

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 476**

21 Número de solicitud: 201530933

51 Int. Cl.:

C08F 2/12 (2006.01)

C08F 220/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

A61C 5/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

29.06.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

06.10.2015

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

02.03.2016

Fecha de la concesión:

19.09.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

26.09.2016

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE ALICANTE (50.0%)
Crta San Vicente del Raspeig, s/n
03690 San Vicente del Raspeig (Alicante) ES y
DENTAL GLOBAL TRAINING S.L. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MARTÍN MARTÍNEZ, José Miguel;
MOYANO, María Alejandra;
TORRES DEL CASTILLO, Miguel Ángel y
GARCÍA PELLICER, Antonio**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

54 Título: **Procedimiento para la preparación de resinas polimerizables con derivados de grafeno**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de resinas polimerizables con derivados de grafeno que comprende las siguientes etapas:

a) mezcla del derivado del grafeno con el componente sólido de la resina polimerizable y homogeneizado de la mezcla,

b) polimerización del compuesto obtenido en la etapa a)

y no comprende la adición de disolventes.

Además, la presente invención se refiere a la resina polimerizable obtenida por el procedimiento de la presente invención y al uso de la misma para aplicaciones médicas y odontológicas, recubrimientos termoestables, adhesivos termoestables y sellantes en construcción e ingeniería civil, adhesivos termoestables en ingeniería espacial y aeronáutica, y adhesivos termoestables y sellantes en automoción.

ES 2 547 476 B1

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE RESINAS POLIMERIZABLES CON DERIVADOS DE GRAFENO**Campo de la invención**

La presente invención se encuadra en general en el campo de la ciencia y la química de materiales y en particular se refiere a un proceso de preparación de una resina polimerizable con derivados de grafeno.

Estado de la técnica anterior

Desde hace algunos años el ácido acrílico, el ácido metacrílico y sus ésteres se han utilizado habitualmente como resinas para aplicaciones industriales, médicas y odontológicas entre otras. Debido a sus excelentes propiedades ópticas, mecánicas y de procesabilidad, el metacrilato de metilo o metilmetacrilato (MMA) es el éster del ácido acrílico más común. El MMA se utiliza para preparar el polimetilmetacrilato (PMMA), un polímero termoplástico de gran transparencia, elevada resistencia a la radiación y a la temperatura, buenas propiedades superficiales, estabilidad biológica y buena procesabilidad (Galka P, Kowalonek J, Kaczmarek H., *“Thermogravimetric analysis of thermal stability of poly(methylmethacrylate) films modified with photo initiators”*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 115, 1387-1394, 2014).

Debido a su biocompatibilidad y propiedades mecánicas, las resinas acrílicas encuentran campo de aplicación en la medicina y en odontología. Las resinas acrílicas son utilizadas como cementos óseos y en la fabricación de una gran variedad de prótesis dentales, incluyendo las bases de dentaduras completas fijas y removibles, prótesis provisionales y prótesis soportadas sobre implantes. Las resinas acrílicas se presentan generalmente en dos componentes, un líquido (monómero) y un polvo sólido (polímero). Estas resinas polimerizan por reacciones de adición en presencia de un iniciador de radicales libres, siendo el peróxido de benzoilo el más común. En general, se distinguen dos tipos de activación del iniciador de las resinas acrílicas:

- Física: Temperatura (resinas termopolimerizables), luz visible (resinas fotopolimerizables).
- Química: Adición de aminas terciarias o ácidos sulfínicos (resinas autopolimerizables).

La composición del polvo sólido (polímero) de las resinas acrílicas utilizadas en odontología consiste en esferas de un polímero (polimetilmetacrilato) o de un copolímero de metacrilato de etilo o de butilo, y un iniciador (peróxido de benzoilo). Adicionalmente puede contener

pigmentos como el sulfuro de mercurio, sulfuro de cadmio o seleniuro de cadmio, así como opacificadores (para imitar los colores del medio oral), plastificantes, fibras orgánicas teñidas (para simular capilares y mejorar las propiedades mecánicas) y cargas (partículas inorgánicas).

- 5 La composición del líquido consiste en un monómero de metilmetacrilato y un inhibidor (hidroquinona). Adicionalmente puede contener plastificantes y agentes promotores de la adhesión química, tales como los silanos. En las resinas autopolimerizables, al componente líquido de las resinas acrílicas se le añade también un activador (aminas terciarias). En las resinas fotopolimerizables el monómero es el dimetacrilato de uretano y al componente en
- 10 forma de polvo sólido se le añade un fotoiniciador basado en canforoquinona.

Las resinas acrílicas se preparan mezclando los dos componentes en una relación (en volumen) polvo/líquido de 5/3 en las resinas autopolimerizables o de 3/1 en las termopolimerizables, aunque también es común prepararlas por el método de saturación. En ambos casos, se produce inicialmente una reacción física (disolución del polímero en el

15 monómero) seguida de una reacción química en varias etapas: (i) etapa arenosa, producida al mezclar el polvo sólido con el líquido usando una espátula; (ii) etapa filamentosa o pegajosa, correspondiente al proceso de formación de gel o inicio de la polimerización, y que físicamente corresponde a la formación de filamentos; (iii) etapa plástica o de masilla de trabajo, que corresponde a la formación del sólido polimerizado; y (iv) etapa elástica o

20 gomosa. La polimerización es más rápida en las resinas autopolimerizables que en las resinas termopolimerizables, por lo que se inicia antes la etapa plástica o de masilla de trabajo.

Las resinas acrílicas utilizadas en odontología son insolubles en los fluidos orales, son fácilmente manipulables y tienen bajo coste. Sin embargo, presentan una baja resistencia al

25 desgaste, una importante contracción (entre el 2-7%) durante el proceso de polimerización y una absorción/adsorción de agua considerable (creándose porosidad), lo que implica la formación de grietas en el polímero con la consecuente filtración marginal de fluidos que no sólo debilita el material, sino que también altera el color y el olor del mismo .

La incorporación de derivados de grafeno (nanofibras, nanoláminas, ...) a las resinas

30 acrílicas puede constituir una estrategia novedosa para mejorar sus propiedades mecánicas aumentando simultáneamente el módulo elástico y la tenacidad, reduciendo la aparición de grietas y/o la propagación de las mismas, así como disminuyendo el grado de contracción durante la polimerización. No obstante, para poder conseguir estas mejoras es

imprescindible conseguir una dispersión eficaz de las nanopartículas de grafeno en el seno de la matriz polimérica sólida tras producirse su polimerización.

Se han propuesto diferentes métodos en la literatura para incorporar nanopartículas de carbono y de grafeno en resinas acrílicas. Los más comunes son la mezcla en disolución, la
5 mezcla en fundido y la polimerización *in situ*.

En el método de la mezcla en disolución, tanto el polímero como las nanopartículas deben estar disueltos en uno o varios disolventes orgánicos o en agua, de manera que después de mezclar ambos componentes es indispensable realizar una o varias etapas de secado para eliminar completamente el disolvente. Con esta técnica se consigue una distribución
10 homogénea de nanopartículas en el polímero pero por lo general es necesario funcionalizar las nanopartículas de carbono para conseguir una buena dispersión en el disolvente; incluso tras numerosas etapas de secado, el material acrílico-grafeno polimerizado contiene disolvente residual, lo que supone un importante detrimento de propiedades.

En el método de la mezcla en fundido, usada sobre todo en matrices de polímeros
15 termoplásticos, no se requiere la adición de disolventes pero, debido a la elevada viscosidad de los polímeros, las nanopartículas de carbono no se dispersan suficientemente, a diferencia del método de la mezcla en disolución. Si se utilizan métodos de homogeneización más agresivos, se puede provocar el deterioro de las nanopartículas (ruptura de fibras o láminas).

