



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 038**

51 Int. Cl.:

C08K 9/08 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06122785 .6**

96 Fecha de presentación : **24.10.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1777259**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.04.2007**

54

Título: **Polímeros reforzados con nanotubos de carbono y procedimiento de producción de los mismos.**

30

Prioridad: **24.10.2005 EP 05023137**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.10.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.10.2011

73

Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, NL

72

Inventor/es: **Duijzings, Wil;**
Suwier, Davy, Roger;
Breiner, Thomas;
Warzelhan, Volker;
Pepers, Michel y
Niessner, Norbert

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 367 038 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros reforzados con nanotubos de carbono y procedimiento de producción de los mismos

5 La invención se refiere a un procedimiento para producir polímeros reforzados con nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono (NTC) son láminas de grafeno cilíndricas coaxial autoensambladas de átomos de carbono hibridado sp^2 . Debido a su estructura tubular, gran razón de aspecto (longitud frente a diámetro, RA) y conductancia eléctrica, tienen propiedades mecánicas y electrónicas interesantes.

10 Hay dos tipos de NTC, nanotubos de carbono de múltiples paredes (NTCMP) y nanotubos de carbono de pared única (NTCPU).

15 En los últimos años, se ha dedicado mucho esfuerzo en la incorporación de los NTC en matrices poliméricas. Los materiales compuestos obtenidos son materiales interesantes, puesto que tienen propiedades mecánicas y eléctricas potenciadas a una carga muy baja debido a las características específicas de los nanotubos, tales como su alta razón de aspecto y conductancia eléctrica. Sin embargo, la dispersión de los NTC en polímeros altamente viscosos es difícil y a menudo se ha intentado funcionalizando los nanotubos, conduciendo a interacciones atractivas entre los nanotubos y el polímero. Además, se ha encontrado que la dispersión de nanotubos individuales exfoliados es un reto, puesto que los nanotubos están muy liados como resultado de fuertes interacciones de van-der-Waals.

20 Los polímeros reforzados con NTC se preparan en la actualidad incorporando los NTC, generalmente en forma de un haz, en una matriz polimérica. Con el fin de obtener una distribución homogénea de estos NTC, se tratan previamente o bien mediante un tratamiento ultrasónico, o bien mediante un procedimiento de modificación química, destinado a mejorar la capacidad de dispersión de los NTC individuales en la matriz polimérica (documento WO 2004/046031).

30 La incorporación de NTC en una matriz polimérica de este tipo es para la potenciación de la rigidez así como la conductividad del material de la matriz polimérica. Los procedimientos notificados para obtener dispersiones homogéneas de NTC en matrices poliméricas pueden dar como resultado o bien la rotura y reducción de la razón de aspecto de los tubos (lo que es desfavorable para la rigidez, resistencia y conductividad del material compuesto), o bien el daño de la superficie de los tubos (lo que reduce la estabilidad y la conductividad de los tubos).

35 En J. Mater. Sci. 37 (2002) 3915-23, se describe un procedimiento para la preparación de un material nanocompuesto de copolímero de poli(estireno/acrilato de butilo) usando los NTC como carga. Este procedimiento usa NTCMP, suspendidos en una disolución acuosa de dodecilsulfato de sodio (SDS), y un látex del copolímero. Se necesita una cantidad de al menos el 3% en peso de los NTCMP para tener un cambio significativo en la conductividad eléctrica del material nanocompuesto (el denominado umbral de percolación).

40 En el documento WO 2002/076888 se da a conocer un método para la exfoliación de NTC y un método para la preparación de una suspensión acuosa estable de los mismos añadiendo un polímero soluble en agua, tal como goma arábica, carragenano, pectina, ácido poligalacturónico, ácido algínico y quitosano. En este documento también se da a conocer que otros tensioactivos, tales como cloruro de cetiltrimetilamonio, bromuro de dodeciltrimetilamonio, dodecil éter de pentaóxietileno, dextrina, poli(óxido de etileno) (PM de aproximadamente 300.000) no son eficaces como agentes dispersantes para los NTC en disoluciones acuosas.

50 En el documento WO 2004/072159 se da a conocer un procedimiento para preparar un polímero reforzado con NTC, que comprende la etapa de poner en contacto los NTC en un medio acuoso con o bien un polímero soluble en agua o un tensioactivo soluble en agua.

