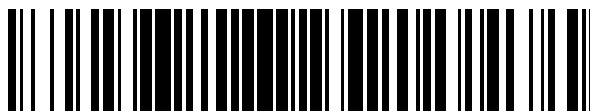


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 512**

51 Int. Cl.:
C08L 53/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)
F16L 11/00 (2006.01)
H01B 1/20 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06726157 .8**
96 Fecha de presentación: **31.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1866370**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.12.2007**

54 Título: **Materiales poliméricos que contienen nanotubos de carbono en dispersión**

30 Prioridad:
04.04.2005 FR 0503332
24.10.2005 US 729776 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.03.2012

73 Titular/es:
ARKEMA FRANCE
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

72 Inventor/es:
EL BOUNIA, Nour-Eddine;
LEIBLER, Ludwik;
TENCE-GIRAULT, Sylvie y
SOULIE-ZIAKOVIC, Corinne

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 377 512 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

Materiales poliméricos que contienen nanotubos de carbono en dispersión

Campo técnico

La presente invención se refiere a materiales poliméricos que contienen nanotubos de carbono.

5 Debido a sus propiedades mecánicas y a la relación longitud/diámetro muy elevadas, los nanotubos de carbono (NTC) son materiales que presentan grandes ventajas, como agentes de refuerzo. Además, sus propiedades eléctricas y térmicas también permiten usarlos para modificar las propiedades conductoras de los materiales en los que se incorporan.

10 Están compuestos por láminas gráficas enrolladas terminadas por hemisferios constituidos por pentágonos y hexágonos de estructura próxima a los fullerenos.

Se conocen nanotubos compuestos por una única lámina y se habla entonces de SWNT (para "Single Wall Nanotubes", nanotubos de una única pared) o nanotubos compuestos por varias láminas concéntricas denominados entonces MWNT (para "Multi Wall Nanotubes", nanotubos de múltiples paredes), siendo en general los SWNT más difíciles de fabricar que los MWNT.

15 **Técnica anterior**

En el documento EP 692.136 se describen composiciones de polímeros que contienen hasta el 20% en peso de NTC; estas composiciones, termoplásticas o termoendurecibles, se preparan mediante mezclado en estado fundido de los polímeros con los NTC. Ahora bien, se constata que la dispersión de los NTC en el interior de la matriz polimérica no es homogénea y las propiedades mecánicas y/o eléctricas alcanzadas son insuficientes.

20 Existe una demanda no satisfecha de mejorar la manera de dispersar NTC en el interior de materiales poliméricos en los que se incorporan con el fin de obtener materiales más homogéneos.

Los documentos EP 1.359.121 y EP 1.359.169 proponen mejorar la dispersión de los NTC en matrices poliméricas mediante la funcionalización de los NTC.

Descripción de la invención

25 La presente invención se refiere a un material polimérico que comprende:

- de 99 a 20 partes en peso de polímero(s),
- de 0,1 a 80 partes en peso de nanotubos de carbono,
- de 0,05 a 80 partes en peso de al menos un dispersante elegido de los copolímeros de bloques A-B-C, B-C y/o C-B-C en los que:

30 ➤ cada bloque está unido al otro por medio de un enlace covalente o de una molécula intermedia unida a uno de los bloques mediante un enlace covalente y al otro bloque mediante otro enlace covalente,

➤ C presenta una interacción de tipo químico y/o físico con el material polimérico y preferiblemente es miscible con dicho material,

35 ➤ B no es miscible con el material polimérico y con el bloque C y su temperatura de transición vítrea Tg es inferior a la temperatura de uso del material polimérico,

➤ A no es miscible con el material polimérico, el bloque B y el bloque C y su Tg o su temperatura de fusión Tf es superior a la Tg de B.

40 Por polímero(s), se entiende a continuación cualquier composición a base de polímero(s) de cualquier naturaleza: termoplástica o termoendurecible, rígida o elastomérica, amorfa, cristalina y/o semicristalina, homopolimérica, copolimérica; estas composiciones pueden ser mezclas de uno o varios polímeros diferentes con diversos aditivos, adyuvantes y/o cargas añadidos de manera clásica a los polímeros, tales como estabilizantes, plastificantes, catalizadores de polimerización, colorantes, pigmentos, lubricantes, compuestos ignífugos, refuerzos y/o cargas, disolventes de polimerización.

45 Los polímeros pueden ser polímeros que contienen funciones de tipo epóxido y/o glicidilo, éter, de tipo ácido mono, di o policarboxílico, insaturado o no, aromático o no, o derivado funcional de ácido tal como anhídrido, éster, amida y/o imida, de tipo vinilo, vinilo aromático, entendiéndose que las definiciones de los polímeros facilitadas a continuación pueden ser redundantes en la medida en que determinados polímeros contienen varias de las funciones indicadas anteriormente.

Los polímeros termoendurecibles se definen en general como que están en forma de cadenas poliméricas de longitud variable unidas entre sí mediante enlaces covalentes de manera que se forma una red tridimensional.

A modo de ejemplo pueden citarse los cianoacrilatos, las bismaleimidias y las resinas epoxídicas reticuladas mediante un agente endurecedor.

- 5 Entre los cianoacrilatos pueden citarse los ésteres 2-cianoacrílicos que son materiales termoendurecibles obtenidos mediante polimerización del monómero $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$ con diferentes grupos R posibles (sin necesidad de añadir un agente endurecedor).

10 Las formulaciones termoestables de tipo bismaleimida son por ejemplo: metilendianilina + dianhídrido de benzofenona + imida de N adic metilendianilina + dianhídrido de benzofenona + fenilacetileno metilendianilina + anhídrido maleico + maleimida.

15 El material termoendurecible procede ventajosamente de la reacción de una resina epoxídica termoendurecible y de un agente endurecedor. También se define como cualquier producto de la reacción de un oligómero portador de funciones oxirano y de un agente endurecedor. Mediante las reacciones que participan en la reacción de esas resinas epoxídicas se obtiene un material reticulado correspondiente a una red tridimensional más o menos densa según las características de base de las resinas y los agentes endurecedores empleados.

20 Por polímero de tipo epoxídico, se entiende cualquier compuesto orgánico que presenta al menos dos funciones de tipo oxirano, polimerizable mediante apertura de ciclo. La expresión "polímeros epoxídicos" designa todas las resinas epoxídicas habituales líquidas a temperatura ambiente (23°C) o a temperatura más elevada. Estas resinas epoxídicas pueden ser monoméricas o poliméricas por un lado, alifáticas, cicloalifáticas, heterocíclicas o aromáticas por otro lado. A modo de ejemplos de tales resinas epoxídicas, pueden citarse diglicidil éter de resorcinol, diglicidil éter de bisfenol A, triglicidil-p-aminofenol, diglicidil éter de bromo-bisfenol F, triglicidil éter de m-aminofenol, tetraglicidilmetilendianilina, triglicidil éter de (trihidroxifenil)metano, poli(glicidil éteres) de novolaca de fenol-formaldehído, poli(glicidil éteres) de novolaca de ortocresol y tetra(glicidil éteres) de tetrafenil-etano. También pueden usarse mezclas de al menos dos de esas resinas.

25 Se prefieren las resinas epoxídicas que presentan al menos 1,5 funciones oxirano por molécula y más particularmente las resinas epoxídicas que contienen entre 2 y 4 funciones oxirano por molécula. También se prefieren las resinas epoxídicas que presentan al menos un ciclo aromático tal como los diglicidil éteres de bisfenol A.

30 En cuanto al agente endurecedor, de manera general se usan como agentes endurecedores los agentes endurecedores de las resinas epoxídicas que reaccionan a temperatura ambiente o a temperaturas superiores a la temperatura ambiente. A modo de ejemplos no limitativos pueden citarse:

- los anhídridos de ácido, entre los cuales anhídrido succínico,
- las poliaminas aromáticas o alifáticas, entre las cuales diamino-difenil-sulfona (DDS) o incluso metilendianilina o incluso 4,4'-metilenebis-(3-cloro-2,6-dietilanilina) (MCDEA),
- 35 • diciandiamida y sus derivados,
- los imidazoles
- los ácidos policarboxílicos
- los polifenoles

40 En cuanto a los polímeros con funciones epóxido y/o glicidilo, también pueden mencionarse los copolímeros de etileno y de al menos un epóxido insaturado que pueden obtenerse mediante copolimerización del etileno y del o de los epóxidos insaturados o mediante injerto del o de los epóxidos insaturados en polietileno. El injerto puede realizarse en fase de disolvente o en polietileno fundido en presencia de un peróxido. Estas técnicas de injerto se conocen en sí mismas. En cuanto a la copolimerización del etileno y de un epóxido insaturado, pueden usarse los procedimientos denominados de polimerización por radicales que funcionan habitualmente a presiones de entre 200

45 y 2.500 bares.