20 Por último, la técnica de polimerización *in situ* consiste en dispersar las nanopartículas de carbono en el monómero líquido añadiendo posteriormente el iniciador y, en algunos casos, también el polímero, iniciándose la polimerización por aplicación de calor o de radiación. Se consigue una buena intercalación de las nanopartículas en el seno del polímero, con una importante formación de enlaces covalentes cuando se usan nanopartículas funcionalizadas.

25 Distintos autores han estudiado variantes del método de mezcla en disolución para incorporar derivados de grafeno a resinas acrílicas. Wallin en "*Mechanical properties of polymer nanocomposites based on functionalized graphene sheets*" (Trabajo de fin de Carrera, College of William and Mary, Virginia, 2010) estudió las propiedades mecánicas de un composite de PMMA al que añadió nanoláminas de grafeno funcionalizadas mediante la
30 técnica de mezcla en disolución. Dispersó tanto las nanoláminas de grafeno como el PMMA en dimetilformamida (DMF), mezclando ambas dispersiones posteriormente. Si bien se conseguía una alta homogeneidad, se precisa evaporar el disolvente residual en un desecador durante 4 días, ya que una evaporación más rápida provocaba la formación de burbujas que deterioraban las propiedades mecánicas del composite. Por otra parte,

Ramanathan y col. en "*Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites*" (Nature Nanotechnology 3, 327-331, 2006) también utilizaron la técnica de la mezcla en disolución para incorporar grafito expandido, nanoláminas de grafeno funcionalizadas y nanotubos de carbono de pared simple a PMMA. Emplearon tetrahidrofurano (THF) como disolvente, el cual se eliminaba posteriormente por filtración a vacío y secado a 80°C durante 10 horas. En otro estudio Zhang y col. ("*The effect of surface chemistry of graphene on rheological and electrical properties of polymethylmethacrylate composites*", Carbon 50, 5117-5125, 2012) dispersaron nanoláminas de óxido de grafeno en dicloruro de metileno mediante ultrasonidos, añadiendo PMMA a esta dispersión y homogeneizando la mezcla durante 4 horas mediante agitación mecánica. Estos autores señalaron que la proporción C/O del óxido de grafeno era crucial para conseguir una buena dispersión en la matriz de PMMA.

La técnica de la mezcla en fundido ha sido la más utilizada en la incorporación de derivados de grafeno a polímeros. Zeng y col. ("*Processing and properties of poly(methyl methacrylate)/carbon nanofiber composites*", Composites: Part B 35, 245-249, 2004) añadieron nanofibras de carbono a PMMA mediante mezcla en fundido por extrusión de los componentes fundidos a 180-240°C; este método presentaba el inconveniente de requerir grandes cantidades tanto de PMMA (90-95 g) como de nanofibras de carbono (5-10 g) para obtener mejoras significativas en las propiedades de la resina polimerizada. Otra opción consiste en partir del PMMA polimerizado para mezclarlo con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) en fundido (Marrs BH, "*Carbon nanotube augmentation of a bone cement polymer*", Tesis doctoral, University of Kentucky, Kentucky, USA, 2007). Para ello, el PMMA y los MWCNTs se mezclaron usando un agitador mecánico a 20 rpm y 220°C, añadiendo mayor cantidad de polímero para conseguir distintas concentraciones de nanotubos de carbono en las mezclas PMMA-nanotubos de carbono; se necesitaban altas temperaturas de procesado y la homogeneidad de la dispersión de las nanopartículas era menor que la obtenida mediante mezcla en disolución.

La polimerización *in situ* es la técnica más utilizada para preparar resinas polimerizadas de PMMA con derivados de grafeno, sobre todo en Medicina y en Odontología. En la patente US 6872403 se describe un procedimiento para preparar una dispersión de nanotubos de carbono (CNTs) en etanol utilizando un baño de ultrasonidos a la cual se añadió posteriormente el monómero líquido. Tras extraer el disolvente por fraccionamiento, la mezcla monómero + CNT se adicionó al polímero. En otro estudio, Wang y col. ("*Characterization of multiwalled carbon nanotube-polymethyl methacrylate composite resins as denture base materials*", The Journal of Prosthetic Dentistry 3(4), 318-326, 2014) añaden

diferentes cantidades de MWCNTs a resinas acrílicas en base PMMA termopolimerizables, dispersando los MWCNTs en el monómero líquido mediante ultrasonidos y añadiendo posteriormente el polímero a la dispersión. La adición de 0.5-1% en peso de MWCNT mejoraba la resiliencia y la resistencia a la flexión del PMMA, pero la interacción entre los nanotubos de carbono y la matriz polimérica era pobre, concluyendo que el método de preparación no era óptimo. Wsamaa SM en *“The effect of incorporating carbon nanotubes on impact, transverse strength, hardness, and roughness to high impact denture base material”* (Journal of College of Dentistry of University of Baghdad 27(1), 96-99, 2015) describe un proceso en el que se añaden distintas cantidades de CNTs a una resina termopolimerizable dispersando los nanotubos en el monómero mediante ultrasonidos y añadiendo posteriormente el polímero. En este caso, aunque se obtuvieron mejoras en la resistencia al impacto de los materiales, no se menciona el grado de dispersión de los nanotubos de carbono en la matriz polimérica. En Scotti K. (*“Mechanical properties evaluation of denture base PMMA enhanced with single-walled carbon nanotubes”*) (Master Thesis, Indiana University School of Dentistry, Indiana, USA, 2010) se propone realizar la mezcla manual de nanotubos de carbono de pared simple con el polímero de una resina termopolimerizable, a la que posteriormente se añadía el monómero líquido. Por otra parte, Ghosh (*“A comparative study of flexural strength on microadditions of graphene and carbon nanotubes to polymethylmethacrylate: An in vitro study”*, Master Thesis, Rajiv Gandhi University of Health Sciences, Karnataka, Bangalore, 2013) añade distintas cantidades de SWCNT y de óxido de grafeno funcionalizado a una resina acrílica termopolimerizable buscando mejorar sus propiedades mecánicas. Para ello dispersó los nanotubos de carbono o de grafeno en el monómero líquido mediante ultrasonidos y posteriormente añadió el polímero a la dispersión mediante agitación manual con una espátula. Constató que la etapa de dispersión de las partículas de grafeno en el monómero era clave ya que se podían formar agregados de las partículas de grafeno que no se dispersaban adecuadamente en la matriz de resina. En el estudio de Jia y col. (*“Study on poly(methyl metacrylate)/carbon nanotube composites”*, Materials Science and Engineering A271, 395-400, 1999) se preparan mezclas de PMMA con CNTs mediante polimerización in situ de monómeros de MMA con distintas cantidades de CNT (1-10% en peso) en un agitador mecánico a 85-90°C y en presencia de bis-aza-isobutironitrilo (AIBN) como iniciador radicalario. Encontraron que al aumentar la cantidad de CNT se debía aumentar la cantidad de AIBN lo que suponía un aumento del tiempo de polimerización entre 1.5-6.9 horas.

