



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102020003875-3 A2



(22) Data do Depósito: 27/02/2020

(43) Data da Publicação Nacional: 24/11/2020

(54) **Título:** MATERIAL COMPÓSITO PARA BARREIRA DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, MATÉRIA-PRIMA PARA MÉTODOS ADITIVOS DE FABRICAÇÃO DE ELEMENTOS PARA BARREIRA DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, PRODUTO PARA BARREIRA DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, E, MÉTODO PARA OBTENÇÃO DO PRODUTO

(51) **Int. Cl.:** H05K 9/00; B32B 27/08.

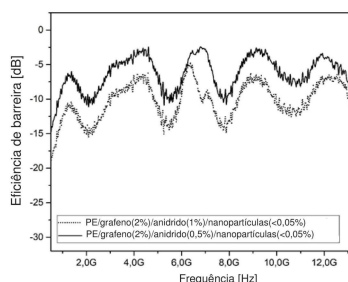
(52) **CPC:** H05K 9/0083; B32B 27/08.

(30) **Prioridade Unionista:** 28/02/2019 EP 19461516.7.

(71) **Depositante(es):** NANOEMI SP. Z O.O.

(72) **Inventor(es):** MARIUSZ ZDROJEK; JAROSLAW JUDEK; KRZYSZTOF JAKUBCZAK; ANNA DUZYNSKA; KLAUDIA ZERANSKA-CHUDEK; ANNA WROBLEWSKA; ANNA LAPINSKA.

(57) **Resumo:** MATERIAL COMPÓSITO PARA BARREIRA DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, MATÉRIA-PRIMA PARA MÉTODOS ADITIVOS DE FABRICAÇÃO DE ELEMENTOS PARA BARREIRA DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, PRODUTO PARA BARREIRA DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, E, MÉTODO PARA OBTENÇÃO DO PRODUTO A invenção se refere a um material compósito para barreira de radiação eletromagnética, uma matéria-prima para métodos de fabricação aditiva e um produto compreendendo o material, bem como a um método de fabricar o produto. O material compósito de acordo com a invenção pode servir como um material que protege elementos eletrônicos, dispositivos eletrônicos ou organismos vivos contra a radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas e tera-hertz (0,3 a 10.000 GHz).



MATERIAL COMPÓSITO PARA BARREIRA DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, MATÉRIA-PRIMA PARA MÉTODOS ADITIVOS DE FABRICAÇÃO DE ELEMENTOS PARA BARREIRA DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, PRODUTO PARA BARREIRA DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, E, MÉTODO PARA OBTER O PRODUTO

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] O objetivo da invenção é um material compósito para barreira de radiação eletromagnética, uma matéria-prima para métodos de fabricação aditiva e um produto compreendendo o material, bem como um método de fabricar o produto. O material compósito de acordo com a invenção pode servir como um material que protege elementos eletrônicos, dispositivos eletrônicos ou organismos vivos contra a radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas e tera-hertz (0,3 a 10.000 GHz).

TÉCNICA ANTERIOR

[002] Atualmente, o mundo tem cada vez mais tipos de radiação eletromagnética, principalmente na faixa de ondas de rádio e micro-ondas, mas também crescentemente na faixa de tera-hertz de 100 a 0,03 mm, normalmente definida na faixa de frequência de 0,3 a 10.000 GHz. Essa radiação pode ter um impacto negativo tanto sobre a operação de dispositivos eletrônicos quanto sobre organismos vivos, incluindo humanos. Os exemplos a seguir podem ser dados: falha de equipamento médico de monitoramento de sinais do corpo humano, sistemas de transporte em massa ou transporte aéreo/de carros sofrendo falhas de dispositivos elétricos sensíveis, interferência sobre sinais de áudio/vídeo/GPS em vários sistemas de telecomunicação. Portanto, há uma necessidade de um bloqueio ou barreira eficaz para este tipo de radiação, o que é extremamente importante em muitas indústrias e também para consumidores comuns. Esse problema normalmente é definido como interferência eletromagnética (EMI, *electromagnetic interference*). O problema de EMI pode ser resolvido usando uma barreira e

pode ser realizado através da absorção e/ou reflexão de radiação eletromagnética por um material que age como uma barreira. A relação entre a eficácia de barreira (em unidades de dB) e eficiência de barreira em % é a seguinte: eficácia de 10 dB significa que 90% da energia de radiação eletromagnética incidente é bloqueada pelo material. Adicionalmente, a título de analogia: 20 dB – 99%, 30 dB – 99,9%, 40 dB – 99,99%, 50 dB – 99,999%, 60 dB – 99,9999%.

[003] Atualmente, o metal é o material de barreira usado mais comumente. Entretanto, o mesmo é um material não seletivo que simultaneamente aplica barreira à radiação eletromagnética em uma faixa bastante ampla do espectro, incluindo a faixa de micro-ondas e tera-hertz. É importante observar que o metal é um material que, na maior parte, reflete a radiação ao invés de absorvê-la. Além disso, o metal não pode ser sempre usado devido ao fato de que é um material eletricamente condutivo, pouco plástico e inflexível, e normalmente tem uma alta densidade.