Por polietilenos, se entiende en el presente documento los homo y copolímeros de etileno.

A modo de comonómeros de etileno, pueden mencionarse:

- las alfa-olefinas, ventajosamente las que tienen de 3 a 30 átomos de carbono; a modo de ejemplos de alfa-olefinas pueden mencionarse propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno, 1-hexacoseno, 1-octacoseno y 1-triaconteno; estas alfa-olefinas pueden usarse solas o en mezcla de
- 50 dos o más de dos,

- los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados tales como, por ejemplo, los (met)acrilatos de alquilo, pudiendo tener los grupos alquilo hasta 24 átomos de carbono, ejemplos de acrilato o metacrilato de alquilo son concretamente metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo,

- los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados tales como, por ejemplo, acetato o propionato de vinilo,

5 - los dienos tales como, por ejemplo, 1,4-hexadieno,

- el polietileno puede comprender varios de los comonomeros anteriores.

Ventajosamente el polietileno, que puede ser una mezcla de varios polímeros, comprende al menos el 50% y preferiblemente el 75% (en moles) de etileno, su densidad puede estar comprendida entre 0,86 y 0,98 g/cm³. El MFI (índice de viscosidad a 190°C con una carga de 2,16 kg) está comprendido ventajosamente entre 20 y 1.000 g/10 min.

10

A modo de ejemplo de polietilenos pueden citarse:

- polietileno de baja densidad (LDPE)

- polietileno de alta densidad (HDPE)

- polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)

15 - polietileno de muy baja densidad (VLDPE)

- polietileno obtenido mediante catálisis con metaloceno, es decir los polímeros obtenidos mediante copolimerización de etileno y de alfa-olefinas tales como propileno, buteno, hexeno u octeno en presencia de un catalizador de sitio único constituido generalmente por un átomo de circonio o de titanio y por dos moléculas cíclicas de alquilo asociadas al metal. Más específicamente, los catalizadores de metaloceno están habitualmente compuestos por dos ciclos ciclopentadiénicos unidos al metal. Estos catalizadores se usan frecuentemente con aluminóxanos como cocatalizadores o activadores, preferiblemente metilaluminóxano (MAO). El hafnio también puede usarse como metal al que se fija el ciclopentadieno. Otros metalocenos pueden incluir metales de transición de los grupos IV A, V A y VI A. También pueden usarse metales de la serie de los lantánidos;

20

- los elastómeros EPR ("ethylene-propylene-rubber", caucho de etileno-propileno)

25 - los elastómeros EPDM (etileno-propileno-dieno)

- las mezclas de polietileno con un EPR o un EPDM

- los copolímeros de etileno-(met)acrilato de alquilo que pueden contener hasta el 60% en peso de (met)acrilato y preferiblemente del 2 al 40%.

El injerto es una operación conocida en sí misma.

30 A modo de ejemplos de epóxidos insaturados, pueden mencionarse:

- los ésteres y éteres de glicidilo alifáticos tales como alil glicidil éter, vinil glicidil éter, maleato e itaconato de glicidilo, (met)acrilato de glicidilo, y

35

- los ésteres y éteres de glicidilo alicíclicos tales como 2-ciclohexeno-1-glicidil éter, dicarboxilato de ciclohexeno-4,5-diglicidilo, carboxilato de ciclohexeno-4-glicidilo, carboxilato de 5-norborneno-2-metil-2-glicidilo y dicarboxilato de endo-cis-biciclo(2,2,1)-5-hepteno-2,3-diglicidilo.

Los polímeros con funciones epóxido y/o glicidilo también comprenden los polímeros indicados anteriormente en los cuales una parte del o de los monómeros con funciones epóxido y/o glicidilo se sustituye por monómeros insaturados que pueden copolimerizarse con los monómeros con funciones epóxido y/o glicidilo, y concretamente los ésteres (met)acrílicos, tales como por ejemplo, los terpolímeros de etileno-metacrilato de metilo-(met)acrilato de glicidilo.

40

Así, el polímero con funciones epóxido y/o glicidilo puede ser ventajosamente un copolímero de etileno/(met)acrilato de alquilo/epóxido insaturado. Ventajosamente puede contener hasta el 40% en peso de (met)acrilato de alquilo, preferiblemente del 5 al 40% y hasta el 10% en peso de epóxido insaturado, preferiblemente del 0,1 al 8%. El epóxido es ventajosamente (met)acrilato de glicidilo.

45

Ventajosamente el (met)acrilato de alquilo se elige de (met)acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo. La cantidad de (met)acrilato de alquilo es ventajosamente del 20 al 35%. El MFI está comprendido ventajosamente entre 5 y 100 (medido en g/10 min a 190°C con 2,16 kg), la temperatura de fusión está comprendida entre 60 y 110°C. Este copolímero puede obtenerse mediante polimerización por radicales de los monómeros.

Entre los polímeros con funciones epóxido comerciales, pueden mencionarse, por ejemplo, los LOTADER® GMA (terpolímero de etileno-metacrilato de metilo-metacrilato de glicidilo) comercializados por ARKEMA.

5 En cuanto a los polímeros con funciones ácido y/o anhídrido de ácido, pueden mencionarse las poliolefinas injertadas mediante un anhídrido de ácido carboxílico insaturado así como los copolímeros de olefina y de anhídrido de ácido carboxílico insaturado que se obtienen, por ejemplo, mediante polimerización por radicales y más particularmente aquellos a base de etileno tal como se definieron anteriormente.

10 El anhídrido de ácido carboxílico insaturado puede elegirse de los anhídridos maleico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, biciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, 4-metilenciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico y x-metilbiciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,2-dicarboxílico. Se usa ventajosamente anhídrido maleico. No se sale del contexto de la invención si se sustituye la totalidad o parte del anhídrido por uno o varios ácidos carboxílicos insaturados tales como, por ejemplo, ácido (met)acrílico.

15 En cuanto a los copolímeros de etileno y de anhídrido de ácido carboxílico insaturado, es decir aquellos en los que el anhídrido de ácido carboxílico insaturado no está injertado, se trata de copolímeros de etileno, de anhídrido de ácido carboxílico insaturado y eventualmente de otro monómero que puede elegirse de los comonómeros mencionados anteriormente para los copolímeros de etileno destinados a injertarse.

20 Se usan ventajosamente los copolímeros de etileno-anhídrido maleico y de etileno-(met)acrilato(s) de alquilo(s)-anhídrido maleico. Estos copolímeros comprenden en general del 0,2 al 10% en peso de anhídrido maleico, del 0 al 40% y preferiblemente del 5 al 40% en peso de (met)acrilato de alquilo. Su MFI está comprendido entre 20 y 100 (190°C - 2,16 kg). Los (met)acrilatos de alquilo(s) ya se han descrito anteriormente. La temperatura de fusión está comprendida entre 80 y 120°C.

Tales copolímeros están disponibles en el comercio; se preparan mediante polimerización por radicales a una presión que puede estar comprendida entre 200 y 2500 bares y se comercializan en forma de productos granulados. Pueden ponerse en forma de polvo, por ejemplo, mediante microgranulación usando la técnica del corte bajo el agua de la empresa GALA (Virginia, EE.UU.) o mediante trituración criogénica.

25 En cuanto a los polímeros con funciones derivadas de ácido de tipo éster, pueden mencionarse los polímeros de tipo (alquil)acrilato o polímeros acrílicos, los homo y copolímeros de uno o varios (alquil)acrilatos de alquilo, que se describen concretamente en KIRK OTHMER, Enciclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, vol. 1, páginas 292-293 y vol. 16, páginas 475-478. También pueden mencionarse los copolímeros de uno o varios (alquil)acrilatos de alquilo y de al menos un monómero elegido de acrilonitrilo, butadieno, estireno, isopreno, siempre que la proporción de (alquil)acrilatos de alquilo sea de al menos el 50% en moles.

30 En cuanto a los polímeros con funciones derivadas de ácido de tipo éster, también pueden mencionarse los polímeros que contienen motivos derivados de uno o varios ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados tales como, por ejemplo, acetato o propionato de vinilo. Pueden citarse, por ejemplo, los copolímeros de etileno y de acetato de vinilo, comercializados concretamente con las denominaciones EVATANE®, ELVAX®, ULTRATHENE®.

35 En cuanto a los polímeros con funciones amida, pueden mencionarse los polímeros procedentes de la condensación:

- de uno o varios aminoácidos, tales como los ácidos aminocaproicos, amino-7-heptanoico, amino-11-undecanoico (PA-11) y amino-12-dodecanoico (PA-12) o de una o varias lactamas tales como caprolactama (PA-6), enantolactama y lauril-lactama;

40 - de una o varias sales o mezclas de diaminas tales como hexametildiamina, dodecimetildiamina, metaxililendiamina, bis-p-aminociclohexilmetano y trimetilhexametildiamina con diácidos tales como los ácidos isoftálico, tereftálico, adípico, azelaico, subérico, sebáico y dodecanodicarboxílico;

- o mezclas de algunos de esos monómeros lo que conduce a copoliamidas, por ejemplo PA-6/12 mediante condensación de caprolactama y de lauril-lactama.