Aunque se han conseguido buenos resultados con los procedimientos citados, sigue habiendo margen para mejoras sustanciales.

55 Dado que los NTCPU son muy caros, existe la necesidad de reducir adicionalmente el umbral de percolación. Además, es ventajoso que todos los nanotubos puedan dispersarse en una etapa de dispersión, de modo que pueda omitirse la separación de haces no dispersados mediante una etapa de centrifugado.

60 Además, la adición de tensioactivos o polímeros solubles en agua de bajo peso molecular da como resultado una disminución de la temperatura de transición vítrea del material compuesto polimérico. Dado que la mayoría de los sistemas se encuentran dentro de la clase de los plásticos técnicos, esto es potencialmente una desventaja sustancial.

Es un objeto de la invención evitar o reducir estas desventajas de los polímeros reforzados con NTC conocidos.

65 Se ha encontrado que pueden obtenerse polímeros reforzados con NTC con propiedades excelentes añadiendo una

sal soluble en agua de un polímero anfífilo al medio acuoso en la etapa de dispersión de los NTC.

Por consiguiente, en un aspecto de la invención se proporciona un procedimiento para la preparación de un polímero reforzado con NTC, que comprende las etapas de

5 A. poner en contacto los NTC en un medio acuoso con una sal soluble en agua de un polímero anfífilo,

10 B. mezclar la dispersión obtenida en la etapa (A) con un látex acuoso de un segundo polímero ("polímero de matriz") o uno o más precursores solubles en agua de un segundo polímero ("polímero de matriz"),

15 C. retirar el agua de la mezcla obtenida en la etapa (B),

20 D. calentar el producto obtenido en la etapa (C) hasta una temperatura a la que el polímero de matriz fluye o a la que el polímero de matriz se forma a partir de sus precursores, y, opcionalmente,

25 E. procesar y/o solidificar el producto de la etapa (D) en una forma deseada.

Los polímeros reforzados con NTC que pueden obtenerse según la invención muestran propiedades de rigidez y conductividad excelentes. Tienen valores de percolación particularmente bajos.

30 NTC adecuados empleados en la presente invención son, por ejemplo, productos comerciales que pueden obtenerse, por ejemplo, como HiPCO[®] de Carbon Nanotechnologies, Inc. (Houston, EE.UU.) o Carbolex[®] de CarboLex, Inc. (Lexington, KY, EE.UU.). En general, pueden usarse sin preparación ni purificación adicional. Se prefieren los NTC de pared única (NTCPU).

35 La expresión "polímero anfífilo" tal como se usa en el presente documento significa un polímero u oligómero que comprende segmentos hidrófobos e hidrófilos y que actúa como tensioactivo, es decir reduciendo la tensión superficial del agua. El polímero anfífilo comprende uno o más grupos que pueden formar una sal en un medio acuoso.

40 El polímero anfífilo puede ser aniónico, catiónico o anfótero.

45 Solubilidad en agua tal como se usa en el presente documento significa que la sal del polímero anfífilo es soluble en el medio de reacción. Preferiblemente, solubilidad en agua significa una solubilidad de al menos 1 g/l, más preferiblemente 10 g/l, en particular 50 g/l a 25°C.

50 En una realización preferida, el polímero anfífilo es al menos parcialmente, de manera más preferible homogéneamente, miscible con el segundo polímero que constituye la matriz del polímero reforzado, en el que están bien dispersados los NTC.

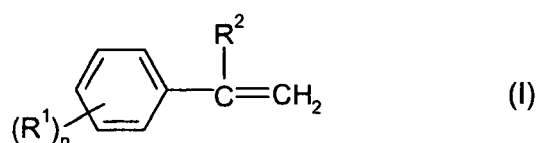
55 En una realización preferida adicional, el polímero anfífilo es un polímero lineal, es decir no está ramificado ni reticulado.

60 En una realización preferida adicional, el polímero anfífilo es un polímero sintético, más preferiblemente un polímero sintético obtenido a partir de monómeros hidrófobos e hidrófilos.