También se han desarrollado métodos que combinan la mezcla en disolución con la técnica de polimerización *in situ*. En Qasim y col. (Qasim SB, Al Kheraif AA, Ramakrishaniah R, *“An*

investigation into the impact and flexural strength of light cure denture resin reinforced with carbon nanotubes”, World Applied Sciences Journal 18(6), 808-812, 2012) se describe la disolución en tetrahidrofurano (THF) de tres resinas acrílicas fotopolimerizables comerciales mediante agitación magnética, a la que añadieron posteriormente SWCNTs. Una vez que la mezcla era homogénea, se colocaba en moldes dejando evaporar el disolvente en una campana extractora durante 24 horas, y posteriormente se mantenía en un desecador durante 48 horas más. Finalmente, el curado de la resina se completaba irradiándola con luz visible. Thomassin y col. (*“Poly(methyl methacrylate)/graphene oxide nanocomposites by a precipitation polymerization process and their dielectric and rheological characterization”*, Macromolecules 47, 2149-2155, 2014) describen una variante del método de polimerización *in situ* partiendo de una dispersión de óxido de grafeno (GO) en una mezcla de metanol y agua, a la que posteriormente añadieron MMA y un iniciador (AIBN). La polimerización se llevaba a cabo bajo agitación mecánica a 60°C durante 90 minutos, filtrando y secando a vacío posteriormente. El GO actuaba como surfactante y se adsorbía en la interfase entre las partículas de PMMA polimerizadas y la mezcla de disolventes de manera que el precipitado final consistía en partículas de polímero (<1µm) rodeadas por láminas de GO, las cuales podían estar reducidas si antes de la etapa de filtración y secado se realizaba un tratamiento con hidracina.

Varela-Rizo y col. en *“Effect of solvent nature in casting-based carbon nanofiber/poly(methyl-methacrylate) nanocomposites”* (Journal of Applied Polymer Science 125, 3228-3238, 2012), en *“Processing and functionalization effect in CNF/PMMA nanocomposites”* (Composites: Part A 43, pág. 711-721, 2012), y en *“Analysis of the electrical and rheological behavior of different processed CNF/PMMA nanocomposites”* (Composites Science and Technology 72, 218-224, 2012) han estudiado la adición de nanofibras de carbono funcionalizadas y sin funcionalizar a PMMA empleando varios métodos. Las CNFs se trataron con ácido nítrico (HNO₃) para incorporar grupos carboxílicos y en algunas de éstas nanofibras se realizó un tratamiento posterior con etilendiamina para convertir los grupos carboxílicos en grupos amidas. Los métodos que usaron para incorporar las CNFs funcionalizadas y sin funcionalizar a PMMA fueron la mezcla en fundido, el método *“solvent-casting”* y la polimerización *in situ*. Para la mezcla en fundido, mantuvieron todos los componentes de la mezcla en un reómetro a 180°C y 60 rpm durante 30 minutos. Para el método *solvent-casting* dispersaron las nanofibras de carbono en acetona mediante un agitador mecánico y el polímero se disolvió en la mínima cantidad de disolvente utilizando agitación magnética; ambas dispersiones se vertieron en un recipiente, homogeneizando la mezcla primero mediante agitación magnética (30 minutos) y posteriormente utilizando un agitador mecánico (10 minutos). Finalmente la dispersión se colocaba sobre una superficie plana y se dejaba

evaporar el disolvente durante 24 horas a vacío. Probaron varios tipos de disolventes. En cuanto al método de polimerización *in situ*, el PMMA se preparaba mediante polimerización en emulsión de radicales libres en un reactor encamisado, introduciendo una dispersión de CNF en agua en el reactor junto con un surfactante y un iniciador y se calentaba a 70°C.

5 Posteriormente, en un periodo de una hora añadieron lentamente el monómero de metilmetacrilato y se continuó la reacción durante 3 horas más. Finalmente la mezcla se colocó sobre una superficie plana y se dejó secar a vacío durante 24 horas. Las conclusiones de estos estudios indicaron que las condiciones de agitación en el método de la mezcla en fundido disminuían la longitud de las nanofibras de carbono haciendo que su
10 incorporación al PMMA fuera menos eficaz. En cuanto a los métodos de *solvent-casting* y polimerización *in situ*, las condiciones de agitación no eran tan agresivas por lo que no observaron ruptura de las nanopartículas, pero la funcionalización de las mismas era crucial para garantizar la estabilidad de las dispersiones en los disolventes orgánicos.

El proceso de incorporación de nanopartículas de carbono o de grafeno a resinas acrílicas
15 no está optimizado aún, y los métodos propuestos son complejos, requieren el uso de disolventes orgánicos o agua, conducen a dispersiones pobres de las nanopartículas en la matriz polimérica, y requieren aplicar ultrasonidos o calentamiento y evaporación forzada.

Existe pues la necesidad de encontrar un método de incorporación de nanopartículas de carbono o grafeno a las resinas acrílicas que superen todos los problemas descritos en el
20 estado de la técnica.

Breve descripción de la invención

La presente invención soluciona los problemas descritos en el estado de la técnica, ya que proporciona un procedimiento para la preparación de resina polimerizable consistente en
25 añadir un derivado de grafeno (nanoláminas de grafeno, nanofibras de grafeno) empleando una técnica de polimerización *in situ* rápida que no requiere la utilización de disolventes orgánicos ni de agua, ni tampoco ultrasonidos, ni altas temperaturas, ni largos tiempos de reacción.

Así pues en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la
30 preparación de resinas polimerizables con derivados de grafeno (de aquí en adelante, procedimiento de la presente invención) que comprende las siguientes etapas:

- a) mezcla del derivado del grafeno con el componente sólido de la resina polimerizable y homogeneizado de la mezcla,
- b) polimerización del compuesto obtenido en la etapa a)

y no comprende la adición de disolventes.

En la presente invención por “resinas polimerizables” se refiere a resinas polimerizables bicomponentes y aquellas resinas monocomponentes que presentan una consistencia sólida o semisólida. Preferentemente, la invención se refiere a resinas acrílicas, resinas epoxi,
5 resinas de poliéster insaturado, resinas de vinil éster, resinas de poliuretano, resinas de poliimida, resinas de cianoacrilato, resinas de polibenzimidazol, resinas de poliarilsulfona, resinas de polifenilquinoxalina, y resinas derivadas de siloxano.

En un aspecto más en particular de la presente invención, los derivados del grafeno son seleccionados de entre nanoláminas de grafeno y/o nanofibras de grafeno.

10 En un aspecto más en particular de la presente invención, entre la etapa a) y la etapa b) del procedimiento de la presente invención, hay un paso adicional de adición del componente líquido de la resina al homogeneizado obtenido en la etapa a).

En un aspecto más en particular de la presente invención, el homogeneizado de la mezcla de la etapa a) se realiza mediante centrifugación a velocidades comprendidas entre 2000-
15 4000 rpm.

En un aspecto más en particular de la presente invención, los derivados del grafeno se encuentran en un porcentaje máximo de 5 % en peso.

En un aspecto más en particular de la presente invención, la etapa b) de polimerización se realiza a temperatura ambiente sin aplicar presión o a 40-65°C aplicando presión (2-4
20 bares).

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una resina polimerizable con derivados del grafeno (resina de la presente invención) obtenida por el procedimiento de la presente invención.

En otro aspecto, la presente invención, se refiere al uso de la resina de la presente
25 invención para aplicaciones odontológicas y/o médicas, recubrimientos termoestables, adhesivos termoestables y sellantes en construcción y ingeniería civil, adhesivos termoestables en ingeniería espacial y aeronáutica, y adhesivos termoestables y sellantes en automoción, entre otras.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

30 La figura 1 muestra las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la resina acrílica Auto Kiero polimerizada conteniendo: a) 0.12%, b) 0.49%, y c) 1.01% en peso de nanofibras de grafeno (GNF).

La figura 2 muestra la curva tensión-deformación de composites de la resina acrílica Auto Kiero polimerizada conteniendo distintas cantidades de nanofibras de grafeno (GNF). Ensayos de compresión.

5 La figura 3 muestra las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la resina acrílica Auto Kiero polimerizada conteniendo: a) 0.13%, b) 0.50%, y c) 1.00% en peso de nanoláminas de grafeno (GNP).