45 A modo de ejemplo de poliamidas alifáticas que resultan de la condensación de una diamina alifática que tiene de 6 a 12 átomos de carbono y de un diácido alifático que tiene de 9 a 12 átomos de carbono puede mencionarse:

- PA 6-12 resultante de la condensación de hexametildiamina y de ácido 1,12-dodecanodioico,

50 A modo de ejemplos de poliamidas alifáticas resultantes de la condensación de una diamina alifática que tiene de 6 a 12 átomos de carbono y de un diácido alifático que tiene de 9 a 12 átomos de carbono y aminoácidos puede mencionarse:

- PA 6/6,6/12 resultante de la condensación de caprolactama y de hexametildiamina y de ácido adípico y de lauril-lactama.

El polímero con funciones amida puede plastificarse. En cuanto al o a los plastificantes, se eligen en general de los

derivados de bencenosulfonamida, tales como n-butil-bencenosulfonamida (BBSA), etil-toluenosulfonamida o N-ciclohexil-toluenosulfonamida; los ésteres de ácidos hidroxibenzoicos, tales como parahidroxibenzoato de 2-etilhexilo y parahidroxibenzoato de 2-decilhexilo; los ésteres o éteres del alcohol tetrahidrofurfurílico, tales como oligo(alcohol etilenoxtetrahidrofurfurílico); y los ésteres del ácido cítrico o del ácido hidroximalónico, tales como oligo(malonato de etileno). Un plastificante particularmente preferido es n-butil-bencenosulfonamida (BBSA). El o los plastificantes pueden introducirse en la poliamida durante la policondensación o posteriormente. La proporción de plastificante puede ir en general hasta el 30% en peso del polímero con funciones amida.

El polímero con funciones amida también puede ser un copolímero de bloques de poliamidas y bloques de poliésteres (PEBA) resultante de la copolicondensación de secuencias de poliamidas con extremos reactivos con secuencias de poliésteres con extremos reactivos, tales como, entre otras:

1) secuencias de poliamidas con extremos de cadena de diaminas con secuencias de polioxialquilenos con extremos de cadenas dicarboxílicos;

2) secuencias de poliamidas con extremos de cadenas dicarboxílicos con secuencias de polioxialquilenos con extremos de cadenas de diaminas obtenidos mediante cianoetilación e hidrogenación de secuencias de polioxialquienos alfa-omega-dihidroxiladas alifáticas denominadas poliéter-dioles;

3) secuencias de poliamidas con extremos de cadenas dicarboxílicos con poliéter-dioles, siendo los productos obtenidos, en este caso particular, poli(éter-éster-amidas).

Las secuencias de poliamidas con extremos de cadenas dicarboxílicos proceden, por ejemplo, de la condensación de precursores de poliamidas en presencia de un diácido carboxílico limitador de cadena.

Las secuencias de poliamidas con extremos de cadenas de diaminas proceden, por ejemplo, de la condensación de precursores de poliamidas en presencia de una diamina limitadora de cadena.

Los polímeros de bloques de poliamidas y bloques de poliésteres también pueden comprender motivos distribuidos de manera aleatoria. Estos polímeros pueden prepararse mediante la reacción simultánea de poliéter y de los precursores de los bloques de poliamidas. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar poliéter-diol, precursores de poliamida y un diácido limitador de cadena. Se obtiene un polímero que tiene esencialmente bloques de poliésteres, bloques de poliamidas de longitud muy variable, pero también los diferentes reactivos que han reaccionado de manera aleatoria que están distribuidos de manera aleatoria (estadística) a lo largo de la cadena polimérica.

También puede hacerse reaccionar poliéter-diamina, precursores de poliamida y un diácido limitador de cadena. Se obtiene un polímero que tiene esencialmente bloques de poliésteres, bloques de poliamidas de longitud muy variable, pero también los diferentes reactivos que han reaccionado de manera aleatoria que están distribuidos de manera aleatoria (estadística) a lo largo de la cadena polimérica.

La cantidad de bloques de poliéter en estos copolímeros de bloques de poliamidas y bloques de poliésteres representa en general del 10 al 70% en peso del copolímero.

Los bloques de poliéter-dioles o bien se usan tal cuales y se someten a copolicondensación con bloques de poliamidas con extremos carboxílicos, o bien se aminan para transformarse en poliéter-diaminas y se condensan con bloques de poliamidas con extremos carboxílicos. También pueden mezclarse con precursores de poliamida y un limitador de cadena de diácido para preparar los polímeros de bloques de poliamidas y bloques de poliésteres que tienen motivos distribuidos de manera estadística.

Entre los polímeros con funciones amida comerciales, pueden mencionarse, por ejemplo, los NYLON®, GRILAMID®, RILSAN® que son poliamidas alifáticas y los PEBAX®, VESTAMID® que son PEBA.

En cuanto a los poliuretanos, están constituidos por bloques de poliésteres flexibles que son restos de poliéter-dioles y por bloques rígidos (poliuretanos) que resultan de la reacción de al menos un diisocianato con al menos un diol corto. El diol corto alargador de cadena puede elegirse de los glicoles mencionados anteriormente en la descripción de los poli(éter-ésteres). Los bloques de poliuretanos y los bloques de poliésteres están unidos mediante enlaces resultantes de la reacción de las funciones isocianato con las funciones OH del poliéter-diol.

Pueden mencionarse incluso los poli(éster-uretanos), por ejemplo los que comprenden motivos de diisocianato, motivos derivados de poliésteres-dioles amorfos y motivos derivados de un diol corto alargador de cadena. Pueden contener plastificantes.

A modo de ejemplo de los poliuretanos termoplásticos comerciales, pueden mencionarse, por ejemplo, los ELASTOLLAN® de Elastogran Bayer.

En cuanto a los polímeros con funciones éter, pueden mencionarse los polioxialquilenos y concretamente polioximetileno (POM), los copolímeros de bloques de poli(óxido de propileno-óxido de etileno) y poli(óxido de fenileno) (PPO).

También pueden mencionarse los polialquilenglicoles que son poliéteres terminados por funciones hidroxilo, tales como polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol, politetrametilenglicol (PTMG) así como los poli(éter-ésteres) que son copolímeros de bloques de poliésteres y bloques de poliéteres. Están constituidos por bloques de poliéteres flexibles que son los restos de poliéter-dioles y por segmentos rígidos (bloques de poliésteres) que resultan de la reacción de al menos un diácido carboxílico con al menos un motivo de diol corto alargador de cadena. Los bloques de poliésteres y los bloques de poliéteres están unidos mediante enlaces éster resultantes de la reacción de las funciones ácido del ácido con las funciones OH del poliéter-diol. El diol corto alargador de cadena puede elegirse del grupo constituido por neopentilglicol, ciclohexanodimetanol y los glicoles alifáticos de fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ en la que n es un número entero que vale de 2 a 10. Ventajosamente, los diácidos son ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen de 8 a 14 átomos de carbono. Hasta el 50% en moles del ácido aromático dicarboxílico puede sustituirse por al menos otro ácido aromático dicarboxílico que tiene de 8 a 14 átomos de carbono, y/o hasta el 20% en moles puede sustituirse por un ácido alifático dicarboxílico que tiene de 2 a 12 átomos de carbono.

A modo de ejemplo de ácidos aromáticos dicarboxílicos pueden mencionarse ácido tereftálico, isoftálico, dibenzoico, naftaleno-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenilendicarboxílico, bis(p-carboxifenil)metano, ácido etilen-bis-p-benzoico, ácido 1,4-tetrametilen-bis(p-oxibenzoico), ácido etilen-bis-(para-oxibenzoico), ácido 1,3-trimetilen-bis-(p-oxibenzoico). A modo de ejemplo de glicoles pueden mencionarse etilenglicol, 1,3-trimetilenglicol, 1,4-tetrametilenglicol, 1,6-hexametilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,8-octametilenglicol, 1,10-decametilenglicol y 1,4-ciclohexano-dimetanol. Los copolímeros de bloques de poliésteres y bloques de poliéter son, por ejemplo, copolímeros que tienen motivos de poliéteres derivados de poliéter-dioles tales como PEG, PPG o PTMG, motivos de diácido carboxílico tales como ácido tereftálico y motivos de glicol (etanodiol) o 1,4-butanodiol. Las cadenas de los poliéteres y de los diácidos forman segmentos flexibles mientras que las cadenas del glicol o del butanodiol con los diácidos forman los segmentos rígidos del copoli(éter-éster). Tales copoli(éter-ésteres) se describen, por ejemplo, en las patentes EP 402 883 y EP 405 227. Estos poli(éter-ésteres) son elastómeros termoplásticos; pueden contener plastificantes.