[004] Outros materiais que podem ser usados como barreiras de radiação eletromagnética são também considerados na literatura. Compósitos de polímero condutivo com preenchimentos de metal são conhecidos, que podem ser usados como materiais de barreira de EMI, como um compósito preenchido com flocos de alumínio ou aço inoxidável (em até 40%), distinguidos por uma eficácia de barreira superior a 50 dB (Composites 25, 215, 1994). Foi provado que misturar pó de alumínio com um polímero PVDF, seguido por prensa a quente, fornece uma barreira de compósito na faixa de 8 a 12 GHz no nível de ~ 20 dB (Journal of Applied Physics 117, 224903 2015). Compósitos contendo nanofios de prata (<14% em volume) como um preenchimento, produzidos por instilação, também exibem propriedades de barreira (50 dB, 8 a 12 GHz) (J. Mater. Chem. C 4,419, 2016). Em Gelves et al. (J. Mater. Chem.21, 829, 2011) um compósito de 200 µm de espessura feito a partir de fios de prata e poliestireno (<3% em volume)

foi produzido, mostrando condutividade elétrica de 10^4 S/m e eficiência de barreira acima de 20 dB na faixa de 8 a 12 GHz Na publicação “Composites Part A: Applied Science and Manufacturing” (2011) nanofios de cobre foram usados, os quais, com um teor de 2% (vol.) de poliestireno, deram uma eficiência de barreira acima de 30 dB. Em ambos os casos, o compósito foi preparado por mistura direta seca dos ingredientes em temperatura ambiente, e então o pó obtido foi fundido. Esses exemplos de compósitos com preenchimentos metálicos são eletricamente condutivos na faixa de corrente contínua (CC), e o mecanismo de barreira é baseado na existência de percursos metálicos no material.

[005] O material que absorve radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas é carbono, em várias formas: grafite, nanotubos de carbono e grafeno. O grafeno é um alótropo de carbono com uma estrutura hexagonal bidimensional. Por sua vez, os nanotubos de carbono consistem em uma ou mais monocamadas de grafeno enroladas no formato de cilindros coaxiais com diâmetros de 0,5 até várias dúzias de nanômetros e comprimentos de até vários centímetros. Por exemplo, camadas de superfície finas e grandes de óxido de grafeno reduzido, formando um laminado de 10 μm de espessura, têm uma capacidade de barreira de 20 dB na faixa de 1 a 4 GHz (Carbon 94, 494, 2015). Outro exemplo é de camadas finas de grafeno com uma mistura por adição de nanopartículas magnéticas, por exemplo, Fe_3O_4 , preparadas pela filtração de uma suspensão com uma mistura por adição de ferritas. Essas camadas obtiveram uma eficácia de barreira de ~20 dB na faixa de 8 a 12 GHz (J. Mater. Chem. A 3, 2097, 2015). Esses materiais são eletricamente condutivos na faixa de CC, e o mecanismo de barreira é baseado na existência de percursos metálicos no material.

[006] Compósitos de polímero com preenchimentos de nanocarbono com propriedades de barreira também são conhecidos, como um compósito contendo uma mistura por adição de nanotubos de carbono de múltiplas

paredes em uma matriz de polipropileno. O compósito tem propriedades de barreira na faixa de 8 a 12 GHz no nível de 30 dB em uma concentração de mistura por adição de $\sim 7\%$. O compósito foi preparado por mistura direta seca dos ingredientes à temperatura ambiente, e então o pó obtido foi fundido e comprimido em placas finas (Carbon 47, 1738, 2009). O compósito é condutivo na faixa de CC.

[007] Um compósito de espuma baseado em nanotubos de carbono e poliestireno também é conhecido, exibindo uma propriedade de barreira na faixa de 8 a 12 GHz de quase 20 dB. O compósito foi preparado misturando-se o preenchimento em uma solução de tolueno com poliestireno contendo um agente espumante e aspergindo-se a suspensão misturada dessa maneira, em que no próximo estágio, o concentrado de espuma foi removido quente (Nano Letters 11, 2131, 2005). O compósito é condutivo na faixa CC.

[008] Várias formas de grafeno também são usadas em compósitos de polímero como preenchimentos, agindo como um elemento ativo de barreira de radiação eletromagnética. Por exemplo, é conhecido um compósito poroso que consiste em poliestireno e grafeno funcionalizado (em até 30% em peso) e exibe uma eficiência de barreira de até 30 dB em uma faixa de 8 a 12 GHz. O compósito foi preparado por mistura direta de ingredientes e prensa a quente e usando-se um processo que forma uma estrutura porosa (J. Mater. Chem., 22, 18772, 2012). O compósito é condutivo na faixa CC.

[009] Um método para produzir um compósito condutivo (na faixa de CC) com base no óxido de grafeno termicamente reduzido, obtendo-se uma capacidade de barreira de 30 dB em baixa concentração de preenchimento ($<1\%$), também é conhecido. O compósito foi preparado pela mistura mecânica de grânulos de polietileno e óxido de grafeno e que foram então submetidos a compressão a quente. É importante observar que esse processo resultou na redução simultânea de óxido de grafeno

(Nanotechnology 25, 145705, 2014).

[0010] Materiais poliméricos com uma mistura por adição de estruturas bidimensionais de carbonetos/nitretos de metais terrosos raros também são descritos. O uso de estruturas de $Ti_3C_2T_x$, $Mo_2TiC_2T_x$, $Mo_2Ti_2C_3T_x$ na forma de camadas finas e compósitos de polímero (aluminato de sódio) produzidas pela suspensão desses compostos pelo método de filtração a vácuo também é conhecido. Esses materiais têm excelentes propriedades de barreira, acima de 50 dB (Science 353, 1137, 2016). O compósito é condutivo na faixa CC.

[0011] Compósitos poliméricos com preenchimentos de nanocarbono também são conhecidos. A Publicação de A. Das et al. (Appl. Phys. Lett. 98, 174101, 2011) se refere a um compósito de polímero contendo uma mistura por adição de nanoestruturas de carbono tendo as características de um material hidrofóbico. O compósito exibe propriedades de barreira de 32 dB em uma faixa estreita de 0,57 a 0,63 THz. O compósito contém uma mistura de fibras de carbono e vários polímeros, e foi obtido adicionando-se uma suspensão homogênea de nanoestruturas em acetona à mistura de polímero, e então secando-se lentamente. O material tendo esses parâmetros de barreira era condutivo ($\sim 10^3$ S/m).