La figura 4 muestra la curva tensión-deformación de la resina acrílica Auto Kiero polimerizada conteniendo distintas cantidades de nanoláminas de grafeno (GNP). Ensayos de compresión.

10 La figura 5 muestra la variación del módulo de almacenamiento (E') con la temperatura de las resinas acrílicas Auto Kiero, New Outline y Pi-Ku-Plast polimerizadas conteniendo nanofibras de grafeno. Experimentos de análisis dinámico-térmico mecánico (DMTA).

15 La figura 6 muestra la curva tensión-deformación de las resinas acrílicas Auto Kiero, New Outline y Pi-Ku-Plast polimerizadas conteniendo nanofibras de grafeno (GNF). Ensayos de compresión.

Descripción detallada de la invención

La resina polimerizable preparada de acuerdo a esta invención se obtiene mezclando en primer lugar el componente sólido de la resina acrílica constituido por esferas de polímero (polimetilmetacrilato), el iniciador y los pigmentos, con nanofibras o nanoláminas de grafeno en el equipo *Speed-Mixer* utilizando una velocidad rotacional de 3400 rpm durante 6 minutos. Una vez homogeneizada la mezcla, se añade lentamente el componente líquido constituido por el monómero metilmetacrilato, un inhibidor y plastificante, y se mezclan manualmente con una espátula. El tiempo de fraguado de estas mezclas es 30 segundos, la fase fluida dura 2-3 minutos y finalmente la fase plástica dura 3-8 minutos. La resina debe manipularse durante la fase fluida, por lo que una vez realizada la mezcla, esta se vierte en moldes de silicona. Para llevar a cabo la polimerización, los moldes con la resina se introducen en una olla a presión (2 bares) durante 30 minutos cubriéndolos con agua a 55°C. Posteriormente, las muestras se sacan de la olla y se dejan secar a temperatura ambiente sobre papel absorbente durante 2 horas.

30 EJEMPLO 1:

Se prepararon y caracterizaron mezclas de la resina acrílica comercial autopolimerizable Auto Kiero (*Kuss Dental, Madrid, España*) con distintas cantidades de nanofibras de grafeno (*Graphenano, Yecla, Murcia, España*). Se utilizó una proporción polvo (polímero)/líquido

(monómero) de 2/1.2 g/g.

Como blanco se preparó la resina acrílica Auto Kiero por adición lenta del polvo (polímero) sobre el líquido (monómero), mezclándolos manualmente con una espátula para homogeneizar la mezcla. La mezcla se vertió en un molde de silicona (*Dubli-Basic 1:1*,
5 *BasicDental, Petrer, Alicante, España*) y la polimerización se llevó a cabo en una olla a presión (2 bares) con agua a 55°C durante 30 minutos. Posteriormente la mezcla polimerizada se retiró de la olla y se dejó secar a temperatura ambiente sobre papel absorbente durante 2 horas.

Para preparar las mezclas de resina acrílica Auto Kiero y nanofibras de grafeno (GNF), se
10 añadió la cantidad correspondiente de GNF (que se descontó de la cantidad total de polvo) al polímero y la mezcla se homogeneizó en un equipo de doble centrífuga orbital *Speed-Mixer (Hauschild Engineering, Hamm, Alemania)* a 3400 rpm durante 6 minutos. Se prepararon mezclas de resina acrílica Auto Kiero con 0.12, 0.49 y 1.01% en peso de nanofibras de grafeno (GNF). Se vertió la mezcla en un molde de silicona (*Dubli-Basic 1:1*,
15 *BasicDental, Petrer, Alicante, España*) y la polimerización se llevó a cabo en una olla a presión (2 bares) con agua a 55°C durante 30 minutos. Posteriormente las mezclas polimerizadas se retiraron de la olla y se dejaron secar a temperatura ambiente sobre papel absorbente durante 2 horas.

El grado de dispersión de las nanofibras de grafeno en la matriz de resina acrílica
20 autopolimerizable se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se empleó un microscopio electrónico de transmisión JEOL modelo JEM-1400 Plus equipado con una cámara de adquisición de imágenes modelo GATAN marca ORIUS empleando un haz de 120 kV. Las muestras se cortaron mediante microtomía obteniendo secciones entre
25 80 y 100 nm de espesor y se depositaron sobre una rejilla de cobre. Se obtuvieron imágenes con aumentos entre 5 μm y 50 nm. En la Figura 1.a-c se muestran las fotos TEM de la resina acrílica Auto Kiero polimerizada conteniendo 0.12, 0.49 y 1.01% en peso de nanofibras de grafeno respectivamente. La adición de pequeñas cantidades de GNF produce una buena dispersión de las nanofibras que se encuentran separadas y dispersadas de forma homogénea en el seno de la matriz de resina acrílica. Al aumentar la
30 cantidad de GNF a 1.01% en peso (Figura 1.c), se observa la formación de algunos agregados de nanofibras.

Las propiedades termomecánicas de la resina acrílica Auto Kiero y GNF polimerizada se estudiaron mediante análisis dinámico-térmico mecánico (DMTA). Se prepararon películas de dimensiones 30x13x3 mm. Se utilizó un analizador dinámico térmico-mecánico DMA

Q800 (*TA Instruments, Lukens Drive, New Castle, UK*) trabajando con una geometría de flexión en tres puntos (*3-point bending*), una amplitud de deformación de 10 μm y una frecuencia de 1 Hz. El barrido de temperaturas se realizó entre -50°C y 250°C con una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El módulo elástico (E') medido a 37°C de la resina acrílica Auto Kiero polimerizada (1294 MPa) disminuye al añadir 0.12% de nanofibras de grafeno (1052 MPa) pero aumenta al añadir 1.01% de GNF (1415 MPa), obteniéndose el mayor módulo elástico al adicionar 0.49% en peso de GNF (2181 MPa). Por tanto, la adición de 0.49% en peso de GNF incrementa el módulo elástico a 37°C de la resina acrílica Auto Kiero polimerizada en un 41%.

10 Las propiedades mecánicas de la resina acrílica Auto Kiero y GNF polimerizada se midieron mediante ensayos de compresión de cilindros macizos (5.5 mm de diámetro y 7.5 mm de altura) en una máquina de ensayos Instron 4411 (*Instron España y Portugal, Cerdanyola, Barcelona, España*). La velocidad de compresión fue de 1 mm/min y el ensayo se detuvo al aplicar una carga de 5 kN. En la Figura 2 se muestran las curvas tensión-deformación de la

15 resina acrílica Auto Kiero y 0.12, 0.49 y 1.01% en peso de nanofibras de grafeno polimerizada. Si bien tanto el límite elástico como el módulo de Young de la resina acrílica Auto Kiero disminuyen al añadir nanofibras de grafeno (Tabla 1), la deformación es menor en las resinas polimerizadas que contienen GNF debido a que se absorbe parte del esfuerzo aplicado, incrementándose por tanto la tenacidad. La Figura 2 muestra que, tras superar el

20 límite elástico, las resinas polimerizadas que contienen 0.12 o 0.49 % en peso de GNF experimentan una mayor deformación plástica debido a la intercalación de las nanofibras entre las cadenas del polímero, generando una mayor capacidad de absorción de los esfuerzos aplicados; sin embargo, la tensión al final del experimento era mayor en la resina acrílica Auto Kiero polimerizada con 0.12 o 0.49 % en peso de GNF que en la resina polimerizada sin GNF, mostrando que la adición de pequeñas cantidades de GNF (0.49% en peso principalmente) mejora tanto la tenacidad como la resistencia de la resina acrílica Auto Kiero polimerizada. Dado que estas propiedades son antagónicas, es decir que un incremento de la tenacidad supone un descenso de resistencia mecánica, la adición de

25 pequeñas cantidades de GNF proporciona un efecto sinérgico inesperado. Por otra parte, la

30 Figura 2 muestra que la adición de 1.01% en peso de GNF produce un marcado descenso de las propiedades mecánicas a compresión de la resina acrílica Auto Kiero polimerizada, no mejorándose ni la tenacidad ni la resistencia mecánica, probablemente debido a la aglomeración de las nanofibras (Figura 1) en la matriz polimérica. En resumen, la adición de 0.49% en peso de nanofibras de grafeno produce un notable incremento del módulo elástico

a 37°C, de la tenacidad y de la resistencia mecánica de la resina acrílica Auto Kiero polimerizada.