En una realización preferida adicional, el polímero anfífilo es un copolímero, por ejemplo un copolímero de bloque o un copolímero aleatorio o alternante, que puede prepararse mediante reacciones de polimerización conocidas, por ejemplo mediante polimerización aniónica o por radicales, mediante reacciones de policondensación, tal como mediante la reacción de polímeros de peine u oligoméricos funcionalizados en los extremos, polímeros que pueden prepararse por ejemplo mediante una reacción de injerto. Los polímeros de bloque son, por ejemplo, copolímeros de dibloque (tipo A-B) o copolímeros de tribloque (tipo A-B-A o A-B-C) y las denominadas estructuras cónicas.

Ejemplos preferidos de bloques constructivos para el polímero anfífilo son:

monómeros vinilaromáticos, tales como estireno y derivados de estireno de fórmula (I),



en la que R¹ y R² son, independientemente, hidrógeno o alquilo C₁-C₈ y n es 0, 1, 2 o 3;

60 metacrilonitrilo, acrilonitrilo;

monómeros nitrógeno-funcionales, tales como acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, vinilimidazol, vinilpirrolidona, vinilcaprolactama, vinilcarbazol, vinilalanina, acrilamida;

5 acrilatos de alquilo C₁-C₁₀, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, n-acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de etilhexilo, y los metacrilatos de alquilo C₁-C₁₀ correspondientes, y acrilato de hidroxietilo;

10 (met)acrilatos aromático y aralifáticos, tales como acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de 2-feniletilo, metacrilato de 2-feniletilo, acrilato de 2-fenoxietilo y metacrilato de 2-fenoxietilo;

15 maleimidias N-sustituídas, tales como N-metil-, N-fenil- y N-ciclohexilmaleimida; éteres insaturados, tales como vinilmetil éter, y

ácido acrílico, ácido metacrílico, y también ácidos dicarboxílicos, tales como ácido maleico y ácido fumárico y sus anhídridos, tales como anhídrido maleico.

20 Una sal soluble en agua de estos polímeros puede prepararse por ejemplo mediante la saponificación de los polímeros mencionados anteriormente con compuestos básicos. Se prefieren las sales monovalentes, tales como las sales de Na, K, Li y NH₄, prefiriéndose particularmente las sales de NH₄. También son posibles las mezclas. La saponificación puede llevarse a cabo por ejemplo con NaOH, KOH, LiOH o NH₄OH.

25 En una realización preferida, la sal del polímero anfífilo es la sal de un copolímero de estireno-anhídrido maleico (SMA) alternantes, prefiriéndose particularmente la sal de amonio.

30 Preferiblemente, la sal soluble en agua del polímero anfífilo tiene un peso molecular (PM) de al menos 1.000, más preferiblemente al menos 5.000, de manera particularmente preferible al menos 10.000. Con fines prácticos, el límite superior es generalmente de 150.000, preferiblemente de 75.000, más preferiblemente de 50.000.

La etapa (A) se realiza poniendo en contacto los componentes esenciales (la sal soluble en agua del polímero anfífilo y los NTC) en cualquier orden en agua o una disolución acuosa.

35 El producto resultante contiene generalmente hasta el 75% en peso de NTC, recubiertos con dicha sal soluble en agua del polímero anfífilo. En esta etapa (A) de procedimiento, la razón en masa de la sal soluble en agua del polímero anfífilo con respecto a los NTC está preferiblemente en el intervalo de desde 0,05 hasta 20.

La temperatura a la que se realiza esta etapa (A) no es crítica, por ejemplo, son muy adecuadas las temperaturas entre temperatura ambiente y 75°C.

40 El tiempo de residencia necesario para una exfoliación eficaz de los NTC puede determinarse fácilmente por un experto en la técnica. Los tiempos de residencia inferiores a una hora han demostrado ser suficientes para este propósito. Como resultado de la etapa (A) de procedimiento, los NTC se dispersan bien en el medio acuoso. Bien dispersado en el medio acuoso significa que los NTC están distribuidos de manera sustancialmente homogénea (es decir, permitiendo de un 1 a un 20 por ciento, preferiblemente de un 1 a un 5 por ciento de no homogeneidad en el medio acuoso sin separación de fases. Preferiblemente, la mayoría de los NTC bien dispersados no están liados entre sí. De manera preferible, aproximadamente el 60%, de manera más preferible aproximadamente el 80%, de la manera más preferible aproximadamente el 90% de los NTC bien dispersados no están liados entre sí.