Entre los polímeros con funciones éter comerciales, pueden mencionarse, por ejemplo, los ALCON®, HOSTAFORM que son POM, los ARNITEL®, HYTREL®, LOMOD® que son poli(éter-ésteres) de bloques así como los PEBAX®, VESTAMID® que son poli(éter-éster-amidas) de bloques.

En cuanto a los polímeros con funciones vinilo, se entienden los polímeros, homo y copolímeros, que se derivan concretamente de monómero(s) vinílico(s), tales como cloruro de vinilo. A modo de ejemplo de polímeros vinílicos, pueden mencionarse poli(cloruro de vinilo) (PVC), PVC clorado.

En cuanto a los polímeros con funciones de vinilo aromático, se entienden los polímeros, homo y copolímeros, que se derivan concretamente de monómero(s) aromático(s) con insaturación etilénica, tales como estireno, viniltolueno, alfa-metil-estireno, 4-metil-estireno, 3-metil-estireno, 4-metoxi-estireno, 2-hidroximetil-estireno, 4-etil-estireno, 4-etoxi-estireno, 3,4-dimetil-estireno, 2-cloro-estireno, 3-cloro-estireno, 4-cloro-3-metil-estireno, 3-terc-butil-estireno, 2,4-dicloro-estireno, 2,6-dicloro-estireno y 1-vinil-naftaleno. A modo de ejemplo de polímeros estirénicos pueden mencionarse poliestireno (PS), PS modificado mediante elastómeros, los copolímeros de estireno y de acrilonitrilo (SAN), SAN modificado mediante elastómeros en particular ABS que se obtiene, por ejemplo, mediante injerto ("graft polymerisation") de estireno y de acrilonitrilo en un tramo de polibutadieno o de copolímero de butadieno-acrilonitrilo, las mezclas de SAN y de ABS, poli(alfa-metil-estireno), cloropoliestireno.

Los elastómeros mencionados anteriormente pueden ser, por ejemplo, EPR (abreviatura habitual de "ethylene-propylene-rubber" o elastómero de etileno-propileno), EPDM (abreviatura habitual de "ethylene-propylene-diene-rubber" o elastómero de etileno-propileno-dieno), polibutadieno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno, poliisopreno, copolímero de isopreno-acrilonitrilo.

El PS choque puede obtenerse (i) o bien mediante mezclado de PS con elastómeros tales como polibutadieno, copolímeros de butadieno y de acrilonitrilo, poliisopreno o copolímeros de isopreno-acrilonitrilo, (ii) o bien más habitualmente mediante injerto del estireno ("graft polymerisation") en un tramo de polibutadieno o de copolímero de butadieno-acrilonitrilo.

Los polímeros estirénicos también comprenden los polímeros indicados anteriormente de los cuales una parte del o de los monómeros estirénicos se sustituye por monómeros insaturados que pueden copolimerizarse con monómeros estirénicos, y concretamente ésteres (met)acrílicos.

A modo de ejemplos de copolímeros de estireno, pueden mencionarse los copolímeros de estireno-cloroestireno, los copolímeros de estireno-propileno, los copolímeros de estireno-butadieno, los copolímeros de estireno-isopreno, los copolímeros de estireno-cloruro de vinilo, los copolímeros de estireno-acetato de vinilo, los copolímeros de estireno-acrilato de alquilo (acrilato de metilo, etilo, butilo, octilo, fenilo), los copolímeros de estireno-metacrilato de alquilo (metacrilato de metilo, etilo, butilo, octilo, fenilo), los copolímeros de estireno-cloroacrilato de metilo y los copolímeros de estireno-acrilonitrilo-(met)acrilato de alquilo. En estos copolímeros, el contenido en comonómero(s) va generalmente hasta el 20% en peso.

Entre los polímeros con funciones de vinilo aromático comerciales, pueden mencionarse, por ejemplo, los FINAPRENE® (SBS y SBR), KRALON®(ABS), KRATON® (SBS y SEBS), LACQRAN® (ABS), LACQRENE® (PS y

PS con modificador de impacto), LACQSAN® (SAN), DILARC® (SMA) (poli(estireno-co-anhídrido maleico) con bajo contenido en anhídrido maleico y poli(estireno-co-anhídrido maleico) con alto contenido en anhídrido maleico).

También pueden mencionarse las poliolefinas funcionalizadas que llevan al menos una función ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico.

- 5 Las poliolefinas funcionalizadas pueden ser polímeros poliolefinicos no funcionalizados con motivos reactivos (las funcionalidades); las poliolefinas no funcionalizadas son clásicamente homo o copolímeros de alfa-olefinas o de diolefinas, tales como ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 1-octeno, butadieno. A modo de ejemplo, pueden mencionarse:
- 10 - los homopolímeros y copolímeros de etileno, en particular LDPE, HDPE, LLDPE (para "linear low density polyethylene", es decir polietileno lineal de baja densidad), VLDPE (para "very low density polyethylene", es decir polietileno de muy baja densidad) y polietileno de metaloceno.
- los homopolímeros o copolímeros de propileno,
- los copolímeros de etileno/alfa-olefina tales como etileno/propileno, los EPR (abreviatura de "ethylene-propylene-rubber", es decir caucho de etileno-propileno) y etileno/propileno/dieno (EPDM),
- 15 - los copolímeros de bloques de estireno/etileno-buteno/estireno (SEBS), estireno/butadieno/estireno (SBS), estireno/isopreno/estireno (SIS), estireno/etileno-propileno/estireno (SEPS),
- los copolímeros de etileno con al menos un producto elegido de las sales o los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados tales como (met)acrilato de alquilo (por ejemplo, acrilato de metilo), o los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados tales como acetato de vinilo, pudiendo alcanzar la proporción de comonomero(s) el 40% en peso,
- 20 - las mezclas de al menos dos de las poliolefinas mencionadas anteriormente, por ejemplo un polipropileno mezclado con un copolímero EPR o EPDM; pudiendo este último eventualmente plastificarse o reticularse en el transcurso del mezclado.
- 25 Ventajosamente, las poliolefinas no funcionalizadas se eligen de los homopolímeros o copolímeros de propileno y cualquier homopolímero de etileno o copolímero de etileno y de un comonomero de tipo alfa-olefínico tal como propileno, buteno, hexeno, octeno o 4-metil-1-penteno. Pueden mencionarse, por ejemplo, los PP, los PE de alta densidad, PE de media densidad, PE lineal de baja densidad, PE de baja densidad, PE de muy baja densidad. El experto en la técnica sabe que estos polietilenos se producen según un procedimiento "por radicales", según una catálisis de tipo "Ziegler" o, más recientemente, según una catálisis denominada de "metaloceno".
- 30 Las poliolefinas no funcionalizadas también pueden elegirse de las poli(alfa-olefinas) amorfas (APAO). Preferiblemente, se usan las APAO derivadas de etileno, de propileno, de buteno o de hexeno. Se usan ventajosamente o bien copolímeros de etileno-propileno-buteno con alto contenido en buteno, o bien copolímeros de etileno-propileno-buteno con alto contenido en propileno o bien homo o copolímeros de buteno.
- 35 Los motivos reactivos o las funcionalidades son las funciones ácido o anhídrido. A modo de ejemplo, pueden mencionarse las poliolefinas anteriores injertadas, o co-terpolimerizadas, con ácidos carboxílicos o las sales o ésteres correspondientes tales como ácido (met)acrílico o incluso con anhídridos de ácidos carboxílicos tales como anhídrido maleico. Una poliolefina funcionalizada es, por ejemplo, una mezcla de PE/EPR, cuya proporción en peso puede variar en gran medida, por ejemplo entre 40/60 y 90/10, sometiéndose a injerto dicha mezcla con un anhídrido, concretamente anhídrido maleico, según una tasa de injerto, por ejemplo, del 0,01 al 5% en peso.
- 40 Las poliolefinas funcionalizadas pueden elegirse de los siguientes (co)polímeros, injertados con anhídrido maleico, en los que la tasa de injerto es, por ejemplo, del 0,01 al 5% en peso:
- del PE, del PP, de los copolímeros de etileno con propileno, buteno, hexeno u octeno que contienen, por ejemplo, del 35 al 80% en peso de etileno;
- 45 - los copolímeros de etileno/alfa-olefina tales como etileno/propileno, los EPR (abreviatura de "ethylene-propylene-rubber", caucho de etileno-propileno) y etileno/propileno/dieno (EPDM).
- los copolímeros de bloques de estireno/etileno-buteno/estireno (SEBS), estireno/butadieno/estireno (SBS), estireno/isopreno/estireno (SIS), estireno/etileno-propileno/estireno (SEPS).
- de los copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), que contienen hasta el 40% en peso de acetato de vinilo;
- 50 - de los copolímeros de etileno y (met)acrilato de alquilo, que contienen hasta el 40% en peso de (met)acrilato de alquilo;
- de los copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) y (met)acrilato de alquilo, que contienen hasta el 40% en

peso de comonomeros.