5 TABLA 1: Límite elástico y módulo de Young de la resina acrílica Auto Kiero polimerizada conteniendo distintas cantidades de nanofibras de grafeno (GNF). Ensayos de compresión.

GNF añadido a la resina polimerizable Auto Kiero (% peso)	Límite elástico (MPa)	Módulo de Young (MPa)
0.00	80 ± 2	920 ± 84
0.12	68 ± 4	575 ± 96
0.49	58 ± 1	533 ± 153
1.01	58 ± 1	733 ± 115

EJEMPLO 2

Se prepararon y caracterizaron mezclas de la resina acrílica autopolimerizable comercial Auto Kiero (*Kuss Dental, Madrid, España*) con distintas cantidades de nanoláminas de grafeno *avanGRP (Avanzare S.L., La Rioja, España)*. Se utilizó una proporción polvo (polímero)/líquido (monómero) de 2/1.2 g/g.

Como blanco se preparó la resina acrílica Auto Kiero por adición lenta del polvo (polímero) sobre el líquido (monómero), mezclándolos manualmente con una espátula para homogeneizar la mezcla. La mezcla se vertió en un molde de silicona (*Dubli-Basic 1:1, BasicDental, Petrer, Alicante, España*) y la polimerización se llevó a cabo en una olla a presión (2 bares) con agua a 55°C durante 30 minutos. Posteriormente la mezcla polimerizada se retiró de la olla y se dejó secar a temperatura ambiente sobre papel absorbente durante 2 horas.

Para preparar las mezclas de resina acrílica Auto Kiero y nanoláminas de grafeno (GNP), se añadió la cantidad correspondiente de GNP (que se descontó de la cantidad total de polvo) al polímero y la mezcla se homogeneizó en un equipo de doble centrífuga orbital *Speed-Mixer (Hauschild Engineering, Hamm, Alemania)* a 3400 rpm durante 6 minutos. Se prepararon mezclas de resina acrílica Auto Kiero con 0.13, 0.50 y 1.00% en peso de nanoláminas de grafeno. Se vertió la mezcla en un molde de silicona (*Dubli-Basic 1:1, BasicDental, Petrer, Alicante, España*) y la polimerización se llevó a cabo en una olla a presión (2 bares) con agua a 55°C durante 30 minutos. Posteriormente las mezclas

polimerizadas se retiraron de la olla y se dejaron secar a temperatura ambiente sobre papel absorbente durante 2 horas.

El grado de dispersión de las nanoláminas de grafeno (GNP) en la matriz de resina acrílica autopolimerizable se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se
5 empleó un microscopio electrónico de transmisión JEOL modelo JEM-1400 Plus equipado con una cámara de adquisición de imágenes modelo GATAN marca ORIUS empleando un haz de 120 kV. Las muestras se cortaron mediante microtomía obteniendo secciones entre 80 y 100 nm de espesor y se depositaron sobre una rejilla de cobre. Se obtuvieron imágenes con aumentos entre 200 y 500 nm. En la Figura 3.a-c se muestran las fotos TEM de la
10 resina acrílica Auto Kiero polimerizada conteniendo 0.13, 0.50 y 1.00% en peso de nanoláminas de grafeno respectivamente. La adición de pequeñas cantidades de GNP produce una buena dispersión de las nanofibras que se encuentran separadas y dispersadas de forma homogénea en el seno de la matriz de resina acrílica. Al aumentar la cantidad de GNP a 1.00% en peso (Figura 3.c), se observa la formación de algunos
15 agregados de nanoláminas.

Las propiedades termomecánicas de los composites de resina acrílica Auto Kiero y GNP polimerizada se estudiaron mediante análisis dinámico-térmico mecánico (DMTA). Se prepararon películas de dimensiones 30x13x3 mm. Se utilizó un analizador dinámico
20 térmico-mecánico DMA Q800 (*TA Instruments, Lukens Drive, New Castle, UK*) trabajando con una geometría de flexión en tres puntos (*3-point bending*), una amplitud de deformación de 10 μm y una frecuencia de 1 Hz. El barrido de temperaturas se realizó entre -50°C y 250°C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. El módulo elástico (E') medido a 37°C de la resina acrílica Auto Kiero polimerizada (1294 MPa) disminuye al añadir 0.13% de nanoláminas de grafeno (711 MPa) y algo menos al añadir 0.50% d GNP (906 MPa) pero
25 aumenta al añadir 1.00% de GNP (1742 MPa). Por tanto, la adición de 1.00% en peso de GNP incrementa el módulo elástico a 37°C de la resina acrílica Auto Kiero polimerizada en un 26%.

Las propiedades mecánicas de la resina acrílica Auto Kiero polimerizada y GNP se midieron mediante ensayos de compresión de cilindros macizos (5.5 mm de diámetro y 7.5 mm de
30 altura) en una máquina de ensayos Instron 4411 (*Instron España y Portugal, Cerdanyola, Barcelona, España*). La velocidad de compresión fue de 1 mm/min y el ensayo se detuvo al aplicar una carga de 5 kN. En la Figura 4 se muestran las curvas tensión-deformación de la resina acrílica Auto Kiero polimerizada conteniendo 0.13, 0.50 y 1.00% en peso de nanoláminas de grafeno. Si bien tanto el límite elástico como el módulo de Young de la
35 resina acrílica Auto Kiero polimerizada disminuyen al añadir nanoláminas de grafeno (Tabla

2), la deformación es menor en la resina polimerizada que contienen 0.13% en peso de GNP debido a que se absorbe parte del esfuerzo aplicado, incrementándose por tanto la tenacidad. La Figura 4 muestra que, tras superar el límite elástico, la resina polimerizada que contiene 0.13% en peso de GNP experimenta una mayor deformación plástica debida a la intercalación de las nanoláminas entre las cadenas del polímero, generando una mayor capacidad de absorción de los esfuerzos aplicados; sin embargo, la tensión al final del experimento es mayor en la resina acrílica Auto Kiero polimerizada con 0.13% en peso de GNP que en la resina acrílica polimerizada sin GNP, mostrando que la adición de pequeñas cantidades de GNP mejora tanto la tenacidad como la resistencia de la resina acrílica Auto Kiero polimerizada. Dado que estas propiedades son antagónicas, es decir que un incremento de la tenacidad supone un descenso de resistencia mecánica, la adición de pequeñas cantidades de GNP proporciona un efecto sinérgico inesperado. Por otra parte, la Figura 4 muestra que la adición de 1.00% en peso de GNP produce un marcado descenso de propiedades mecánicas a compresión de la resina acrílica Auto Kiero polimerizada, no mejorándose ni la tenacidad ni la resistencia mecánica, probablemente debido a la aglomeración de las nanoláminas (Figura 3) en la matriz polimérica. Por último, la adición de 0.50% de GNP produce una resistencia final similar a la de la resina polimerizada sin GNP, pero su tenacidad es mayor. En resumen, la adición de 0.13% en peso de nanoláminas de grafeno produce un notable incremento del módulo elástico a 37°C, de la tenacidad y de la resistencia mecánica de la resina acrílica Auto Kiero polimerizada.