[0012] O uso de finas camadas de nanotubos de carbono aplicados em um substrato de tereftalato de polietileno (PET, *polyethylene terephthalate*) flexível como um material de barreira de radiação THz na faixa de 0,1 a 1,2 THz também foi descrito. Esse material também mantém boa condutividade elétrica e transparência para luz visível. O material foi preparado aplicando-se nanotubos várias vezes em uma solução de dicloreto de etileno em um substrato de PET usando uma centrífuga. (Appl. Phys. Lett. 93, 231905, 2008). O material tendo esses parâmetros de barreira era condutivo ($85 \Omega/sq$).

[0013] O documento número WO 201253063 revela um método para preparar compósitos de polímero-carbono contendo várias formas de

nanocarbono, preferencialmente nanotubos de carbono. Nesse método, o material é preparado preparando-se uma pré-mistura compreendendo de 3% a 50% em peso de nanopartículas de carbono e pelo menos um aglutinante polimérico. Para obter a pré-mistura, nanopartículas de carbono e o aglutinante são misturados até que uma suspensão ou emulsão de polímero estável na fase aquosa seja obtida. Se um material de matriz for um polímero de termofixação, a pré-mistura concentrada é dispersada em uma matriz desse polímero, como, por exemplo: bisfenol, resina epóxi, resina de vinil éster, poliéster insaturado, polioli, poliuretano. O endurecedor de polímero específico é então adicionado à mistura a fim de obter-se um material compósito finalizado. A introdução de nanotubos de carbono em forma de um concentrado possibilita obter uma distribuição homogênea de nanotubos no material e, portanto, melhor condutividade elétrica. O material de acordo com esse pedido foi distinguido pelas propriedades de atenuação de radiação somente até 0,1 THz.

[0014] O documento US8610617 propõe o uso de camadas individuais de formato grande de grafeno aplicadas uma a uma a um objeto a ser protegido contra radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas e terahertz através da absorção da mesma. Também é descrito que o grafeno pode ser usado na forma de tinta ou pano e usado para cobrir o objeto. O material é condutivo na faixa de CC.

[0015] O documento número US 9215835 descreve um método para proteger um objeto contra radiação eletromagnética, para frequências acima de 1 MHz direcionadas diretamente ao objeto, cobrindo-se diretamente o objeto com camadas de grafeno uma a uma, em contato uma com a outra, em que pelo menos uma das ditas camadas é dopada com ácidos inorgânicos ou/sais de metal. A solução proposta exhibe uma capacidade de barreira de radiação em um nível acima de 30 dB.

[0016] O documento número CN 103232637 descreve um compósito

condutivo compreendendo 92,5 a 97,5 partes em peso de polipropileno, 1 a 3 partes em peso de grafeno e 1,5 a 4,5 partes em peso de polipropileno enxertado com anidrido de maleico. O material obtido é usado como um material condutivo ou um material de barreira de radiação eletromagnética.

[0017] A partir do documento número PL405420, conhece-se um painel condutivo (CC) que absorve radiação eletromagnética, consistindo em um separador dielétrico com baixa permissividade dielétrica e uma camada resistiva não homogênea. A camada resistiva é formada por pelo menos uma camada de um polímero compósito compreendendo 1 a 80% em peso de nanoflocos de grafeno com um diâmetro médio de 2 a 25 μm e uma espessura de até 10 nm, aplicados a um filme de polímero fino por meio da técnica de impressão em tela.

[0018] O documento número WO2018081394A1 revela um compósito de barreira contra radiação eletromagnética, compreendendo cerca de 5 a 50% em peso de material de matriz tendo uma baixa perda dielétrica, como, em particular, polissiloxano, mas também polietileno, poliestireno, polipropileno, poli(sulfeto de fenileno), poli-imida, poli(tereftalato de etileno), borracha de butila, terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), policarbonato ou poliuretano, e cerca de 50 a 95% em peso de partículas de óxido de cobre CuO dispersadas em um material de matriz. Opcionalmente, esse compósito pode conter também 0,1 a 10% em peso de preenchimentos eletricamente condutivos, como, por exemplo, negro de carbono, esferas e espumas de carbono, grafeno, fibras de carbono, grafite, nanoplacas de grafite, nanotubos de carbono, partículas e nanopartículas de metal, partículas de liga de metal, nanofios de metal, fibras ou partículas de poliacrilonitrila revestidas com material condutivo, dispersados em um material de matriz. Um teor relativamente alto de partículas de CuO (pelo menos 50% em peso, preferencialmente 70% em peso) é um elemento necessário, embora a adição opcional de um preenchimento eletricamente

condutivo selecionado dentre diversos materiais diferentes carbonáceos, metálicos e poliméricos não exceda 10% em peso e, preferencialmente, o mesmo é um negro de carbono em uma quantidade de 0,3 a 4% em peso. O compósito se destina a funcionar como barreira, principalmente através de absorção, contra radiação eletromagnética na faixa de cerca de 0,01 a 100 GHz. O documento número WO2018081394A1 não apresenta informações detalhadas a respeito do tipo, teor e forma de um aditivo condutivo opcional de preenchimento de carbono exceto pelo negro de carbono, nem sobre a eficiência de barreira.

[0019] O documento número CN104650498B descreve uma compósito na forma de uma camada condutiva fina, contendo grafeno em uma quantidade de 0,5 a 5% em peso dispersada em uma matriz de polímero (por exemplo, PVC) e formando na mesma uma rede condutiva eletricamente (CC) espacial. O documento número CN104650498B somente menciona brevemente a possibilidade de uma barreira de radiação eletromagnética, sem especificar quaisquer faixas ou determinar a eficiência da barreira, ou o uso de quaisquer aditivos que introduzem perda dielétrica não relacionada à condutividade elétrica.

[0020] Por sua vez, o documento número US9252496B2 apresenta uma composição para dissipação de energia pelo menos na faixa de cerca de 1 a 20 GHz, contendo grafeno em uma matriz dielétrica, como um polímero termoplástico, preferencialmente ABS, em que o teor de grafeno é preferencialmente de cerca de 5 a 20%, em particular 15 a 20%, com base no volume da composição. O documento número US9252496B2 não contém menção da forma de grafeno usada, eficiência de barreira, ou do uso de qualquer aditivo que introduza perda dielétrica não relacionada à condutividade elétrica, nem de agentes que possibilitem controlar a dispersão de grafeno em uma matriz de polímero.