50 La dispersión que resulta de la etapa (A) se pone en contacto o bien con un látex acuoso de un segundo polímero ("polímero de matriz"), o con un(os) precursor(es) soluble(s) en agua de un segundo polímero ("polímero de matriz"). Este segundo polímero es el polímero que constituye la matriz del polímero reforzado con NTC, en la que los NTC están bien dispersados. En principio, puede usarse cualquier látex acuoso de polímero de matriz conocido por el experto.

55 Los polímeros de matriz que se contemplan mediante una realización de la invención incluyen, sin limitación, una poliamida, poliéster, poliuretano, polisulfonamida, policarbonato, poliurea, polifosfonoamida, poliariolato, poliimida, poliéster ámico, poliesteramida, un polienariloxinitrilo o mezclas de los mismos.

60 En otra realización, el polímero de matriz es un polímero que contiene azufre (por ejemplo, un politiocarbonato o poliditiocarbonato aromático) o un copoliéster o poliéster de cadena principal termotrópica líquido-cristalino (LC).

65 Todavía en otra realización, el polímero de matriz es una poliesteramida relacionada con los nailon y poliésteres 6,10 ó 12,10. Por ejemplo, las poliesteramidas pueden comprender copolímeros, tales como poli(adipato de butileno)-co-(aminocaproato).

Aún en otra realización, el polímero de matriz es un polienaminonitrilo aromático-alifático (PEAN), un poliéster o poliamida reticulada, un poliéster aromático con puente de metileno, que contiene flúor o un poliéter luminiscente azul.

5
10
15
20
Todavía en otra realización, el polímero de matriz derivatizado se selecciona del grupo de los siguientes polímeros o polímeros mixtos: policarbonato/poli(tereftalato de butileno) (PC/PBT), policarbonato/poli(tereftalato de etileno) (PC/PBT), policarbonato/poli(tereftalato de etileno) (PC/PET), poliamida (PA) reforzada con poli(éter de fenileno) modificado (PPE), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de etileno) (PET), polieterimida, poliestireno expandible, poli(éter de 2,6-dimetil-1,4-fenileno) (PPE), poli(éter de fenileno) (PPE) modificado, policarbonato (PC), acrílico-estireno-acrilonitrilo (ASA), policarbonato/acrilonitrilo-butadieno-estireno (PC/AILS) y acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o mezclas de los mismos. Se da preferencia a un polímero que se selecciona del grupo de poliacrilatos, (co)polímeros a base de estireno, (co)polímeros a base de butadieno, policarbonato, (co)polímeros a base de acrilonitrilo, poliolefinas (que contienen halógeno) (tal como polietileno o polipropileno), y poliamidas. Además, las matrices poliméricas mencionadas anteriormente pueden contener polímeros de caucho con una $T_g < 0^\circ\text{C}$ como modificadores de impacto. Ejemplos son butadieno y (co)polímeros a base de acrilato, EP(DM) y cauchos de silicio. También es posible combinar más de uno de los polímeros mencionados anteriormente para obtener las denominadas combinaciones. También pueden usarse uno o más precursores para el polímero de matriz, tal cual, o en forma de una disolución acuosa de los mismos que puede convertirse en el polímero de matriz mediante polimerización en emulsión.

25
30
Se da preferencia, por ejemplo, cuando se usa nailon como polímero de matriz, al uso de o bien el monómero de dicho polímero (tal como ϵ -caprolactama cuando se usa nailon 6 como material de matriz final), o al uso de una sal de ácido adípico y hexametildiamina, o diaminobutano, cuando se pretende nailon 6,6 o nailon 4,6 como material de matriz. El experto es consciente del (de los) precursor(es) necesarios para el polímero de matriz. Se da preferencia particular al uso de precursor(es) de una poliamida o un polímero a base de poliestireno. La etapa (B) se lleva a cabo generalmente en un intervalo de temperatura de desde 10°C hasta 150°C .