La poliolefina funcionalizada también puede ser un co o terpolímero de etileno y de al menos uno de los siguientes monómeros: (met)acrilato de alquilo o éster vinílico de ácido carboxílico saturado y anhídrido tal como anhídrido maleico o ácido (met)acrílico.

- 5 A modo de ejemplo de poliolefinas funcionalizadas de este último tipo, pueden mencionarse los siguientes copolímeros, en los que el etileno representa preferiblemente al menos el 60% en peso y en los que el monómero (la función) representa, por ejemplo, del 0,1 al 10% en peso del copolímero:

- los copolímeros de etileno/(met)acrilato de alquilo/ácido (met)acrílico o anhídrido maleico;

- los copolímeros de etileno/acetato de vinilo/anhídrido maleico;

- 10 - los copolímeros de etileno/acetato de vinilo o (met)acrilato de alquilo/ácido (met)acrílico o anhídrido maleico.

El término “(met)acrilato de alquilo” designa en lo anterior los metacrilatos y los acrilatos de alquilo C1 a C12, y puede elegirse de acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de metilo y metacrilato de etilo.

- 15 Los copolímeros olefínicos funcionalizados o no mencionados anteriormente pueden copolimerizarse de manera estadística o secuenciada y presentar una estructura lineal o ramificada.

El peso molecular, el índice MFI, la densidad de estas poliolefinas también pueden variar en gran medida, lo que apreciará el experto en la técnica. El MFI, abreviatura habitual de “Melt Flow Index”, es el índice de fluidez en estado fundido. Se mide según la norma ASTM 1238.

- 20 Ventajosamente, las poliolefinas funcionalizadas se eligen de cualquier polímero que comprende motivos alfa-olefínicos y motivos portadores de funciones reactivas polares tales como las funciones ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico. A modo de ejemplos de tales polímeros, pueden mencionarse los terpolímeros de etileno, de acrilato de alquilo y de anhídrido maleico como determinados LOTADER® comercializados por ARKEMA o poliolefinas injertadas con anhídrido maleico tales como determinados OREVAC® comercializados por ARKEMA así como terpolímeros de etileno, de acrilato de alquilo y de ácido (met)acrílico o de terpolímeros de etileno, de acetato de vinilo y de anhídrido maleico tales como determinados OREVAC® comercializados por ARKEMA.

También pueden mencionarse los fluoropolímeros correspondientes a los polímeros que tienen en su cadena al menos un monómero elegido de los compuestos que contienen un grupo vinilo que puede abrirse para polimerizarse y que contienen, directamente unido a este grupo vinilo, al menos un átomo de flúor, un grupo fluoroalquilo o un grupo fluoroalcoxilo.

- 30 A modo de ejemplo de monómeros, pueden mencionarse fluoruro de vinilo; fluoruro de vinilideno (VF2); trifluoroetileno (VF3); clorotrifluoroetileno (CTFE); 1,2-difluoroetileno; tetrafluoroetileno (TFE); hexafluoropropileno (HFP); perfluoro(alquil vinil éteres) tales como perfluoro(metil vinil éter) (PMVE), perfluoro(etil vinil éter) (PEVE) y perfluoro(propil vinil éter) (PPVE); perfluoro(1,3-dioxol); perfluoro(2,2-dimetil-1,3-dioxol) (PDD); el producto de fórmula $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ en la que X es SO_2F , CO_2H , CH_2OH , CH_2OCN o CH_2OPO_3H ; el producto de fórmula $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$; el producto de fórmula $F(CF_2)_nCH_2OCF=CF_2$ en la que n es 1, 2, 3, 4 ó 5; el producto de fórmula $R1CH_2OCF=CF_2$ en la que R1 es hidrógeno o $F(CF_2)_z$ y z vale 1, 2, 3 ó 4; el producto de fórmula $R3OCF=CH_2$ en la que R3 es $F(CF_2)_z$ y z es 1, 2, 3 ó 4; perfluorobutil-etileno (PFBE); 3,3,3-trifluoropropeno y 2-trifluorometil-3,3,3-trifluoro-1-propeno.

Entre los fluoropolímeros indicados anteriormente, se prefieren los homo y copolímeros de fluoruro de vinilideno.

- 40 A modo de ejemplos de polímeros que entran en las composiciones según la invención, se mencionarán muy particularmente los Lotader®, Lotryl®, E vatane®, E valloy®, O revac®, Pebax®, Rilsan®, comercializados por ARKEMA así como los Hytrell® comercializados por Du Pont, los Noryl® comercializados por GE Plastics pero también los compuestos cargados de madera y/o lignina a base de al menos uno de esos polímeros y/o de al menos una poliolefina en el sentido facilitado anteriormente.

- 45 Los nanotubos de carbono puestos en práctica pueden ser de cualquier tipo: NTC, MWNT, SWNT, funcionalizados o no.

Preferiblemente, los nanotubos de carbono tienen un factor de forma (L/D) superior o igual a 5 y preferiblemente superior o igual a 50 y ventajosamente superior o igual a 100.

- 50 Ventajosamente, los nanotubos de carbono tienen un diámetro comprendido entre 0,4 y 50 nm y una longitud comprendida 100 y 100.000 veces su diámetro.

Según un modo de realización preferido de la invención, los nanotubos de carbono están en forma de múltiples paredes (MWT), estando su diámetro comprendido entre 5 y 30 nm y siendo su longitud superior o igual a 0,3 μm .

La cantidad de nanotubos de carbono representa de manera ventajosa de 0,1 a 30 partes en peso, y ventajosamente de 0,5 a 20 partes en peso del peso total del material polimérico.

En cuanto al dibloque B-C, C puede obtenerse mediante la polimerización de al menos un monómero elegido del grupo que contiene estireno y metacrilatos de cadena corta tales como metacrilato de metilo; C está preferiblemente constituido por monómeros de metacrilato de metilo o contiene al menos el 50% en peso de metacrilato de metilo, preferiblemente al menos el 75% en peso de metacrilato de metilo. Los otros monómeros que constituyen el bloque C pueden ser monómeros acrílicos o no, ser reactivos o no. Por monómero reactivo se entiende: un grupo químico que puede reaccionar con al menos una de las funciones del o de los polímeros o con los grupos químicos del agente endurecedor, en el caso en el que el o los polímeros son de tipo termoendurecible y contienen un agente endurecedor. A modo de ejemplos no limitativos de funciones reactivas pueden mencionarse: las funciones oxirano, las funciones amina, las funciones anhídrido, las funciones ácido carboxílico. El monómero reactivo puede ser ácido (met)acrílico o cualquier otro monómero hidrolizable que conduce a esos ácidos. Entre los otros monómeros que pueden constituir el bloque C, pueden mencionarse a modo de ejemplo no limitativo (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de terc-butilo. Ventajosamente, C está constituido por PMMA sindiotáctico en al menos el 60%.

Ventajosamente la Tg de B es inferior a 0°C y preferiblemente inferior a -20°C.

El monómero usado para sintetizar el bloque B elastomérico puede ser un dieno elegido de butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-fenil-1,3-butadieno. B se elige ventajosamente de los polidienos, concretamente polibutadieno, poliisopreno y sus copolímeros estadísticos, o incluso de los polidienos parcial o totalmente hidrogenados. Entre los polibutadienos se usan ventajosamente aquéllos cuya Tg es la más baja, por ejemplo poli(1,4-butadieno) de Tg (aproximadamente -90°C) inferior a la del poli(1,2-butadieno) (aproximadamente 0°C). Los bloques B también pueden hidrogenarse. Esta hidrogenación se realiza según las técnicas habituales.

El monómero usado para sintetizar el bloque B elastomérico también puede ser un (met)acrilato de alquilo, se obtienen las siguientes Tg entre paréntesis siguiendo al nombre del acrilato: acrilato de etilo (-24°C), acrilato de butilo, (-54°C), acrilato de 2-etilhexilo (-85°C), acrilato de hidroxietilo (-15°C) y metacrilato de 2-etilhexilo (-10°C). Se usa ventajosamente acrilato de butilo. Los acrilatos son diferentes de los del bloque C para respetar la condición de que B y C no sean miscibles.

Preferiblemente, los bloques B están constituidos en su mayoría por poli(1,4-butadieno).

El dibloque B-C tiene un peso molecular promedio en número que puede estar comprendido entre 10.000 g/mol y 500.000 g/mol, preferiblemente comprendido entre 20.000 y 200.000 g/mol. El dibloque B-C está ventajosamente constituido por una fracción en peso de C comprendida entre el 5 y el 95% y preferiblemente entre el 15 y el 85%.

