En el alcance de corriente continua DC se analizó la característica de corriente y de voltaje para la distancia de electrodos igual a 1 mm (curvas en la fig. 3), desde la cual se puede definir el valor de resistencia de material dado. En el alcance de microondas se analizó la resistencia al cuadrado con el uso de resonador de microondas que actúa en la frecuencia de 5 GHz. Los datos de ambos métodos fueron resumidos en la tabla que se encuentra por debajo de las curvas del diagrama en la fig. 3. De los datos recogidos en este cuadro resulta que el material compuesto comparador que contiene PE y grafeno conduce solamente en el alcance de microondas mientras que cuando el material compuesto según la invención que contiene PE, grafeno, anhídrido malenico (y nanopartículas $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) es conductor en todo el alcance medido.

- 25 El ejemplo de arriba enseña que en función de la composición es conductor o no conductor para diferentes alcances de frecuencias.

Ejemplo 4

- 30 Los materiales compuestos que contienen el polietileno (PE), el relleno en forma de grafeno en copos (2% de peso) de dos diámetros diferentes (5 μm y 25 μm), anhídrido malenico (1% de peso) y escasa cantidad ($< 0,1\%$ de peso) de nanopartículas $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ se obtuvo analógicamente como en el ejemplo 1. De los materiales compuestos se fabricaron las placas del espesor de menos de un milímetro y se analizó su resistencia en diferentes alcances, lo cual enseña el cuadro 1 a continuación.

Cuadro 1: valores de resistencia para las muestras del material compuesto del ejemplo 4

material compuesto	corriente continua	corriente alterna (5 GHz)
con grafeno en copos del diámetro de 5 μm	$\sim 10 \text{ MOhm}$	200 Ohm/sq
con grafeno en copos del diámetro de 25 μm	no conductor (inmedible)	700 Ohm/sq

- 35 Solamente un material compuesto cuya parte es grafeno en copos de dimensiones de copos de 5 μm es conductor en el alcance de corriente continua (DC). En cambio, en el alcance de microondas (5GHz) ambos materiales son conductores.

El ejemplo de arriba enseña la influencia del tamaño de copos de grafeno en que el material compuesto según la invención sea o no conductor para diferentes alcances de frecuencia.