TABLA 2: Límite elástico y módulo de Young de la resina acrílica Auto Kiero polimerizada conteniendo distintas cantidades de nanoláminas de grafeno (GNP). Ensayos de compresión.

GNP añadido a la resina polimerizable Auto Kiero (% peso)	Límite elástico (MPa)	Módulo de Young (MPa)
0.00	80 ± 2	920 ± 84
0.13	67 ± 1	933 ± 58
0.50	57 ± 1	867 ± 58
1.00	54 ± 15	750 ± 289

25 EJEMPLO 3

Se prepararon y caracterizaron mezclas de tres resinas acrílicas autopolimerizables de diferentes características mecánicas, la resina Auto Kiero (*Kuss Dental, Madrid, España*), la

resina New Outline (*Anaxdent GmbH, Stuttgart, Alemania*) y resina Pi-Ku-Plast (*Bredent GmbH, Weissenhorner, Alemania*) con nanofibras de grafeno (*Graphenano, Yecla, Murcia, España*). Se añadió la cantidad óptima de nanofibras de grafeno (GNF) a cada resina, la cual fue 0.49% en peso de GNF a la resina Auto Kiero, 0.10% en peso de GNF a la resina New Outline, y 0.10% en peso de GNF a la resina Pi-Ku-Plast.

Como blanco se preparó la resina acrílica Auto Kiero por adición lenta del polvo (polímero) sobre el líquido (monómero), mezclándolos manualmente con una espátula para homogeneizar la mezcla. La mezcla se vertió en un molde de silicona (*Dubli-Basic 1:1, BasicDental, Petrer, Alicante, España*) y la polimerización se llevó a cabo en una olla a presión (2 bares) con agua a 55°C durante 30 minutos. Posteriormente la mezcla polimerizada se retiró de la olla y se dejó secar a temperatura ambiente sobre papel absorbente durante 2 horas. El blanco de la resina acrílica New Outline se preparó siguiendo el mismo procedimiento que para la resina Auto Kiero a excepción de que la proporción polvo (polímero)/líquido (monómero) fue 2/1 g/g respectivamente y la polimerización se llevó a cabo en una olla a presión (2 bares) con agua a 40°C durante 2 minutos. El blanco de la resina Pi-Ku-Plast se preparó siguiendo el mismo procedimiento que para la resina Auto Kiero a excepción de que se polimerizó mediante la técnica de “sal y pimienta” usando una proporción polvo (polímero)/líquido (monómero) de 1.8/0.6 g/g respectivamente.

Para preparar la mezcla de resina acrílica Auto Kiero y 0.49% en peso de nanofibras de grafeno (GNF), se añadió la cantidad correspondiente de GNF (que se descontó de la cantidad total de polvo) al polímero y la mezcla se homogeneizó en un equipo de doble centrífuga orbital *Speed-Mixer (Hauschild Engineering, Hamm, Alemania)* a 3400 rpm durante 6 minutos. Se vertió la mezcla en un molde de silicona (*Dubli-Basic 1:1, BasicDental, Petrer, Alicante, España*) y la polimerización se llevó a cabo en una olla a presión (2 bares) con agua a 55°C durante 30 minutos. Posteriormente las mezclas polimerizadas se retiraron de la olla y se dejaron secar a temperatura ambiente sobre papel absorbente durante 2 horas. La mezcla de la resina acrílica New Outline con 0.10% en peso de nanofibras de grafeno (GNF) se preparó del mismo modo que la mezcla de resina Auto Kiero y GNF pero la proporción polvo (polímero)/líquido (monómero) fue 2/1 g/g respectivamente y la polimerización se llevó a cabo en una olla a presión (2 bares) con agua a 40°C durante 2 minutos. La mezcla de resina acrílica Pi-Ku-Plast con 0.10% en peso de nanofibras de grafeno (GNF) se preparó del mismo modo que la mezcla de resina Auto Kiero y GNF a excepción de que se polimerizó mediante la técnica de “sal y pimienta” usando una proporción polvo (polímero)/líquido (monómero) de 1.8/0.6 g/g respectivamente.

Las propiedades termomecánicas de los composites de las resinas acrílicas Auto Kiero, New Outline y Pi-Ku-Plast con nanofibras de grafeno se estudiaron mediante análisis dinámico-térmico mecánico (DMTA). Se prepararon películas de dimensiones 30x13x3 mm. Se utilizó un analizador dinámico térmico-mecánico DMA Q800 (*TA Instruments, Lukens Drive, New Castle, UK*) trabajando con una geometría de flexión en tres puntos (*3-point bending*), una amplitud de deformación de 10 μm y una frecuencia de 1 Hz. El barrido de temperaturas se realizó entre -30°C y 200°C con una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. En la Figura 5 se muestran las curvas de variación del módulo elástico o de almacenamiento (E') con la temperatura para las resinas acrílicas Auto Kiero, New Outline y Pi-Ku-Plast polimerizadas con nanofibras de grafeno. Tanto la resina Auto Kiero polimerizada +0.49% en peso de GNF como la resina New Outline polimerizada +0.10% en peso de GNF muestran un módulo elástico mayor que el de la resina Pi-Ku-Plast polimerizada +0.10% en peso de GNF en todo el intervalo de temperaturas, aunque la temperatura de transición vítrea (T_g) de esta última es menor. La Tabla 3 muestra que el módulo elástico a 37°C de la resina New Outline polimerizada aumenta sustancialmente (71%) cuando se añade 0.10% en peso de GNF, y también lo hace, aunque en menor medida, el módulo elástico de la resina Auto Kiero

Resina acrílica polimerizable	E' (MPa) a 37°C		
	Sin GNF	Con cantidad óptima de GNF	Incremento de E' (%)
Auto Kiero	1302	2189	41
New Outline	683	2379	71
Pi-Ku-Plast	1439	1332	-0.1

polimerizada al adicionar 0.49% en peso de GNF (41%). En la resina Pi-Ku-Plast polimerizada, en cambio, el módulo E' disminuye ligeramente (-0-1%) al adicionar 0.10% en peso de GNF. Por tanto, la formulación de la resina acrílica determina la efectividad de la adición de GNF.

TABLA 3: Módulo de almacenamiento (E') a 37°C de las resinas acrílicas polimerizadas Auto Kiero, New Outline y Pi-Ku-Plast sin y con nanofibras de grafeno (GNF). Experimentos de análisis dinámico-térmico mecánico (DMTA).

Las propiedades mecánicas de las resinas Auto Kiero, New Outline y Pi-Ku-Plast polimerizadas con nanofibras de grafeno (GNF) se midieron mediante ensayos de compresión de cilindros macizos (5.5 mm de diámetro y 7.5 mm de altura) en una máquina

de ensayos Instron 4411 (*Instron España y Portugal, Cerdanyola, Barcelona, España*). La velocidad de compresión fue de 1 mm/min y el ensayo se detuvo al aplicar una carga de 5 kN. En la Figura 6 se muestran las curvas tensión-deformación de las resinas Auto Kiero, New Outline y Pi-Ku-Plast polimerizadas con nanofibras de grafeno (GNF) y en la Tabla 4 se incluyen los valores del límite elástico y del módulo de Young. La resina New Outline polimerizada+0.10% en peso de GNF es la que mayor límite elástico y módulo de Young presenta. Las resinas Auto Kiero y Pi-Ku-Plast polimerizadas con GNF, si bien presentan un límite elástico similar, se diferencian en el valor del módulo de Young, siendo mayor el de la resina Pi-Ku-Plast polimerizada. En todas las resinas polimerizadas, se obtiene una buena resistencia mecánica, y la tenacidad es mayor en las resinas Auto Kiero y Pi-Ku-Plast polimerizadas con GNF, siendo las propiedades mecánicas mejores que en las resinas polimerizadas sin GNF.