35
40
La presión es generalmente atmosférica, pero puede aumentarse con el fin de adaptarse a la procesabilidad en esta o en la siguiente etapa (C). El tiempo de residencia no es crítico, y generalmente no supera una hora. Aunque pueden usarse tanto polímeros termoestables como polímeros termoplásticos modificados con caucho o termoplásticos como matriz del polímero reforzado con NTC, se da preferencia al uso de un polímero termoplástico modificado con caucho o termoplástico amorfo (semi)cristalino.

45
50
La mezcla obtenida en la etapa (B) de procedimiento se trata para eliminar (sustancialmente todo) el agua. Hay diferentes métodos físicos disponibles para el experto para conseguir esta eliminación. Se da preferencia a realizar la etapa (C) por medio de evaporación, liofilización o secado ultrarrápido.

55
60
En la etapa (D), el polímero de matriz o bien se forma a partir de uno o más precursores en presencia de los NTC dispersados, o bien el polímero de matriz ya formado y los NTC dispersados se calientan hasta una temperatura a la que el polímero de matriz fluye.

65
En el primer caso, el polímero de matriz es un polímero termoestable y se elige la temperatura de modo que se forma el polímero de matriz a partir de sus precursores. En este caso, la etapa (E), procesamiento o solidificación del polímero reforzado con NTC, se lleva a cabo de manera preferible simultáneamente con la etapa (D).

En el segundo caso, en el que el polímero de matriz es un polímero termoplástico modificado con caucho o termoplástico, se elige la temperatura preferiblemente de modo que sea de 10 a 100°C por encima del punto de fusión (en el caso de un polímero de matriz (semi)cristalino) o el punto vítreo (en el caso de un polímero de matriz amorfo).

Las condiciones de procedimiento generales para la etapa (D) dependen en gran medida de la naturaleza del polímero de matriz y son muy conocidas para los expertos en la técnica.

55
60
En una realización preferida, en la que la sal del polímero anfífilo es la sal de amonio de un copolímero de estireno-anhídrido maleico (SMA) alternante, se descompone la sal de amonio en la etapa (D) para formar una amida, y tras un calentamiento adicional hasta temperaturas de 100°C y superiores, una imida.

65
Como resultado de la etapa (D) se forma un polímero reforzado con NTC en el que los NTC están bien dispersados en el polímero, significando "bien dispersado" que los NTC están distribuidos de manera sustancialmente homogénea (es decir, permitiendo de un 1 a un 20 por ciento, preferiblemente de un 1 a un 5 por ciento de no homogeneidad en ciertas regiones de la matriz) en la matriz sin separación de fases. Preferiblemente, la mayoría de los NTC bien dispersados no están liados entre sí. De manera preferible, aproximadamente el 60%, de manera más preferible aproximadamente el 80%, de la manera más preferible aproximadamente el 90% de los NTC bien dispersados no están liados entre sí.

La etapa (E) es el procesamiento y/o solidificación del producto de la etapa (D) en una forma deseada. La etapa (E) puede ser una etapa de moldeo, una etapa de granulación, una etapa de moldeo por compresión o inyección, o cualquier etapa conocida para formar un objeto de polímero solidificado.

El procedimiento de la invención da como resultado un polímero reforzado con NTC, en el que las propiedades de los NTC usados se conservan en gran medida: los NTC apenas se dañan o no se dañan, como resultado de lo cual conservan su longitud original así como su razón de aspecto original (RA) (razón de la longitud con respecto al diámetro de los NTC). Los NTC se dispersan esencialmente de manera individual en la matriz polimérica. Por tanto el polímero tiene una rigidez mejorada así como mejores propiedades de conductividad.

Con el procedimiento de la invención pueden obtenerse materiales compuestos poliméricos que tienen un umbral de percolación de conductividad a o inferior al 0,4% en peso, preferiblemente inferior al 0,2% en peso, más preferiblemente entre el 0,001% en peso y 0,1% en peso. En particular, el procedimiento de la invención da como resultado un producto que tiene una resistividad inferior a $10^6 \Omega/\text{cm}$ a un contenido en NTC inferior al 0,1%.

El polímero reforzado con NTC según la invención tiene generalmente una dimensión de tamaño relativo (DTR) de los nanotubos incorporados en el mismo de entre 0,85 y 1,0, siendo la DTR la razón entre la RA de los nanotubos en el polímero reforzado, y el RA de los nanotubos vírgenes (los NTC usados como material de partida). Preferiblemente, el polímero reforzado con NTC de la presente invención tiene una DTR de al menos 0,9.