REIVINDICACIONES

1. El material compuesto para apantallamiento de la radiación electromagnética,
 5 y el material mencionado contiene polímero termoplástico, eléctricamente no conductor, material de nanocarbón y nanopartículas, **caracterizado porque** el material compuesto contiene
 - 88 - 99,88 % de peso de polímero termoplástico, eléctricamente no conductor;
 - 0,1 - 10% de peso de material de nanocarbón en forma de copos con relación del diámetro al espesor mayor de 3, y el espesor de los copos no mayor que 30 nm y el diámetro está entre 100 nm y 5000 nm,
 - 10 • 0,01 - 1 % de peso de nanopartículas dieléctricas que introducen el factor de pérdidas no relacionado con la conductividad eléctrica en el alcance de frecuencias dado, es decir, no relacionada con la disipación de onda electromagnética en portadores libres,
 - 0,01 - 1 % de peso de material auxiliar que permita controlar la dispersión del material de nanocarbón y de nanopartículas dieléctricas en la matriz de polímeros y/o que pueda cambiar de propiedades del material de nanocarbón y de nanopartículas dieléctricas;
 - 15 y el material compuesto tiene la forma de una mezcla homogénea.
2. El material, según la reivindicación 1, en el que el polímero termoplástico es seleccionado de entre el poliestireno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliuretano (PU), terpolímero acronitrilo-butadieno-estireno (ABS), tal poliéster como, en especial, poli(tereftalano de etileno) (PET), poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), poliamida (PA), terpolímero acronitrilo-estireno-acrilo (ASA), policloruro de vinilo (PVC), éter de polifenilo (MPPE), plástico no inflamable y autoextintor LSZH, un derivado de uno de polímeros mencionados o su combinación.
- 20 3. El material según la reivindicación 1 o 2, en el que el material de nanocarbón es seleccionado de entre el grafeno en copos, óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido, grafeno en copos modificado, nanografito o su combinación.
- 25 4. El material, según una de las reivindicaciones 1-3, en el que las nanopartículas dieléctricas son partículas que tienen la frecuencia de resonancia ferromagnética (adecuada a la banda para la cual la atenuación ha de ser esencial) y/ o coeficiente de anisotropía de permeabilidad magnética y/ o eléctrica, y/ o factor de pérdidas dieléctricas para el campo electromagnético alterno (E-M) resultante de la polarización de componentes que forma la partícula.
- 30 5. Material, según la reivindicación 4, en el que las nanopartículas se seleccionan de entre las nanopartículas del carburo de silicio (SiC), óxido de aluminio (Al₂O₃), Fe-BN, nanopartículas a base de ferritas, preferiblemente de estructura hexagonal que contiene cobalto o bar o estroncio, preferiblemente CoFe₂O₄, BaFe₁₂O₁₉, SrFe₁₂O₁₉, Ba₃Me₂Fe₂₄O₄₁, Ba₃Sr₂Fe₂₄O₄₁, Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂, BaCo₂Fe₁₆O₂₇, Ba₂Co₂Fe₂₈O₄₆, Ba₄Co₂Fe₃₆O₆₀ o sus combinaciones.
- 35 6. Material, según una de las reivindicaciones 1 -5, en el que el material auxiliar es la composición que funcionaliza el grafeno, incluyendo el plastificante, el antioxidante, endurecedor o sus combinaciones.
7. Material, según la reivindicación 6, en el que el plastificante es aceite orgánico, alcohol, anhídrido o su combinación.
8. El material según la reivindicación 6 o 7, en el que el antioxidante es antioxidante natural, preferiblemente el carotinoide, flavanoide, vitamina C, vitamina E, fenoles o sus combinaciones.
- 40 9. La materia prima para métodos aditivos de fabricación de elementos de apantallamiento de la radiación electromagnética, **caracterizada porque** contiene el material definido en al menos una reivindicación 1-8 preferiblemente en forma de granulado, filamento o cinta.
10. El producto que apantalla la radiación electromagnética **caracterizado porque** contiene el material definido en al menos una de las reivindicaciones 1 -8.
- 45 11. La forma de obtención de producto según la reivindicación 10, **caracterizada porque** contiene las etapas:
 - (i) mezcla
 - 88 - 99,88 % de peso termoplástico, polímero eléctricamente no conductor, preferiblemente en forma de granos del tamaño no mayores de 1mm,

- 0,1 - 10% de peso de material de nanocarbón en forma de copos con relación del diámetro al espesor mayor de 3, y el espesor de los copos no mayor que 30 nm y el diámetro está entre 100 nm y 5000 nm,
 - 0,01 - 1 % de peso de nanopartículas dieléctricas que introducen el factor de pérdidas no relacionado con la conducción eléctrica,
- 5
- 0,01 - 1 % de peso de material auxiliar que permita controlar la dispersión del material de nanocarbón y de nanopartículas dieléctricas en la matriz de polímeros y/o que pueda cambiar de propiedades del material de nanocarbón y de nanopartículas dieléctricas;
- (ii) inyección de la mezcla fundida en el molde que determina la forma de producto;
- (iii) endurecimiento de material para obtener el producto preparado.
- 10
12. El método según la reivindicación 11 en el que la etapa de mezcla (i) se realiza a través de la mezcla mecánica en seco en la temperatura de ambiente.
13. El método según la reivindicación 11 en el que la etapa de mezcla (i) se realiza a través de la mezcla mecánica a la temperatura de ambiente por encima de la temperatura de flujo de polímero.