En cuanto al tribloque C-B-C, C está constituido en general por los mismos monómeros y eventualmente comonómeros que el bloque C del dibloque B-C. Los dos bloques C del tribloque C-B-C pueden ser idénticos o diferentes. También pueden ser diferentes por su peso molecular pero estar constituidos por los mismos monómeros. Los bloques C del tribloque C-B-C pueden ser idénticos o diferentes del bloque C del dibloque B-C. El bloque B está constituido por los mismos monómeros y eventualmente comonómeros que el bloque B del dibloque B-C. Los bloques B del tribloque C-B-C y del dibloque B-C pueden ser idénticos o diferentes.

El tribloque C-B-C tiene en general un peso molecular promedio en número que puede estar comprendido entre 10.000 g/mol y 500.000 g/mol, preferiblemente comprendido entre 20.000 y 200.000 g/mol. Ventajosamente, el tribloque C-B-C tiene las siguientes composiciones en C y B expresadas en fracción en peso, siendo el total del 100%:

C: entre el 10 y el 80% y preferiblemente entre el 15 y el 70%.

B: entre el 90 y el 20% y preferiblemente entre el 85 y el 30%.

En cuanto al tribloque A-B-C, C está constituido por los mismos monómeros y eventualmente comonómeros que el bloque C del dibloque B-C. El bloque C del tribloque A-B-C, cada bloque C del tribloque C-B-C y el bloque C del dibloque B-C pueden ser idénticos o diferentes. El bloque B está constituido por los mismos monómeros y eventualmente comonómeros que el bloque B del dibloque B-C. Los bloques B del tribloque A-B-C, del tribloque C-B-C y del dibloque B-C pueden ser idénticos o diferentes.

La Tg o la Tf de A es ventajosamente superior a 23°C y preferiblemente superior a 50°C. A modo de ejemplo de bloques A, pueden mencionarse los que se derivan de compuestos de vinilo aromáticos tales como estireno, α -metil-estireno, viniltolueno, y los que se derivan de ésteres alquílicos de los ácidos acrílico y/o metacrílico que tienen de 1 a 18 átomos de carbono en la cadena de alquilo. En este último caso, los acrilatos son diferentes de los del bloque C para respetar la condición de que A y C no son miscibles.

El tribloque A-B-C tiene un peso molecular promedio en número que puede estar comprendido en general entre 10.000 g/mol y 500.000 g/mol, preferiblemente comprendido entre 20.000 y 200.000 g/mol. El tribloque A-B-C tiene ventajosamente la siguiente composición expresada en fracción en peso, siendo el total del 100%:

C: entre el 10 y el 80% y preferiblemente entre el 15 y el 70%.

B: entre el 2 y el 80% y preferiblemente entre el 5 y el 70%.

A: entre el 10 y el 88% y preferiblemente entre el 15 y el 85%.

5 Los bloques A pueden fabricarse mediante cualquier medio de polimerización y en particular mediante polimerización por radicales controlada. Se conoce la polimerización por radicales controlada. Las polimerizaciones por radicales clásicas no permiten acceder a polímeros y copolímeros con arquitectura controlada debido concretamente al poco tiempo de vida de los radicales, a su reactividad elevada y a la falta de estereoquímica de las especies intermedias. Se entiende por polimerización por radicales controlada una polimerización por radicales convencional en la que se realiza un control de al menos una de las etapas elegidas de la iniciación, la propagación, 10 la terminación y la transferencia. A modo de ejemplo de control puede mencionarse la desactivación reversible de los macrorradicales en crecimiento. Esta desactivación reversible puede provocarse mediante la adición de nitroxidos al medio de reacción. Un radical persistente es, por ejemplo, el TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxilo) que capta los macrorradicales y conduce generalmente a homopolímeros de polimolecularidades muy estrechas, confiriendo así un carácter vivo a la polimerización por radicales. También pueden mencionarse las 15 moléculas beta-fosforiladas y que presentan un hidrógeno en alfa de la función nitroxido.

Los copolímeros de bloques B-C, A-B-C y C-B-C usados como dispersantes en los materiales poliméricos de la presente invención pueden fabricarse mediante polimerización aniónica, por ejemplo, según los procedimientos descritos en las solicitudes de patente EP 524.054 y EP 749.987 o mediante polimerización por radicales y concretamente mediante polimerización por radicales controlada.

20 Ventajosamente, la proporción de dispersante es de 1 a 35 partes en peso para, respectivamente, de 99 a 65 partes en peso de polímero(s).

Preferiblemente, la proporción de dispersante es de 8 a 32 partes en peso para, respectivamente, de 92 a 68 partes en peso de polímero(s).

25 Según una forma particular de la invención, el dispersante comprende además de uno de los copolímeros de bloques C-B-C, A-B-C, al menos un polímero elegido de los de núcleo - cubierta (E), los elastómeros funcionalizados, los copolímeros de bloques A-B y/o los cauchos reactivos ATBN y CTBN.

30 En cuanto al dibloque A-B, los bloques A y B son incompatibles y están constituidos por los mismos monómeros y eventualmente comonómeros que los bloques A y los bloques B del tribloque A-B-C. Los bloques A y B pueden ser idénticos o diferentes de los otros bloques A y B presentes en los otros copolímeros de bloques del modificador de impacto en el material termoestable.

El dibloque A-B tiene en general un peso molecular promedio en número que puede estar comprendido entre 10.000 g/mol y 500.000 g/mol, preferiblemente comprendido entre 20.000 y 200.000 g/mol. El dibloque A-B está ventajosamente constituido por una fracción en peso de B comprendida entre el 5 y el 95% y preferiblemente entre el 15 y el 85%.

35 En cuanto al copolímero de núcleo - cubierta (E) se presenta en forma de partículas finas que tienen un núcleo de elastómero y al menos una cubierta termoplástica, el tamaño de las partículas es en general inferior al μm y ventajosamente está comprendido entre 50 y 500 nm. A modo de ejemplo de núcleo pueden mencionarse los homopolímeros de isopreno o de butadieno, los copolímeros de isopreno con como máximo el 30% en moles de un monómero vinílico y los copolímeros de butadieno con como máximo el 30% en moles de un monómero vinílico. El 40 monómero vinílico puede ser estireno, un alquilestireno, acrilonitrilo o un (met)acrilato de alquilo. Otra familia de núcleo está constituida por los homopolímeros de un (met)acrilato de alquilo y los copolímeros de un (met)acrilato de alquilo con como máximo el 30% en moles de un monómero vinílico. El (met)acrilato de alquilo es ventajosamente acrilato de butilo. El monómero vinílico puede ser estireno, un alquilestireno, acrilonitrilo, butadieno o isopreno. El núcleo del copolímero (A) puede estar reticulado total o parcialmente. Es suficiente con añadir monómeros al menos 45 difuncionales a lo largo de la preparación del núcleo, estos monómeros pueden elegirse de los ésteres poli(met)acrílicos de polioles tales como di(met)acrilato de butileno y trimetacrilato de trimetilol-propano. Otros monómeros difuncionales son, por ejemplo, divinilbenceno, trivinilbenceno, acrilato de vinilo y metacrilato de vinilo. También puede reticularse el núcleo introduciendo en el mismo, mediante injerto o como comonómero durante la polimerización, monómeros funcionales insaturados tales como anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, 50 ácidos carboxílicos insaturados y epóxidos insaturados. Pueden mencionarse a modo de ejemplo anhídrido maleico, ácido (met)acrílico y metacrilato de glicidilo.

La cubierta o las cubiertas son homopolímeros de estireno, de un alquilestireno o de metacrilato de metilo o copolímeros que comprenden al menos el 70% en moles de uno de esos monómeros anteriores y al menos un comonómero elegido de los otros monómeros anteriores, acetato de vinilo y acrilonitrilo. La cubierta puede 55 funcionalizarse introduciendo en la misma, mediante injerto o como comonómero durante la polimerización, monómeros funcionales insaturados tales como anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados y epóxidos insaturados. Puede mencionarse a modo de ejemplo anhídrido maleico, ácido (met)acrílico y

metacrilato de glicidilo. A modo de ejemplo pueden mencionarse copolímeros de núcleo - cubierta (E) que tienen una cubierta de poliestireno y copolímeros de núcleo - cubierta (E) que tienen una cubierta de PM-MA. También existen copolímeros de núcleo-cubierta (E) que tienen dos cubiertas, una de poliestireno y otra en el exterior de PMMA. Se describen ejemplos de copolímero (E) así como su procedimiento de preparación en las siguientes patentes: US 4 180 494, US 3 808 180, US 4096 202, US 4 260 693, US 3 287 443, US 3 657 391, US 4 299 928, US 3 985 704.