El polímero reforzado de la presente invención puede usarse para varias aplicaciones en las que pueden aprovecharse las propiedades de rigidez, temperatura de transición vítrea y conductividad mejoradas. Puede hacerse referencia a aplicaciones de apantallamiento (tal como apantallamiento de interferencias electromagnéticas); paneles de cuerpo conductor de alto módulo para la industria automotriz con un mejor aspecto superficial que los polímeros rellenos de fibra de vidrio; dispositivos nanoeléctricos (tal como transistores de película delgada), y otros.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Se usan las siguientes abreviaturas:

AB: látex de polibutadieno injertado con estireno/acrilonitrilo
 NTC: nanotubo de carbono
 DSC: calorimetría diferencial de barrido
 GA: goma arábica
 PS: poliestireno
 SAN: estireno/acrilonitrilo
 SDS: dodecilsulfato de sodio
 SMA: estireno/anhídrido maleico
 NTCPU: nanotubos de carbono de pared única

Materiales usados

Se obtuvieron NTCPU de Carbon Nanotechnologies Inc (Houston, EE.UU.), nombre comercial HiPCO[®] y de CarboLex, Inc. Lexington, KY, EE.UU., nombre comercial Carbolex[®]. Se usaron los NTCPU tal como se recibieron. Se obtuvo goma arábica (GA) de Aldrich y se usó tal como se recibió. Se obtuvo dodecilsulfato de sodio (SDS) de MERCK y se usó tal como se recibió. Se obtuvo copolímero de estireno-anhídrido maleico (SMA) de Acros. Se usó calidad Acros 17925-2500, contenido en estireno = 50%, PM = 50 kg/mol. Se preparó látex de poliestireno (PS) mediante polimerización en emulsión. Se preparó látex de estireno/acrilonitrilo (SAN) mediante polimerización en emulsión. También se preparó látex de polibutadieno injertado con estireno/acrilonitrilo (ABS) mediante polimerización en emulsión.

Preparación del látex de PS

Se calentaron 233 g de agua que contenía 1 g de emulsionante (dodecilsulfato de sodio) y 0,5 g de iniciador (peroxidisulfato de potasio) hasta 68°C. Entonces se añadieron 100 g de estireno a lo largo de un periodo de 190 minutos, aumentándose la temperatura hasta 77°C tras más de la mitad del tiempo. Al finalizar la adición de monómero, se continuó con la polimerización durante 120 minutos. La dispersión de polímero resultante, con una distribución de tamaño de partícula casi monodisperso, tenía un tamaño de partícula medio d_{50} de 75 nm.

El peso molecular PM era de 400 kg/mol.

Preparación del látex de SAN

5 Se calentaron 233 g de agua que contenía 1 g de emulsionante (dodecilsulfato de sodio) y 0,5 g de iniciador (peroxidisulfato de potasio) hasta 68°C. Entonces se añadió una mezcla de 24 g de acrilonitrilo, 76 g de estireno y 0,46 g de agente de transferencia de cadena (t-dodecilmercaptano) a lo largo de un periodo de 190 minutos, aumentándose la temperatura hasta 77°C tras más de la mitad del tiempo. Al finalizar la adición de monómero, se continuó con la polimerización durante 120 minutos. La dispersión de polímero resultante, con una distribución de tamaño de partícula casi monodisperso, tenía un tamaño de partícula medio d_{50} de 66 nm.

10 El peso molecular PM era de 78 kg/mol.

Preparación del látex de ABS

15 Se aglomeraron 150 g de un látex de polibutadieno monodisperso (contenido en sólidos del 40%, $d_{50} = 100$ nm) con 15 g de dispersión de aglomeración (copolímero de acrilato de etilo-acrilamida 96/4, contenido en sólidos del 10%) a una temperatura de 68°C. Entonces se añadieron 0,6 g de emulsionante (estearato de potasio) y 0,08 g de iniciador (peroxidisulfato de potasio). Se añadió agua en una cantidad para fijar el contenido en sólidos total de la dispersión tras finalizar la polimerización a un valor teórico del 40%. Entonces se añadió una mezcla de 8 g de acrilonitrilo y 32 g de estireno a lo largo de un periodo de 190 minutos, aumentándose la temperatura hasta 77°C tras más de la mitad del tiempo. Al finalizar la adición de monómero, se añadieron de nuevo 0,08 g de iniciador (peroxidisulfato de potasio) y se continuó con la polimerización durante 60 minutos.