[0021] Ademais, o documento número CN103232637B descreve um

material nanocompósito condutivo contendo de 92,5 a 97,5 partes em peso de polipropileno como uma matriz, 1 a 3 partes em peso de grafeno como um preenchimento condutivo e 1,5 a 4,5 de polipropileno enxertado por anidrido maleico como um promotor de dispersão de grafeno. O documento número CN103232637B somente menciona brevemente a barreira de radiação eletromagnética, sem especificar quaisquer faixas ou determinar a eficiência da barreira, ou o uso de quaisquer aditivos que introduzem perda dielétrica não relacionada à condutividade elétrica, ou a forma específica de grafeno usada. Os resultados experimentais fornecidos são limitados somente ao estudo de condutividade que geralmente aumenta com a participação de grafeno.

[0022] O objetivo da invenção era prover um material compósito flexível e leve que possibilita uma barreira de radiação eletromagnética pelo decorrer de uma ampla faixa de frequência, ou seja, na faixa de micro-ondas e tera-hertz (0,3 a 10.000 GHz) com uma eficiência acima de 10 dB (por milímetro de espessura) pelo menos em parte desta faixa. Era um objetivo adicional da invenção que tal material compósito, selecionando-se apropriadamente uma composição e um método de fabricação particulares, possibilitasse controlar a o mecanismo de barreira dominante (reflexão, absorção) e uma faixa particular de campo eletromagnético afetado pela barreira. Era um outro objetivo da invenção que uma seleção apropriada de uma composição e método de fabricação particulares do compósito possibilitariam obter um material condutivo ou não condutivo de corrente contínua, bem como eficiência de barreira seletiva, diferente em faixas diferentes de radiação eletromagnética.

Sumário do cerne da invenção

[0023] O objetivo da invenção é um material compósito para barreira de radiação eletromagnética compreendendo:

- 88 a 99,88% em peso de um polímero termoplástico sem

condutividade elétrica;

- 0,1 a 10% em peso de um material de nanocarbono na forma de flocos tendo uma razão entre diâmetro e espessura maior que 3, a espessura dos flocos não excedendo 30 nm e o diâmetro sendo de 100 a 5.000 nm,

- 0,01 a 1% em peso de nanopartículas introduzindo uma perda não relacionada à condutividade elétrica em uma dada faixa de frequência, ou seja, não relacionada à dispersão de uma onda eletromagnética em carreadores livres,

- 0,01 a 1% em peso de um material auxiliar que possibilita controlar a dispersão do material de nanocarbono e das nanopartículas em uma matriz de polímero e/ou que pode mudar as propriedades do material de nanocarbono e das nanopartículas,

em que o material compósito está na forma de uma mistura homogênea.

[0024] O material compósito de acordo com a invenção possibilita criar uma barreira contra radiação eletromagnética com uma frequência na faixa de micro-ondas e tera-hertz (0,3 a 10.000 GHz) com uma eficiência acima de 10 dB (por milímetro de espessura) em pelo menos parte dessa faixa. A forma de material de nanocarbono - flocos tendo uma razão entre diâmetro e espessura maior que 3, a espessura dos flocos sendo igual ou menor que 30 nm, e o diâmetro sendo de 100 a 5.000 nm - fornece uma distribuição de carga quasi-bidimensional em cada objeto de nanocarbono separadamente e formação mais fácil de percursos de percolação na matriz de polímero, o que facilita o transporte de carga e calor, e possibilita obter um material condutivo ou não condutivo de corrente contínua. Além disso, o tipo e a proporção específicos de nanopartículas introduzindo uma perda não relacionada à condutividade elétrica em uma dada faixa de frequência, e em particular tendo uma frequência de ressonância magnética adequada à banda

para a qual a atenuação deve ser significativa, é um parâmetro importante que possibilita controlar o mecanismo de barreira dominante (reflexão, absorção) e uma faixa específica de campo eletromagnético afetado por barreira, bem como eficiência de barreira seletiva para uma dada faixa de radiação.

[0025] Preferencialmente, o polímero termoplástico é selecionado dentre poliestereno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliuretano (PU), terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), um poliéster como, em particular, poli(etileno tereftalato) (PET), poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), poliamida (PA), terpolímero de acrilonitrila-estireno-acrílico (ASA), poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(éter de fenileno) modificado (MPPE), plástico LSZH (*Low Smoke Zero Halogen*) autoextinguível e não combustível, um derivado de um desses polímeros ou uma combinação dos mesmos.

[0026] Preferencialmente, o material de nanocarbono é selecionado dentre grafeno em flocos, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, grafeno em flocos modificado, nanografite ou uma combinação dos mesmos.

[0027] Preferencialmente, as nanopartículas são partículas dielétricas tendo uma frequência de ressonância magnética (adequada à banda para a qual a atenuação deve ser significativa) e/ou um coeficiente anisotrópico de permissividade magnética e/ou elétrica, e/ou uma perda dielétrica para um campo eletromagnético (EM) alternante resultante da polarização de componentes que constituem a partícula. Mais preferencialmente, as nanopartículas são selecionadas dentre nanopartículas de carbeto de silício (SiC), óxido de alumínio (Al₂O₃), Fe-BN, nanopartículas com base em ferrita, preferencialmente tendo estrutura hexagonal, contendo cobalto ou bário, ou estrôncio, preferencialmente CoFe₂O₄, BaFe₁₂O₁₉, SrFe₁₂O₁₉, Ba₃Me₂Fe₂₄O₄₁, Ba₃Sr₂Fe₂₄O₄₁, Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂, BaCo₂Fe₁₆O₂₇, Ba₂Co₂Fe₂₈O₄₆, Ba₄Co₂Fe₃₆O₆₀, nanopartículas com base em ferro, preferencialmente nanopartículas Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Si, Fe-Co, ou combinações

dos mesmos.