Ventajosamente el núcleo representa, en peso, del 70 al 90% de (A) y la cubierta del 30 al 10%.

A modo de ejemplo de copolímero (E) puede mencionarse el que está constituido (i) por de 75 a 80 partes de un núcleo que comprende en moles al menos el 93% de butadieno, el 5% de estireno y del 0,5 al 1% de divinilbenceno y (ii) por de 25 a 20 partes de dos cubiertas esencialmente de igual peso, una interior de poliestireno y otra exterior de PMMA.

Según una segunda forma particular de la invención, el dispersante comprende al menos un copolímero de bloques A-B-C y al menos un copolímero de bloques A-B. El modificador de impacto comprende ventajosamente entre el 5 y el 80% de dibloque A-B para respectivamente del 95 al 20% de tribloque A-B-C.

Además, la ventaja de estas composiciones es que no es necesario purificar el A-B-C después de su síntesis. En efecto, los A-B-C se preparan en general a partir de los A-B y la reacción conduce con frecuencia a una mezcla de A-B y A-B-C que se separa a continuación para disponer de S-B-M.

Según una tercera forma particular de la invención, el dispersante comprende al menos un copolímero de bloques A-B-C y al menos un polímero de núcleo-cubierta (E). La proporción de núcleo/cubierta con respecto a A-B-C puede estar comprendida entre 5 a 1 y 1 a 4, y preferiblemente entre 3 a 1 y 1 a 2.

Según una cuarta forma particular de la invención, el dispersante comprende al menos un copolímero de bloques A-B-C y al menos un caucho reactivo ATBN o CTBN. La proporción de caucho reactivo con respecto a A-B-C puede estar comprendida entre 5 a 1 y 1 a 4, y preferiblemente entre 3 a 1 y 1 a 2. ATBN, CTBN, son abreviaturas respectivas de:

CTBN: "Carboxyl terminated random copolymer of butadiene and acrylonitrile", copolímero al azar de butadieno y acrilonitrilo terminado en carboxilo.

ATBN: "Amino terminated random copolymer of butadiene and acrylonitrile", copolímero al azar de butadieno y acrilonitrilo terminado en amino.

Estos productos son oligómeros a base de butadieno y de acrilonitrilo terminados o bien en funciones carboxilo o bien en funciones amina. El butadieno tiene una Tg muy baja, lo que es favorable para obtener un buen refuerzo frente a los impactos.

Según una forma ventajosa, una parte del A-B-C puede sustituirse por un dibloque A-B. Esta parte puede ser de hasta el 70% en peso del A-B-C.

No se sale del contexto de la invención si se sustituye la totalidad o parte del tribloque A-B-C por un pentabloque C-A-B-A-C o C-B-A-B-C. Pueden prepararse mediante polimerización aniónica como los di o tribloques mencionados anteriormente pero usando un iniciador difuncional. El peso molecular promedio en número de esos pentabloques está en los mismos intervalos que el de los tribloques A-B-C. La proporción de los dos bloques C juntos, de los dos bloques B o A juntos está en los mismos intervalos que las proporciones de A, B y C en el tribloque A-B-C.

Dispersantes particularmente preferidos por el solicitante

ABC1: se trata de un copolímero tribloque A-B-C en el que A es poliestireno, B es polibutadieno y C PMMA que contiene el 22% en fracción en peso de poliestireno, el 9% en fracción en peso de polibutadieno y el 69% en peso de poli(metacrilato de metilo), obtenido mediante polimerización aniónica sucesivamente de un bloque de poliestireno con un peso molecular promedio en número de 27000 g/mol, de un bloque de polibutadieno con un peso de 11.000 g/mol y de un bloque de poli(metacrilato de metilo) con un peso molecular promedio en número de 84000 g/mol. Este producto se preparó siguiendo el modo operativo descrito en el documento EP 524.054 y en el documento EP 749.987. Este producto presenta tres transiciones vítreas, una de -90°C, otra de 95°C y la tercera de 130°C.

ABC2: se trata de un copolímero tribloque A-B-C en el que A es poliestireno, B es polibutadieno y C PMMA que contiene el 12% en fracción en peso de poliestireno, el 18% en fracción en peso de polibutadieno y el 70% en peso de poli(metacrilato de metilo), obtenido mediante polimerización aniónica sucesivamente de un bloque de poliestireno con un peso molecular promedio en número de 14000 g/mol, de un bloque de polibutadieno con un peso de 22.000 g/mol y de un bloque de poli(metacrilato de metilo) con un peso molecular promedio en número de 85.000 g/mol. Este producto se preparó siguiendo el modo operativo descrito en el documento EP 524.054 y en el documento EP 749.987. Este producto presenta tres transiciones vítreas, una de -90°C, otra de 95°C y la tercera de 130°C.

5 ABC3: se trata de un copolímero tribloque A-B-C en el que A es poliestireno, B es polibutadieno y C PMMA que contiene el 24% en fracción en peso de poliestireno, el 26% en fracción en peso de polibutadieno y el 50% en peso de poli(metacrilato de metilo), obtenido mediante polimerización aniónica sucesivamente de un bloque de poliestireno con un peso molecular promedio en número de 21000 g/mol, de un bloque de polibutadieno con un peso de 22.000 g/mol y de un bloque de poli(metacrilato de metilo) con un peso molecular promedio en número de 43.000 g/mol. Este producto se preparó siguiendo el modo operativo descrito en el documento EP 524.054 y en el documento EP 749.987. Este producto presenta tres transiciones vítreas, una de -90°C, otra de 95°C y la tercera de 130°C.

10 ABC4: se trata de un copolímero tribloque A-B-C en el que los bloques A y C son idénticos y son PMMA y el bloque B es un homopolímero de acrilato de butilo. Este copolímero se obtiene mediante polimerización por radicales controlada. El peso molecular promedio en número del acrilato de butilo es de 22.000 g/mol y el peso molecular promedio en peso del copolímero total es de 140.000 g/mol.

15 ABC5: se trata de un copolímero tribloque A-B-C en el que los bloques A y C son idénticos y son copolímeros de metacrilato de metilo (MMA) y de dimetilacrilamida (DMA) y el bloque B es un homopolímero del acrilato de butilo.

A modo de ejemplos,

- para los materiales poliméricos a base de PA, PPE/PA, PS, ABS, PMMA, PC, el solicitante prefiere particularmente los dispersantes de tipo ABC1 a ABC3,
- para los materiales poliméricos a base de resina epoxídica, el solicitante prefiere particularmente los dispersantes de tipo ABC1 a ABC5,
- 20 • para los materiales poliméricos a base de PVDF, el solicitante prefiere particularmente los dispersantes de tipo ABC1 a ABC3 o ABC4.

La presente invención también se refiere al procedimiento de preparación de los materiales poliméricos que comprenden los NTC y el/los dispersante(s) descrito(s) anteriormente.

25 El procedimiento de mezclado puede usar diferentes tecnologías tales como las usadas para los cauchos, los polímeros, los líquidos, según la naturaleza de los polímeros presentes en la mezcla final. Pueden mencionarse las mezcladoras internas, las prensas extrusoras de un solo o de doble husillo, los instrumentos de Buss, las mezcladoras de tipo Ultraturax, las mezcladoras de ultrasonidos o cualquier tipo de herramienta de mezclado conocida por el experto en la técnica.

30 Las composiciones descritas anteriormente pueden obtenerse directamente mediante mezclado del o de los materiales poliméricos, del o de los dispersantes y de los NTC o mediante dilución usando una mezcla madre o "master batch" tal como se describe en los documentos WO 91/03057 o US 5.646.990, EP 692.136 o US 5.591.382 US 5.643.502 o US 5.651.922, US 6.221.283.

35 Las mezclas madre pueden estar constituidas por NTC y por dispersante(s) o incluso contener una determinada cantidad de material polimérico; no siendo la resina de dilución obligatoriamente la misma que la que entra en la composición de la mezcla madre.

Para los materiales poliméricos termoendurecibles, según la cantidad de dispersante puesta en práctica, pueden retomarse las condiciones operativas descritas en el documento WO 91/01 92415 añadiendo sencillamente los NTC a la mezcla de reacción:

40 Los materiales termoendurecibles según la invención con bajo porcentaje en dispersante(s) (≤ 10 partes en peso) pueden prepararse con ayuda de un reactor con agitación convencional. El polímero termoendurecible se introduce en el reactor y se lleva algunos minutos a una temperatura suficiente para ser fluido. A continuación, se añade el dispersante que comprende el/los copolímero(s) de bloques y se amasa a una temperatura suficiente para ser fluido hasta su completa disolución. El tiempo de amasado depende de la naturaleza del copolímero añadido. Entonces se añade el agente endurecedor y se mezcla durante otros 5 minutos a una temperatura suficiente para ser fluido para obtener una mezcla homogénea. La reacción de resina epoxídica-agente endurecedor comienza durante este mezclado y por tanto debe fijarse lo más corta posible. A continuación, se cuecen estas mezclas y se cuecen en un molde.