20 La dispersión de polímero de injerto resultante, que tenía una distribución de tamaño de partícula bimodal, tenía un tamaño de partícula medio d_{50} de 325 nm y un segundo máximo de 425 nm.

25

Preparación de la sal de amonio del polímero de SMA

30 Se dispersaron 50 g de copolímero de SMA finamente molido (Acros 17925 - 2500) en 411 g de agua. Tras 5 minutos, se añadieron 42 ml de una disolución de amoniaco al 25%. Se calentó la mezcla durante 3 horas hasta 60°C y 1 hora hasta 80°C. Tras enfriarse, se filtró la mezcla. La disolución tenía un contenido en sólidos del 11,1%.

Mediciones llevadas a caboMediciones de conductividad

35 Se sometieron los materiales nanocompuestos de polímero/NTCPU visualmente homogéneos a una medición de resistividad eléctrica. Se llevaron a cabo mediciones de conductividad eléctrica a temperatura ambiente usando un electrómetro Keithly de conductividad de CC con configuración 2 puntos convencional.

Mediciones de DSC

40 Se llevó a cabo la medición de DSC a desde -100 hasta 150°C con una tasa de calentamiento de 20°C por minuto. Se determinó la DSC a partir de la segunda curva de calentamiento.

Tamaño de partícula y distribución de tamaño de partícula

45 El tamaño de partícula medio d establecido es el promedio en peso del tamaño de partícula, tal como se determinó con un ultracentrífuga analítica siguiendo el método de W. Machtle, S. Harding (Eds.), AUC in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry Cambridge, R.U. 1992 págs. 1447-1475. Las lecturas de la ultracentrífuga proporcionan la distribución de masas integral del diámetro de partícula en una muestra. Esto hace posible determinar qué porcentaje en peso de las partículas tiene un diámetro igual a menor que un tamaño específico.

50 El diámetro de partícula promedio en peso d_{50} indica el diámetro de partícula en el que el 50% en peso de todas las partículas tienen un mayor diámetro de partícula y el 50% en peso tienen un menor diámetro de partícula.

55 La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitativos y experimentos comparativos.

Ejemplo comparativo 1

60 Se preparó un producto acuoso de NTC y goma arábiga según las enseñanzas del documento WO 02/076888. Se disolvió la goma arábiga en agua a temperatura ambiente para formar una disolución. Se sonicó un polvo de nanotubos de pared única (por ejemplo calidad Carbolex AP) que contiene una red liada de cordones en condiciones muy suaves (50W, 43 KHz) durante 15-20 minutos en la disolución polimérica (concentración del 3% en peso, razón de NTCPU con respecto a GA de 1:1). Se obtuvo un producto de tipo tinta, homogéneo, negro, y se mezcló con un

65

látex de poliestireno (PS). Entonces se liofilizó la mezcla (Christ alpha 2-4) durante la noche y se moldeó por compresión el polvo seco a 160°C durante 4 minutos a 10 Mpa (tras 4 ciclos de desgasificación).

Ejemplo comparativo 2

5 Se repitió el ejemplo comparativo 1 usando una dispersión acuosa que tiene NTCPU al 0,8% en peso y dodecilsulfato de sodio (SDS) al 0,8% (dando como resultado una razón de 1:1 en peso entre los NTCPU y el SDS). En la tabla se proporcionan los resultados de las mediciones de resistividad usando el polímero de injerto (ABS).

Ejemplos 1-5

10 Se repitió el ejemplo 1 usando ahora dispersiones acuosas que tienen cantidades variables de NTCPU y sal de amonio de Acros SMA con poliestireno al 50%. La razón entre los NTCPU y la sal de amonio del copolímero de SMA se mantuvo a 1:1.