Resina acrílica polimerizable	GNF (%peso)	Límite elástico (MPa)	Módulo de Young (MPa)
Auto Kiero	0.49	58 ± 1	533 ± 153
New Outline	0.10	77 ± 4	1107 ± 121
Pi-Ku-Plast	0.10	59 ± 3	1087 ± 87

TABLA 4: Límite elástico y módulo de Young de las resinas acrílica Auto Kiero, New Outline y Pi-Ku-Plast polimerizadas conteniendo nanofibras de grafeno (GNF). Ensayos de compresión.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de resinas acrílicas polimerizables con derivados de grafeno que comprende las siguientes etapas:
 - a) mezcla del derivado del grafeno con el componente sólido de la resina polimerizable y homogeneizado de la mezcla,
 - b) polimerización del compuesto obtenido en la etapa a),caracterizado por que no comprende la adición de disolventes, y porque entre la etapa a) y la etapa b) comprende un paso de adición del componente líquido de la resina al homogeneizado obtenido en la etapa a).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde los derivados del grafeno son nanoláminas de grafeno y/o nanofibras de grafeno.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el homogeneizado de la mezcla de la etapa a) se realiza mediante centrifugación a velocidades comprendidas entre 2000-4000 rpm.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los derivados del grafeno se encuentran en un porcentaje máximo de 5 % en peso.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa b) de polimerización se realiza a temperatura ambiente sin aplicar presión o a 40-65°C aplicando una presión comprendida entre 2-4 bares.
6. Resina polimerizable con derivados del grafeno obtenida según cualquiera de las reivindicaciones 1-5.
7. Uso de una resina según la reivindicación 6, para aplicaciones odontológicas, médicas, recubrimientos y adhesivos termoestables y sellantes.