[0028] Preferencialmente, o material auxiliar é um composto de funcionalização de grafeno, incluindo um plastificante, um antioxidante, um endurecedor ou uma combinação dos mesmos. Preferencialmente, o plastificante é um óleo orgânico, um álcool, um anidrido ou uma combinação dos mesmos. Preferencialmente, o antioxidante é um antioxidante natural, preferencialmente um carotenoide, um flavonoide, vitamina C, vitamina E, fenóis ou combinações dos mesmos.

[0029] O objeto da invenção é também uma matéria-prima para métodos de fabricação aditiva (comumente chamados de impressão 3D) de elementos para barreira de radiação eletromagnética, compreendendo o material de acordo com a invenção conforme definido acima, preferencialmente na forma de um granulado, um filamento ou uma fita.

[0030] Ademais, o objeto da invenção é um produto para barreira de radiação eletromagnética compreendendo o material compósito de acordo com a invenção conforme definido acima.

[0031] Em um aspecto adicional, a invenção também se refere a um método para preparar o produto de acordo com a invenção, ou seja, compreendendo o material compósito de acordo com a invenção conforme definido acima, o dito método compreendendo as etapas de:

(i) misturar

- 88 a 99,88% em peso de um polímero termoplástico sem condutividade elétrica, preferencialmente na forma de grão tendo um tamanho de até 1 mm,
- 0,1 a 10% em peso de um material de nanocarbono na forma de flocos tendo uma razão entre diâmetro e espessura maior que 3, a espessura dos flocos não excedendo 30 nm e o diâmetro sendo de 100 a 5.000 nm,
- 0,01 a 1% em peso de nanopartículas introduzindo uma

perda não relacionada à condutividade elétrica,

- 0,01 a 1% em peso de um material auxiliar que possibilita controlar a dispersão do material de nanocarbono e das nanopartículas na matriz de polímero e/ou que pode mudar as propriedades do material de nanocarbono e das nanopartículas,

(ii) injetar a mistura fundida em um molde definindo o formato de produto;

(iii) endurecer o material para obter produto final.

[0032] Preferencialmente, a etapa de misturar (i) é executada por mistura mecânica seca à temperatura ambiente. Em outra variante preferencial, a etapa de misturar (i) é executada por mistura mecânica a uma temperatura acima da temperatura de fluxo de polímero.

[0033] O material compósito pode servir como um material que protege elementos eletrônicos, dispositivos, módulos e componentes eletrônicos, fios elétricos ou organismos vivos contra radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas e tera-hertz (0,3 a 10.000 GHz). Os elementos ou produtos de barreira de radiação eletromagnética do material compósito de acordo com a invenção podem ser fabricados por moldagem por injeção, extrusão ou impressão 3D.

[0034] Conforme mencionado acima, o material compósito pode ser condutivo ou não condutivo para corrente contínua dependendo da porcentagem de composição dos preenchimentos e da estrutura da pré-mistura. Dependendo da composição e do método de fabricação, o mesmo pode ter eficiência seletiva de barreira (diferente em faixas diferentes), em que o controle do mecanismo de barreira dominante (reflexão, absorção) e da faixa, em que o campo eletromagnético deve ser afetado por barreira, é executado através da seleção apropriada da composição e do método de fabricação.

[0035] O objetivo da invenção é apresentado em maiores detalhes nas

modalidades no desenho, em que:

[0036] A Figura 1 mostra resultados de medição no modo de transmissão da eficiência de barreira dos compósitos do Exemplo 1 na faixa de 0,1 a 12,5 GHz (resultados em escala logarítmica; o sinal "-" no gráfico significa o enfraquecimento da onda EM após atravessar o material);

[0037] A Figura 2a mostra o grau de enfraquecimento (escala logarítmica) de radiação eletromagnética na faixa de 0,1 a 0,95 THz do material do Exemplo 2;

[0038] A Figura 2b mostra o nível de transmissão (escala logarítmica) de radiação eletromagnética na faixa de 0,1 a 0,95 THz do material do Exemplo 2;

[0039] A Figura 3 mostra as características de corrente-voltagem para a distância de eletrodos igual a 1 mm dos materiais do Exemplo 3.

Exemplo 1

[0040] Duas amostras foram feitas. Em ambas as amostras, um polímero termoplástico, polietileno (PE), foi usado como um material de polímero, e um grafeno em flocos (2% em peso) foi usado como um preenchimento. A primeira amostra também continha anidrido maleico (1% em peso) e uma quantidade vestigial de nanopartículas com base em ferritas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (< 0,05% em peso), ao passo que a outra tinha anidrido maleico (uma quantidade vestigial, ou seja, < 0,05% em peso) e 0,5% em peso de nanopartículas com base em ferritas ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). Os materiais foram preparados usando tecnologia de injeção. Inicialmente, uma mistura dos componentes mencionados acima foi preparada e os mesmos foram misturados mecanicamente, e então misturados novamente usando um extrusor a quente (a uma temperatura acima de 220 °C) e placas finas tendo uma espessura de 0,8 a 1 mm foram formadas usando-se uma técnica de extrusão a quente.

[0041] No modo de transmissão, as eficiências de barreira dos

compósitos na faixa de 0,1 a 12,5 GHz foram medidas (resultados em uma escala logarítmica; o sinal "-" no gráfico significa o enfraquecimento da onda EM após atravessar o material); Ambos os materiais tiveram uma eficiência excedendo 10 dB pelo menos em parte da faixa mencionada acima.

[0042] O exemplo acima ilustra as propriedades de barreira dos materiais de acordo com a invenção para radiação EM na faixa de micro-ondas.