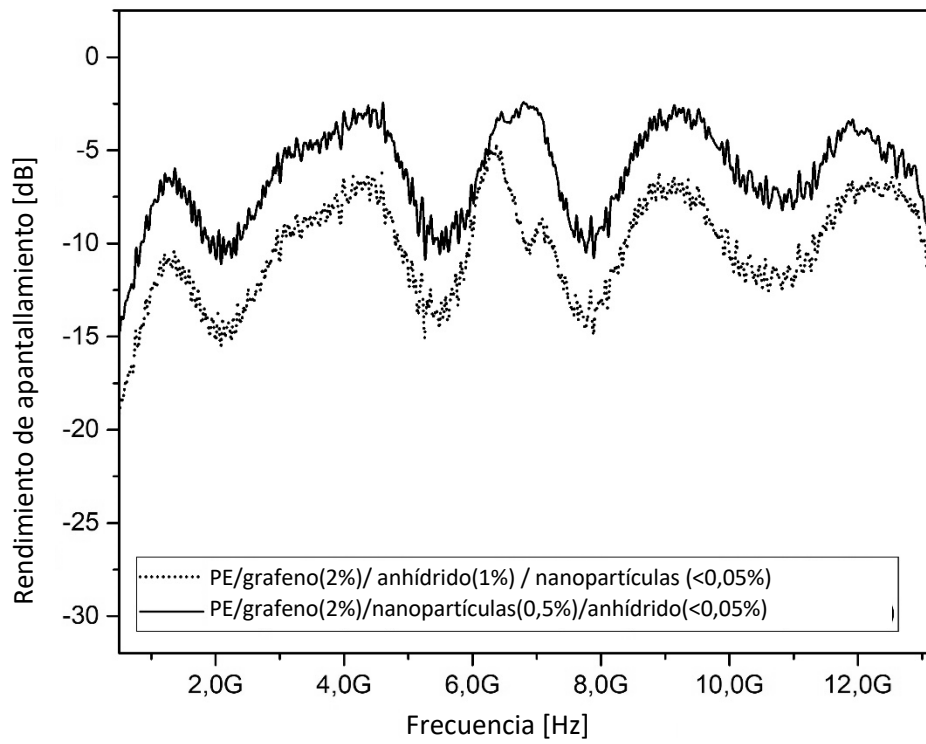


Fig. 1

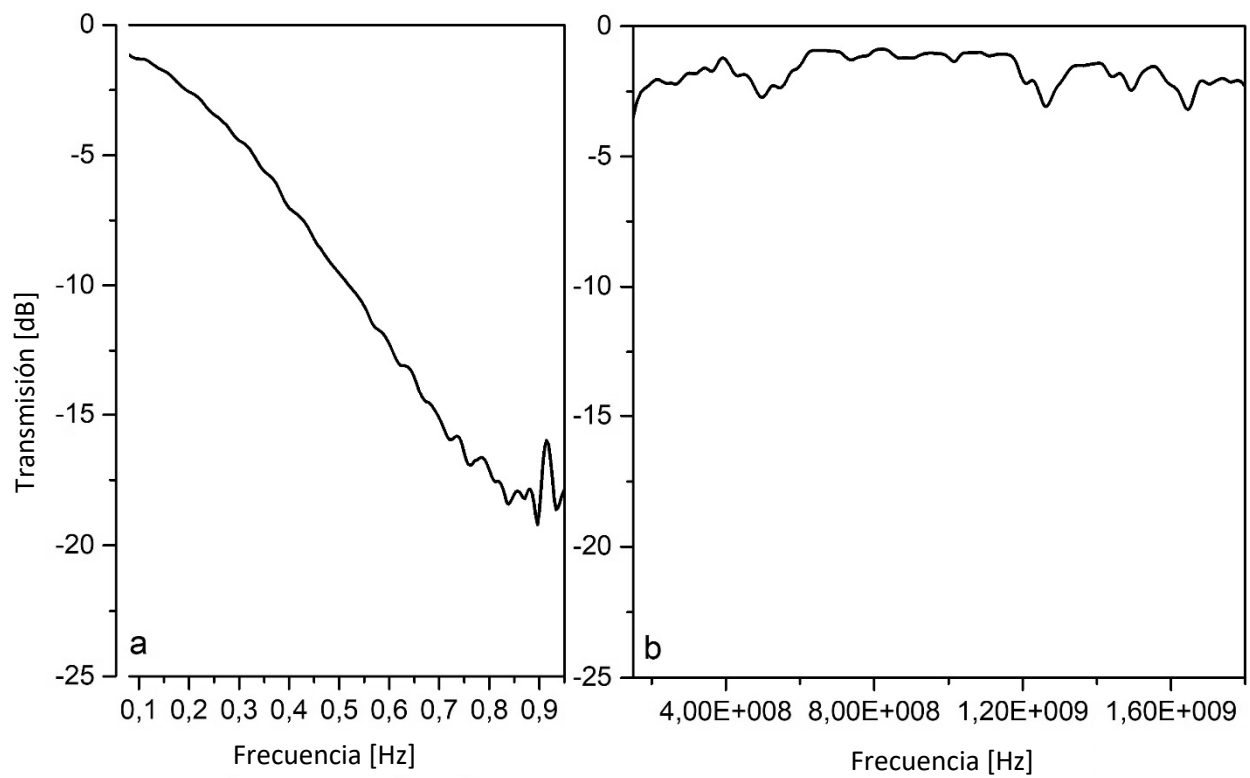