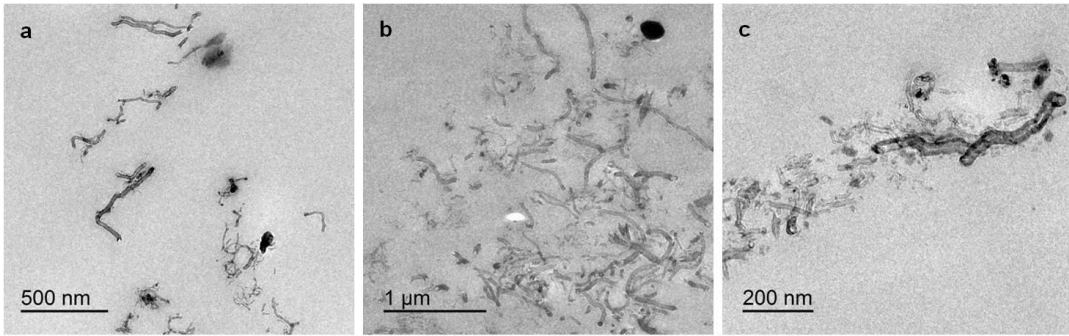


FIGURA 1

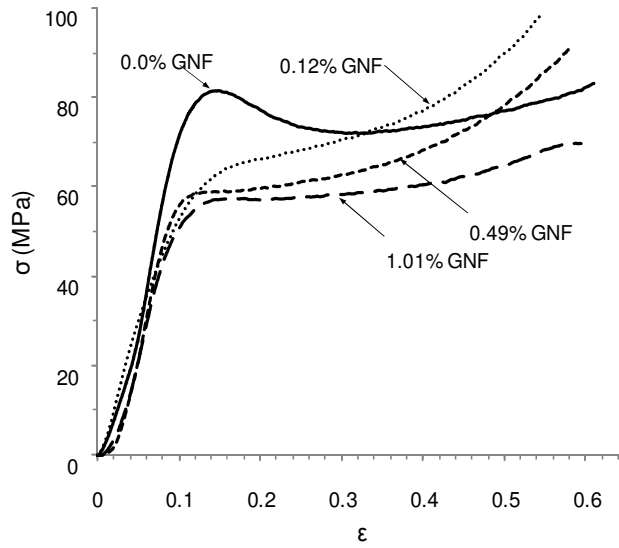


FIGURA 2

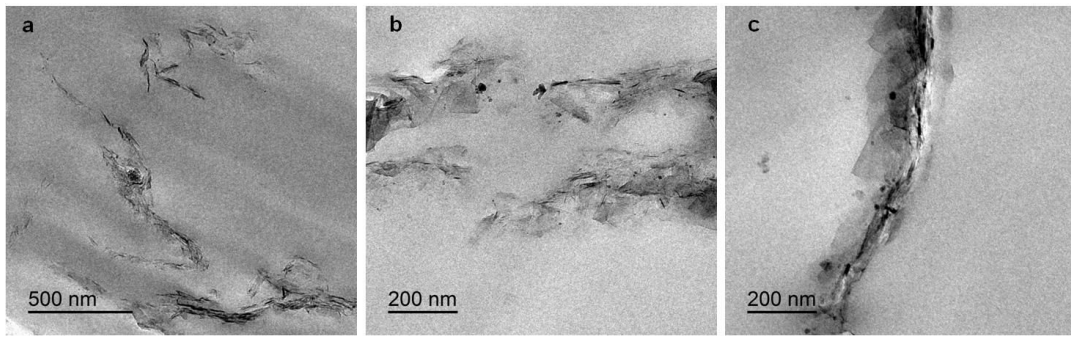


FIGURA 3

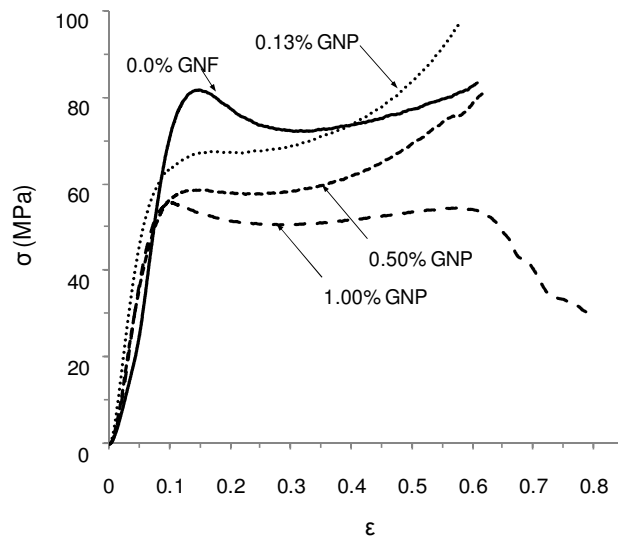


FIGURA 4

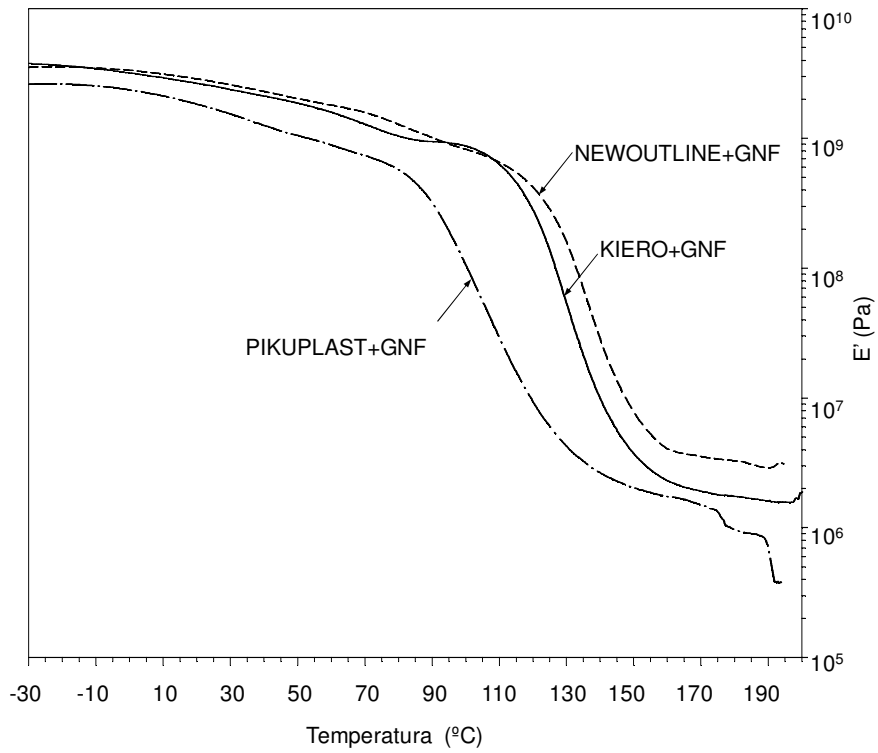


FIGURA 5

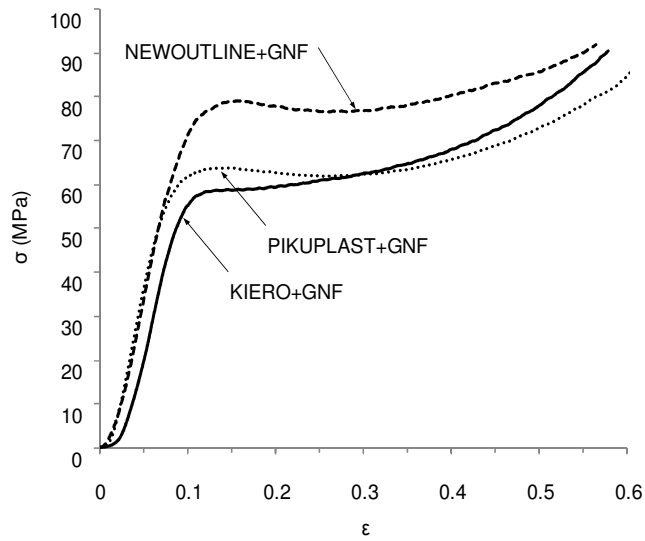


FIGURA 6



②① N.º solicitud: 201530933

②② Fecha de presentación de la solicitud: 29.06.2015

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	YE JI NOH et al. Ultra-high dispersion of graphene in polymer composite via solvent free fabrication and functionalization. Scientific Reports, 16.03.2015, 5:9141, pp. 1-7. Ver Método experimental; Figuras 1 y 3.	1-7
X	SEONG YUN KIM et al. Prediction and experimental validation of electrical percolation by applying a modified micromechanics model considering multiple heterogeneous inclusions. Composites Science and Technology, 2015 (disponible en internet 25.11.2014), Vol. 106, pp. 156-162. Ver apartado 3.1. Materiales y 3.2. Preparación de composites, Figuras 3 y 5.	1-7
X	US 2009176891 A1 (CHOGLE SAMI et al.) 09.07.2009, ejemplo 8.	8
X	SHIVANGI SINHA et al. Effect of carbon nanotubes and graphene on the polymerization shrinkage of heat cure acrylic resin. Trends in Prosthodontics and Dental Implantology (TPDI), 2014, Vol. 5, N°2, pp. 31-35. Ver todo el documento.	8
X	CN 103565651 A (UNIV GUILIN TECH GUT) 12.02.2014, resumen [en línea], [recuperado el 24.09.2015]. Recuperado de EPOQUE, Base de datos EPODOC.	8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
25.09.2015

Examinador
M. C. Bautista Sanz

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08F2/12 (2006.01)

C08F220/00 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

A61C5/00 (2006.01)

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

C08F, C08K, A61C

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, Bases de datos de texto completo, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.09.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 3, 6	SI
	Reivindicaciones 1, 2, 4, 5, 7, 8	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-8	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	YE JI NOH et al. Ultra-high dispersion of graphene in polymer composite via solvent free fabrication and functionalization. Scientific Reports, 16.03.2015, 5:9141, pp. 1-7.	16.03.2015
D02	SEONG YUN KIM et al. Prediction and experimental validation of electrical percolation by applying a modified micromechanics model considering multiple heterogeneous inclusions. Composites Science and Technology, 2015 (disponible en internet 25.11.2014), Vol. 106, pp. 156-162.	25.11.2014
D03	US 2009176891 A1 (CHOGLE SAMI et al.)	09.07.2009
D04	SHIVANGI SINHA et al. Effect of carbon nanotubes and graphene on the polymerization shrinkage of heat cure acrylic resin. Trends in Prosthodontics and Dental Implantology (TPDI), 2014, Vol. 5, Nº 2, pp. 31-35.	07.2014
D05	CN 103565651 A (UNIV GUILIN TECH GUT)	12.02.2014

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento de obtención de un material compuesto por mezcla de una matriz polimérica y grafeno, sin la utilización de disolventes.

NOVEDAD (Art. 6.1. Ley 11/1986 de Patentes)

Son conocidos en el estado de la técnica procedimientos de preparación de materiales compuestos de matriz plástica con grafeno que se llevan a cabo sin el uso de disolventes.

Los documentos D01 y D02 divulgan el procedimiento de preparación de un material compuesto de una matriz polimérica (polibutilen-tereftalato) y grafeno sin disolventes. Para ello se mezclan los polvos respectivos (resina polimerizable y grafeno), se centrifugan a 2000 rpm y, por último, se polimeriza mediante aplicación de calor y presión. El grafeno empleado lo constituyen láminas con forma de plaquetas que se incorporan en contenidos de hasta el 20%. Ver D01: Método experimental; Figuras 1 y 3; D02: apartado 3.1. Materiales y 3.2. Preparación de composites, Figuras 3 y 5.

A la luz de lo divulgado en D01 o D02, la invención tal y como se define en las reivindicaciones 1, 2, 4, 5 y 7 no cumple con el requisito de novedad (Art. 6.1. de la Ley 11/1986).

Respecto a la reivindicación 8 relativa al uso de la resina en aplicaciones odontológicas, médicas, etc., es ampliamente conocida la utilización de resinas, especialmente acrílicas, con grafeno para este tipo de aplicaciones (ver D03, ejemplo 8; D04, todo el documento; D05: resumen EPODOC). Por lo tanto, no es posible reconocer novedad a la reivindicación 8 de la solicitud (Art. 6.1. de la Ley 11/1986).

ACTIVIDAD INVENTIVA (Art. 8.1. Ley 11/1986)

En relación a las reivindicaciones 3 y 6, relativas a la adición opcional de un componente líquido (monómero) a la mezcla grafeno-resina y a las condiciones de polimerización de la resina, si bien son nuevas porque no se han divulgado en el estado de la técnica carecen, sin embargo, de actividad inventiva dado que son variables que vendrían determinadas por la naturaleza de la resina polimerizable y que el experto en la materia podría seleccionar en el desarrollo de una actividad rutinaria y sin el ejercicio de un esfuerzo inventivo.

En consecuencia, las reivindicaciones 3 y 6 no cumplen con el requisito de actividad inventiva (Art. 8.1. Ley 11/1986 de Patentes).