Exemplo 2

[0043] Um polímero termoplástico do grupo de poliésteres - politereftalato de etileno (PET) foi usado como um material de polímero, e um grafeno em flocos (2% em peso) e quantidades mínimas de nanopartículas $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (< 0,1% em peso) e anidrido maleico (< 0,1% em peso) foram usados como um preenchimento, e o material foi preparado por tecnologia de injeção. Grafeno foi adicionado ao polímero quando o mesmo estava em um estado líquido (ou seja, acima de 265 °C) e misturado a quente usando um extrusor e uma técnica de extrusão a quente. O material foi então prensado a quente em um molde, cujo preenchimento rendeu uma placa fina tendo uma espessura de cerca de 1,8 mm, e então arrefecido.

[0044] O grau de enfraquecimento (escala logarítmica) de radiação eletromagnética na faixa de 0,1 a 0,95 THz (Figura 2a) foi medido. Valores negativos de transmissão foram indicativos do quanto de radiação em decibéis foi enfraquecido após atravessar o material. A tecnologia de espectroscopia de tera-hertz resolvida no tempo foi usada para os testes.

[0045] O nível de transmissão (escala logarítmica) de radiação eletromagnética na faixa de 0,1 a 1,8 GHz foi também medido (Figura 2b), demonstrando que nessa faixa, o material é permeável à faixa mencionada acima e, portanto, demonstra seletividade de eficiência de barreira em várias faixas.

[0046] Ademais, o material testado não conduziu corrente contínua

(CC) e sua resistividade excedeu $36 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$.

[0047] O exemplo acima ilustra a capacidade dos materiais de acordo com a invenção de realizarem função de barreira sobre a radiação EM na faixa de THz e a seletividade de eficiência de barreira.

Exemplo 3

[0048] Um compósito compreendendo polietileno (PE), um preenchimento em forma de grafeno em flocos (2% em peso), anidrido maleico (1% em peso) e uma quantidade vestigial ($< 0,1\%$ em peso) de nanopartículas dielétricas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ foi obtida analogamente ao Exemplo 1, produzindo amostras na forma de placas de 1 mm de espessura. De maneira similar, amostras de um compósito comparativo feito de polietileno e grafeno em flocos (2% em peso) e quantidades vestigiais de anidrido e nanopartículas ($< 0,05\%$ em peso) foram obtidas. A condutividade elétrica de ambos os compósitos em várias faixas foi medida. Na faixa de CC, as características de corrente e voltagem para a distância de eletrodos igual a 1 mm (curvas na Figura 3) foram examinadas, a partir das quais o valor de resistência de um dado material pode ser determinado. Na faixa de micro-ondas, a resistividade por quadrado foi examinada diretamente usando um ressonador de micro-ondas operando a uma frequência de 5 GHz. Os dados de ambos os métodos são resumidos na tabela sob as curvas no gráfico da Figura 3. Os dados coletados nessa tabela mostram que o compósito comparativo contendo PE e grafeno é condutivo somente na faixa de micro-ondas, ao passo que o compósito de acordo com a invenção contendo PE, grafeno e anidrido maleico (e nanopartículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) é condutivo em toda a faixa medida.

[0049] O exemplo acima ilustra que, dependendo da composição, o compósito é condutivo ou não condutivo em diferentes faixas de frequência.

Exemplo 4

[0050] Um compósito compreendendo polietileno (PE), um preenchimento em forma de grafeno em flocos (2% em peso) tendo dois

diâmetros diferentes (5 μm e 25 μm), anidrido maleico (1% em peso) e uma quantidade vestigial (< 0,1% em peso) de nanopartículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ foi obtido analogamente ao Exemplo 1. Placas com uma espessura abaixo de 1 milímetro foram feitas a partir dos compósitos, e a resistividade das mesmas em várias faixas foi examinada, conforme ilustrado tabela 1 a seguir.

Tabela 1: Valores de resistividade para amostras de compósito do Exemplo 4

Compósito	Corrente Contínua	Corrente alternada (5 GHz)
Com flocos de grafeno tendo um diâmetro de 5 μm	~10 MOhm	200 Ohm/sq
Com flocos de grafeno tendo um diâmetro de 25 μm	não condutivo (imensurável)	700 Ohm/sq

[0051] Somente o compósito incluindo grafeno em flocos com um tamanho de floco de 5 μm é condutivo na faixa de corrente contínua (CC). Por sua vez, na faixa de micro-ondas (5GHz), ambos os materiais são condutivos.

[0052] O exemplo acima ilustra o efeito de flocos de grafeno no fato de o material compósito de acordo com a invenção ser condutivo ou não condutivo em diferentes faixas de frequência.

REIVINDICAÇÕES

1. Material compósito para barreira de radiação eletromagnética caracterizado pelo fato de que compreende:

- 88 a 99,88% em peso de um polímero termoplástico sem condutividade elétrica;
- 0,1 a 10% em peso de um material de nanocarbono na forma de flocos tendo uma razão entre diâmetro e espessura maior que 3, a espessura dos flocos não excedendo 30 nm e o diâmetro sendo de 100 a 5.000 nm,
- 0,01 a 1% em peso de nanopartículas introduzindo uma perda não relacionada à condutividade elétrica em uma dada faixa de frequência, ou seja, não relacionada à dispersão de uma onda eletromagnética em carreadores livres,
- 0,01 a 1% em peso de um material auxiliar que possibilita controlar a dispersão do material de nanocarbono e das nanopartículas em uma matriz de polímero e/ou que pode mudar as propriedades do material de nanocarbono e das nanopartículas,

em que o material compósito está na forma de uma mistura homogênea.

2. Material de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero termoplástico é selecionado dentre poliestereno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliuretano (PU), terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), um poliéster como, em particular, poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), poliamida (PA), terpolímero de acrilonitrila-estireno-acrílico (ASA), poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(éter de fenileno) modificado (MPPE), LSZH, um derivado de um dos ditos polímeros ou uma combinação dos mesmos.

3. Material de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o material de nanocarbono é selecionado dentre

grafeno em flocos, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, grafeno em flocos modificado, nanografite ou uma combinação dos mesmos.