Fig. 2a

Fig. 2b

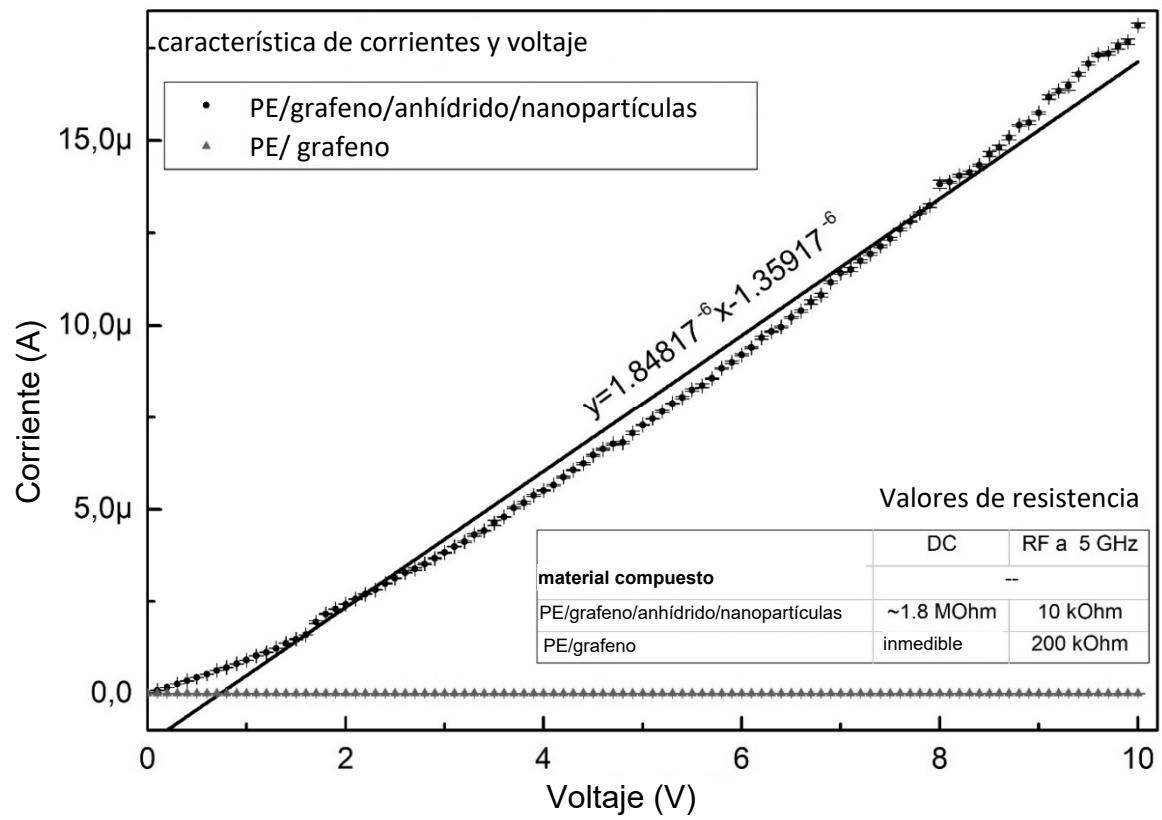


Fig. 3