15 En la tabla I se proporcionan los resultados de las mediciones de resistividad usando un polímero de poliestireno-co-acrilonitrilo (SAN), el polímero de injerto (ABS) y una mezcla de SAN y látex de ABS (razón 1:1 % en peso) como matriz.

Ejemplo comparativo 3

20 Se repitió el ejemplo comparativo 1 pero no se añadió ningún NTCPU ni tensioactivo polimérico.

Tabla I

Ejemplo	NTCPU (% en peso)	Emulsionante	Matriz	Resistividad de registro Ω.cm
Ej. comp. 1	3	GA	PS	7,5
Ej. comp. 2	0,8	SDS	ABS	6,2
1	0,4	SMA	ABS	3,48
2	0,4	SMA	SAN	3,43
3	1,0	SMA	SAN/ABS	2,14
4	0,4	SMA	SAN/ABS	2,45
5	0,1	SMA	SAN/ABS	4,17
Ej. comp. 3	0	Ninguno	SAN/ABS	nc
nc = no conductor				

25 Los ejemplos muestran valores de resistividad de registro significativamente inferiores para los polímeros según la invención.

30 En la tabla II se proporcionan los resultados de las mediciones de DSC para el uso de diferentes agentes de dispersión, usando SAN como la matriz.

Se prepararon las muestras según el método descrito para el ejemplo comparativo 1. La razón entre el NTCPU y el emulsionante era de 1:1.

Tabla II

Ejemplo	NTCPU (% en peso)	Emulsionante	Matriz	Temp. de DSC °C
Ej. comp. 4	-	-	SAN	103
Ej. comp. 5	0,4	SDS	SAN	100
6	0,4	SMA	SAN	112

35 El polímero según la invención muestra una temperatura de DSC significativamente mayor.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un polímero reforzado con nanotubos de carbono (NTC), que comprende las etapas de
- 5 A. poner en contacto los NTC en un medio acuoso con una sal soluble en agua de un polímero anfífilo,
- B. mezclar la dispersión obtenida en la etapa (A) con un látex acuoso de polímero de matriz o uno o más precursores solubles en agua de un látex acuoso de polímero de matriz,
- 10 C. retirar el agua de la mezcla obtenida en la etapa (B),
- D. calentar el producto obtenido en la etapa (C) hasta una temperatura a la que el polímero de matriz fluye o a la que el polímero de matriz se forma a partir de sus precursores, y, opcionalmente,
- 15 E. procesar y/o solidificar el producto de la etapa (D) en una forma deseada.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se usan NTC de pared única (NTCPU) como NTC.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el polímero anfífilo es un polímero sintético obtenido a partir de monómeros hidrófilos e hidrófobos.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el bloque hidrófobo del polímero anfífilo (A) está constituido por monómeros vinilaromáticos del grupo que consiste en estireno, derivados de estireno de fórmula (I),
- 25
- (I)
- en la que R^1 y R^2 son independientemente H o alquilo C_1-C_8 y n es 0, 1 ó 2, acrilatos de alquilo C_1-C_{10} , metacrilatos de alquilo C_1-C_{10} , acrilatos de hidroxietilo, acrilatos aromáticos, metacrilatos aromáticos, acrilatos aralifáticos y metacrilatos aralifáticos.
- 30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el bloque hidrófilo del polímero anfífilo (A) está constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico, ácidos dicarboxílicos y los anhídridos de estos ácidos.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el anhídrido es anhídrido maleico.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polímero anfífilo (A) es parcial u homogéneamente miscible con el polímero de matriz (B).
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la sal del polímero anfífilo (A) es una sal de amonio.
- 40 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la sal del polímero anfífilo (A) es la sal de amonio de un copolímero de estireno-anhídrido maleico.
- 45 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el polímero de matriz (B) es del grupo que consiste en poli(acrilatos), (co)polímeros a base de estireno, (co)polímeros a base de butadieno, policarbonato, (co)polímeros a base de acrilonitrilo, poliolefinas (que contienen halógeno) y poliamidas.
- 50 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el polímero de matriz (B) está constituido por uno o más precursores de una poliamida o un polímero a base de poliestireno.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el polímero de matriz (B) es un polímero termoplástico amorfo o (semi)cristalino.
- 55 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el polímero de matriz (B) es una combinación de polímeros.