4. Material de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que as nanopartículas são partículas dielétricas tendo uma frequência de ressonância magnética (adequada à banda para a qual a atenuação deve ser significativa) e/ou um coeficiente anisotrópico de permissividade magnética e/ou elétrica, e/ou uma perda dielétrica para um campo eletromagnético (EM) alternante resultante da polarização de componentes que constituem a partícula.

5. Material de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que as nanopartículas são selecionadas dentre nanopartículas de carbeto de silício (SiC), óxido de alumínio (Al_2O_3), Fe-BN, nanopartículas com base em ferrita, preferencialmente tendo estrutura hexagonal, contendo cobalto ou bário, ou estrôncio, preferencialmente CoFe_2O_4 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, $\text{Ba}_3\text{Sr}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$, $\text{Ba}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$, nanopartículas com base em ferro, preferencialmente nanopartículas Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Si, Fe-Co, ou combinações dos mesmos.

6. Material de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o material auxiliar é um composto de funcionalização de grafeno, incluindo um plastificante, um antioxidante, um endurecedor ou uma combinação dos mesmos.

7. Material de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o plastificante é um óleo orgânico, um álcool, um anidrido ou uma combinação dos mesmos.

8. Material de acordo com a reivindicação 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que o antioxidante é um antioxidante natural, preferencialmente um carotenoide, um flavonoide, vitamina C, vitamina E, fenóis ou combinações dos mesmos.

9. Matéria-prima para métodos aditivos de fabricação de elementos para barreira de radiação eletromagnética, caracterizada pelo fato de que compreende o material de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 8, preferencialmente na forma de um granulado, um filamento ou uma fita.

10. Produto para barreira de radiação eletromagnética, caracterizado pelo fato de que compreende o material de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 8.

11. Método para obter o produto de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que compreende:

(i) misturar

- 88 a 99,88% em peso de um polímero termoplástico sem condutividade elétrica, preferencialmente na forma de grão tendo um tamanho de até 1 mm,
- 0,1 a 10% em peso de um material de nanocarbono na forma de flocos tendo uma razão entre diâmetro e espessura maior que 3, a espessura dos flocos não excedendo 30 nm e o diâmetro sendo de 100 a 5.000 nm,
- 0,01 a 1% em peso de nanopartículas introduzindo uma perda não relacionada à condutividade elétrica,
- 0,01 a 1% em peso de um material auxiliar que possibilita controlar a dispersão do material de nanocarbono e das nanopartículas em uma matriz de polímero e/ou que pode mudar as propriedades do material de nanocarbono e das nanopartículas,

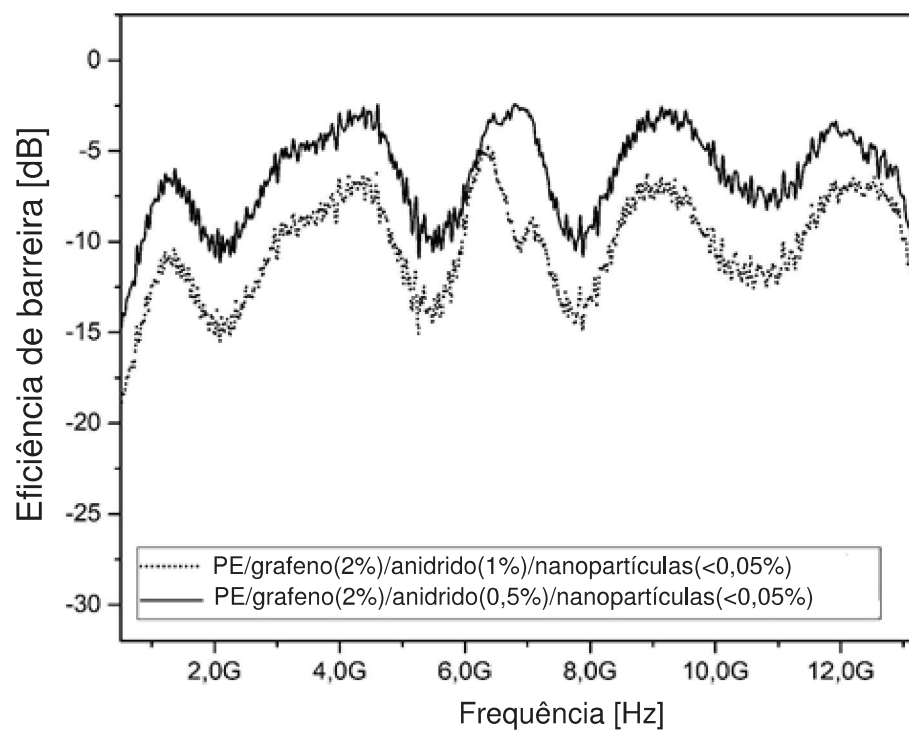
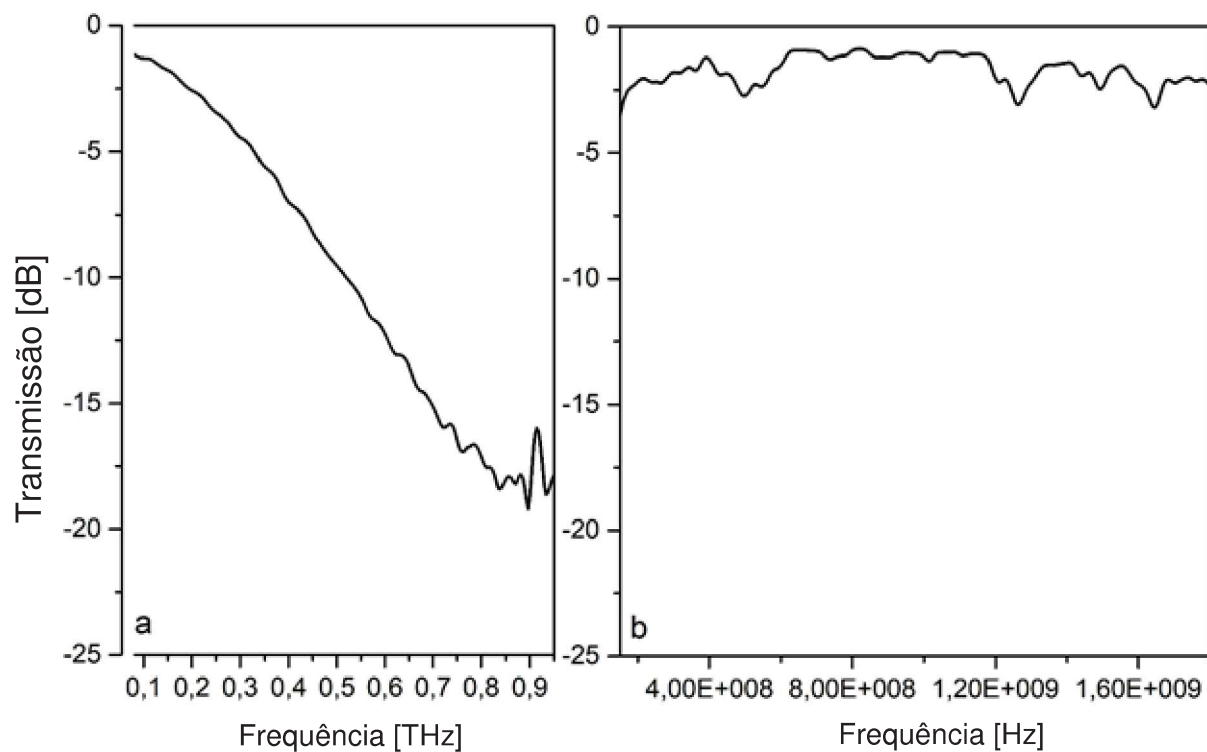
(ii) injetar a mistura fundida em um molde definindo o formato de produto;