50 Para los materiales termoendurecibles con una tasa de dispersante superior a 10 partes en peso, se realiza una premezcla de la resina termoendurecible y del dispersante que contiene aproximadamente el 10% en peso de modificador de impacto según el siguiente método: tras haber llevado el polímero termoendurecible a una temperatura suficiente para ser fluido durante algunos minutos, se añade el dispersante y se mezcla a una temperatura suficiente para ser fluido hasta su completa disolución. Entonces, se mezcla la masa de dispersante restante para alcanzar la tasa deseada con esta premezcla con ayuda, por ejemplo, de una calandria o de una mezcladora de doble husillo a una temperatura suficiente para ser fluido durante una hora. Entonces se enfría el sistema de resina termoendurecible/dispersante de impacto obtenido y se criotritura y se añade el agente

55

endurecedor. Se prensa la mezcla final en un molde a la temperatura de cocción deseada.

- 5 Los materiales poliméricos según la invención pueden sustituir ventajosamente a los materiales poliméricos que contienen NTC del estado de la técnica y usarse en numerosos campos, concretamente en electrónica (según la temperatura y su estructura, pueden ser conductores, semiconductores o aislantes), en mecánica, por ejemplo para el refuerzo de materiales compuestos (los NTC son cien veces más resistentes y seis veces más ligeros que el acero) y electromecánica (pueden alargarse o contraerse mediante inyección de carga). Pueden mencionarse, por ejemplo, los materiales destinados por ejemplo al embalaje de componentes electrónicos, a la fabricación de conductos de combustible ("fuel line"), de revestimientos o recubrimientos antiestáticos, en termistores, electrodos para supercondensadores.

10 Ejemplos

Los siguientes productos se pusieron en práctica:

Polímero epoxídico: se trata de un éter diglicídico de bisfenol A (DGEBA) con un peso molecular de 383 g/mol con un número medio de grupos hidroxilo con respecto a un grupo epoxi de $n = 0,075$, comercializado por la empresa Ciba Geigy con la referencia comercial LY556.

- 15 Agente endurecedor: se trata de un agente endurecedor de amina que es una diamina aromática, 4,4'-metilen-bis-(3-cloro-2,6-dietilanilina) comercializada por la empresa Lonza con la referencia comercial LONZACURE M-CDEA. Este producto se caracteriza por un punto de fusión comprendido entre 87°C y 90°C y un peso molecular de 380 g/mol.

Dispersante de las partículas

Se trata de un copolímero tribloque A-B-C de tipo ABC3.

20 Partículas de carbono

Se usan nanotubos de carbono obtenidos según el procedimiento descrito en el documento WO 03/002456 A2. Estos nanotubos tienen un diámetro comprendido entre 10 y 30 nm y una longitud $> 0,4 \mu\text{m}$. Son de tipo de múltiples paredes (MWT) no purificados y no funcionalizados y se presentan en su totalidad o en más del 98% en forma diferenciada, es decir, no agregada.

25 Preparación de las mezclas:

Se calientan 2 g de DGEBA a 135°C, tras licuefacción, se añaden 440 mg de tribloque ABC3, se deja con agitación a 135°C durante 3 h. Después, se añaden 44 mg de NTC, se mantiene la agitación a la temperatura durante 12 h. A continuación se añaden 2 g del agente endurecedor MCDEA, se agita durante 5 min. a 135°C. A continuación, se cuele la mezcla en un molde y se cuece durante 5 horas a 135°C.

REIVINDICACIONES

1. Material polimérico que comprende:
 - de 99 a 20 partes en peso de polímero(s),
 - de 0,1 a 80 partes en peso de nanotubos de carbono,
- 5 • de 0,05 a 80 partes en peso de al menos un dispersante elegido de los copolímeros de bloques A-B-C, B-C y/o C-B-C en los que:
 - cada bloque está unido al otro por medio de un enlace covalente o de una molécula intermedia unida a uno de los bloques mediante un enlace covalente y al otro bloque mediante otro enlace covalente,
 - C presenta una interacción de tipo químico y/o físico con el material polimérico y preferiblemente es miscible con dicho material,
 - B no es miscible con el material polimérico y con el bloque C y su temperatura de transición vítrea T_g es inferior a la temperatura de uso del material polimérico,
 - A no es miscible con el material polimérico, el bloque B y el bloque C y su T_g o su temperatura de fusión T_f es superior a la T_g de B.
- 10
- 15 2. Material según la reivindicación 1, en el que los bloques C de los copolímeros de bloques están constituidos por PMMA sindiotáctico en al menos el 60%.
3. Material según la reivindicación 1 ó 2, en el que los bloques C de los copolímeros de bloques comprenden monómeros reactivos, ventajosamente (met)acrilato de glicidilo y/o (met)acrilato de terc-butilo.
- 20 4. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la T_g de los bloques B de los copolímeros de bloques es inferior a 0°C , preferiblemente inferior a -20°C .
5. Material según la reivindicación 4, en el que los bloques B de los copolímeros de bloques están constituidos en su mayoría por poli(1,4-butadieno).
6. Material según la reivindicación 5, en el que los dienos del bloque B están hidrogenados.
7. Material según la reivindicación 4, en el que el bloque B está constituido por poli(acrilato de butilo).
- 25 8. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la T_g o la T_f de los bloques A es superior a 23°C , preferiblemente superior a 50°C .
9. Material según la reivindicación 8, en el que A es poliestireno.
10. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el peso molecular promedio en número de los dispersantes puede estar comprendido entre 10.000 g/mol y 500.000 g/mol, y preferiblemente entre 20.000 g/mol y 200.000 g/mol.
- 30 11. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción de dispersante(s) es del 1 al 35% para respectivamente del 99 al 65% de polímero(s).
12. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción de NTC representa de 0,1 a 30 partes en peso, y ventajosamente de 0,5 a 20 partes en peso del peso total del material polimérico.
- 35 13. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los NTC tienen un diámetro comprendido entre 0,4 y 50 nm y una longitud comprendida entre 100 y 100.000 veces su diámetro, preferiblemente están en forma de múltiples paredes (MWT), estando su diámetro comprendido entre 5 y 30 nm y siendo su longitud superior o igual a $0,3\ \mu\text{m}$.
14. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el o los dispersantes comprenden al menos uno de los copolímeros de bloques C-B-C, A-B-C y al menos un polímero elegido de los de núcleo - cubierta (E), los elastómeros funcionalizados, los copolímeros de bloques A-B, teniendo los bloques A preferiblemente un peso molecular promedio en número que puede estar comprendido entre 10.000 g/mol y 500.000 g/mol, y los cauchos reactivos ATBN o CTBN.
- 40 15. Material según la reivindicaciones 14, en el que el dispersante comprende al menos un copolímero de bloques A-B-C y al menos un copolímero de bloques A-B y/o al menos un polímero de núcleo-cubierta (E) y/o al menos un caucho reactivo ATBN o CTBN y eventualmente un copolímero de bloques A-B.
- 45 16. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la totalidad o parte del tribloque A-B-

C se sustituye por un pentabloque C-A-B-A-C y/o C-B-A-B-C.

- 5 17. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el o los polímeros son termoplásticos o termoendurecibles, rígidos o elastoméricos, amorfos, cristalinos y/o semicristalinos, homopolímeros, copolímeros, solos o en mezcla, eventualmente con uno o varios aditivos, adyuvantes y/o cargas, tales como estabilizantes, plastificantes, catalizadores de polimerización, colorantes, pigmentos, lubricantes, compuestos ignífugos, refuerzos y/o cargas, disolventes de polimerización, y preferiblemente contienen funciones de tipo epóxido y/o glicidilo, éter, de tipo ácido mono, di o policarboxílico, insaturado o no, aromático o no, o derivado funcional de ácido tal como anhídrido, éster, amida y/o imida, de tipo vinilo, vinilo aromático.
- 10 18. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el o los polímeros se eligen de PA, PPE/PA, PS, ABS, PMMA, PC, polímeros a base de epoxi y/o polímeros a base de PVDF.
- 15 19. Procedimiento de preparación de un material polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, o bien directamente mediante mezclado del o de los materiales poliméricos, del o de los dispersantes y de los NTC o bien mediante dilución mediante el uso de una mezcla madre, pudiendo estar la mezcla madre constituida por NTC y por dispersante(s) o incluso contener una determinada cantidad de material(es) polimérico(s); no siendo el o los polímeros de dilución obligatoriamente los mismos que los que entran en la composición de la mezcla madre.
20. Uso del material polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, para el embalaje de componentes electrónicos, la fabricación de conductos de combustible ("fuel line"), de revestimientos o recubrimientos antiestáticos, en termistores, electrodos para supercondensadores.