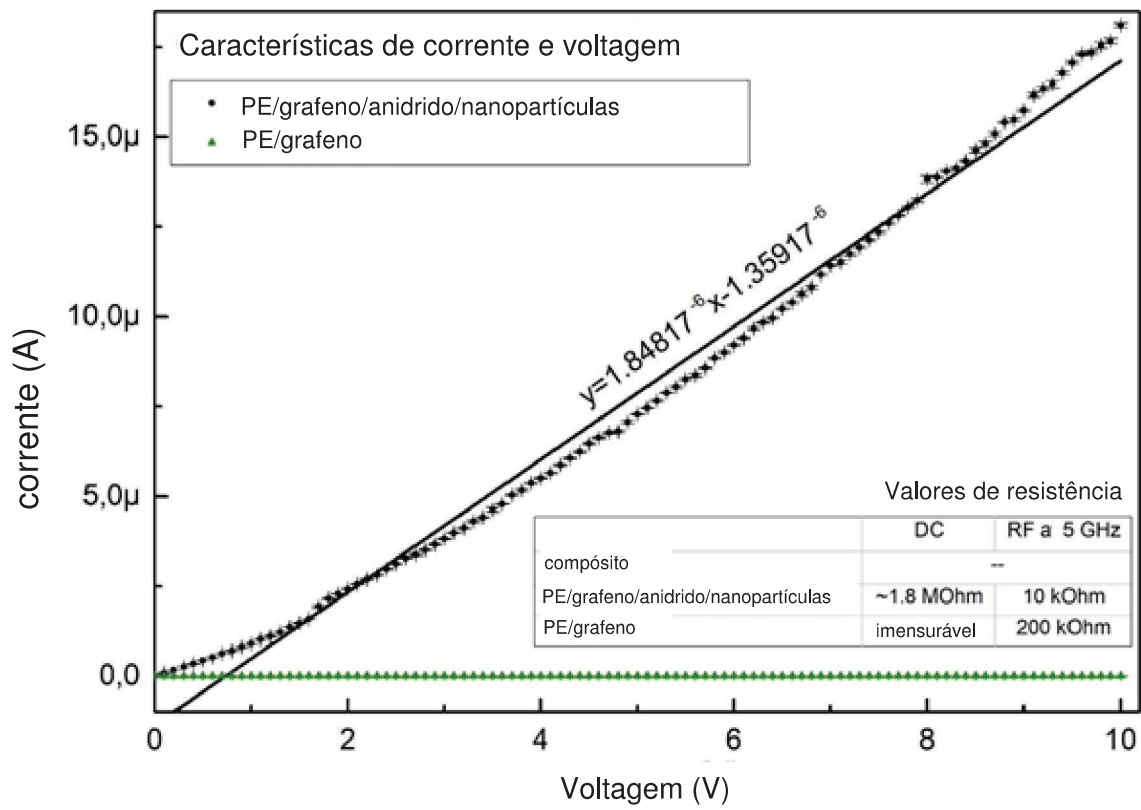
(iii) endurecer o material para obter produto final.

12. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a etapa de misturar (i) é executada por mistura mecânica seca

à temperatura ambiente.

13. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a etapa de misturar (i) é executada por mistura mecânica a uma temperatura acima da temperatura de fluxo de polímero.

**Figura 1****Figura 2a****Figura 2b**

**Figura 3**

RESUMO

MATERIAL COMPÓSITO PARA BARREIRA DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, MATÉRIA-PRIMA PARA MÉTODOS ADITIVOS DE FABRICAÇÃO DE ELEMENTOS PARA BARREIRA DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, PRODUTO PARA BARREIRA DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, E, MÉTODO PARA OBTER O PRODUTO

A invenção se refere a um material compósito para barreira de radiação eletromagnética, uma matéria-prima para métodos de fabricação aditiva e um produto compreendendo o material, bem como a um método de fabricar o produto. O material compósito de acordo com a invenção pode servir como um material que protege elementos eletrônicos, dispositivos eletrônicos ou organismos vivos contra a radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas e tera-hertz (0,3 a 10.000 GHz).