

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 928**

51 Int. Cl.:
B82Y 10/00 (2011.01)
H01B 1/24 (2006.01)
H01B 3/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09172983 .0**
96 Fecha de presentación: **10.03.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **2144254**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.01.2010**

54 Título: **Poliiolefinas conductoras con buenas propiedades mecánicas**

30 Prioridad:
18.03.2002 EP 02076054

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.04.2012

73 Titular/es:
**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
ZONE INDUSTRIELLE C
7181 SENEFFE (FELUY), BE**

72 Inventor/es:
**Dupire, Marc;
Nagy B., Janos;
Michel, Jacques y
Pirlot, Christophe**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 378 928 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

Poliolefinas conductoras con buenas propiedades mecánicas

La presente invención se refiere a polímeros reforzados y conductores que incorporan nanotubos, su procedimiento de preparación y sus usos.

5 Se conoce desde hace muchos años que la combinación de fibras, tal como fibras de carbono, con polímeros, puede mejorar de manera significativa las propiedades mecánicas de las combinaciones (véase *Polymer Composites*, abril de 1987, vol. 8, n.º 2, 74–81; *J. Composite Materials*, vol. 3, octubre de 1969, 732–734; y *Polymer Engineering and Science*, enero de 1971, vol. 11, n.º 1, 51–56). El documento GB 1179569A da a conocer un procedimiento de refuerzo de polímeros mediante la incorporación de fibras largas de material, tal como metal, vidrio o amianto. La
10 ventaja de las fibras de carbono es que éstas son muy ligeras, pero a pesar de esto muestran una resistencia mecánica relativamente grande. En particular, éstas muestran una rigidez muy alta.

Se conoce también desde hace muchos años la dispersión negro de carbono en matrices de polímero con el fin de aumentar su conductividad eléctrica. La cantidad de carga de negro de carbono necesaria para alcanzar el efecto deseado es, no obstante, muy alta, del orden de un 10 a un 25 % en peso, reduciendo de este modo las
15 propiedades mecánicas y de procesamiento del material compuesto.

Más recientemente, desde el descubrimiento de Buckminsterfullereno (C_{60}), se ha descubierto que existen tubos de carbono (denominados a menudo nanotubos de carbono debido a sus dimensiones diminutas) que tienen una estructura en relación con la estructura de C_{60} , que tienen el potencial de usarse de formas similares a las fibras de carbono. En particular, la estructura de los nanotubos de carbono hace su razón de aspecto (longitud/ diámetro, L/D)
20 comparable a la de las fibras largas. Habitualmente, la razón de aspecto de los nanotubos de carbono puede ser tan alta como 500 o más grande. Por lo tanto, la razón de aspecto de los nanotubos de carbono es generalmente mucho mayor que la de las fibras cortas convencionales, tal como fibras de vidrio cortas y fibras de carbono cortas. Además, los tubos pueden, potencialmente, ser más ligeros que las fibras de carbono convencionales, a la vez que son más resistentes y más rígidos que las mejores fibras de carbono convencionales (véase P. Calvert "Potential application of nanotubes" en *Carbon Nanotubes*, editor T. W. Ebbeson, 297, CRC, Boca Ratón, Florida, 1997).
25

Dependiendo de su diámetro, helicidad, y número de capas (pared simple frente a pared múltiple), los nanotubos de carbono tienen unas propiedades electrónicas entre las de los conductores y los semiconductores. Éstos pueden, por lo tanto, añadirse a un polímero eléctricamente aislante para aumentar su conductividad. El documento WO 97/15934 da a conocer una composición de polímero eléctricamente conductora que contiene nanotubos de carbono. Además, los nanotubos de carbono tienen una gran resistencia mecánica, citándose que tienen unos valores de módulo de flexión de 1.000 a 5.000 GPa. Además, éstos se han mencionado en conexión con los nuevos micromecanismos de fractura, sumamente eficientes, que evitarían una fractura frágil pura con una baja deformación concomitante. Por lo tanto, los nanotubos de carbono se han previsto para su uso en muchas aplicaciones en los últimos años (véase P. Calvert "Potential application of nanotubes" en *Carbon Nanotubes*, editor T. W. Ebbeson, 297, CRC, Boca Ratón, Florida, 1997; T. W. Ebbeson, "Carbon Nanotubes", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 24, 235, 1994; Robert F. Service, "Super strong nanotubes show they are smart too", *Science*, 281, 940, 1998; y B. I. Yakobson y R. E. Smalley, "Une technologie pour le troisième millénaire: les nanotubes", *La Recherche*, 307, 50, 1998). El documento EP 1052654 da a conocer un cable con un blindaje semiconductor que comprende nanotubos de carbono y homo- o copolímeros de polipropileno.
30

No obstante, en el pasado, cuando se producen materiales compuestos de poliolefina mediante la incorporación de nanotubos de carbono, el enmarañado de los nanotubos y la consiguiente aleatorización de las orientaciones de los nanotubos ha dado lugar a problemas (véase M. S. P. Shaffer, X. Fan, A. H. Windle, "Dispersion of carbon nanotubes: polymeric analogies", cartel 39, p. 317 en *Proceedings of Polymer '98*", septiembre de 1998, Brighton (R. U.); P. M. Ajayan, "Aligned carbon nanotubes in thin polymer films", *Adv. Mater.*, 7, 489, 1995; H. D. Wagner, O. Lourie, Y. Feldman y R. Tenne, "Stress-induced fragmentation of multi-wall carbon nanotubes in a polymer matrix", *Appl. Phys. Lett.*, 72 (2), 188, 1998; y K. Yase, N. Tanigaki, M. Kyotani, M. Yomura, K. Uchida, S. Oshima, Y. Kuriki y F. Ikazaki, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 359, 81, 1995). En particular, el enmarañado puede dar lugar a una reducción en la homogeneidad de las combinaciones de nanotubos/ polímero, debido a que es difícil que los nanotubos se distribuyan a sí mismos de manera uniforme dentro de la matriz de polímero circundante. Esto reduce la resistencia mecánica y la conductividad eléctrica de las combinaciones, debido a que la falta de homogeneidad introduce puntos débiles en una combinación, en unas posiciones en las que, por ejemplo, hay una concentración relativamente baja de los nanotubos y una concentración alta de polímero. Además, la aleatorización de la orientación de los nanotubos también reduce la resistencia mecánica de las combinaciones. Esto se debe (por ejemplo) a que la resistencia máxima a la deformación en una dirección dada se conseguirá cuando la totalidad de los nanotubos en la combinación se orienten con sus ejes longitudinales alineados en esa dirección. Cuanto más se desvía una combinación con respecto a una orientación ideal de este tipo, menor es la resistencia a la deformación de la combinación en esa dirección. No obstante, hasta la actualidad no ha sido posible controlar la orientación de los nanotubos en un grado suficiente como para mejorar las propiedades mecánicas.
40
45
50
55

Hay una necesidad de materiales compuestos que ofrezcan un buen equilibrio de propiedades eléctricas y mecánicas, así como unas buenas capacidades de procesamiento.

Es un objeto de la presente invención la preparación de un material compuesto que tenga una buena conductividad eléctrica.

- 5 Es también un objeto de la presente invención la preparación de un material compuesto que tenga unas buenas propiedades mecánicas, en particular, unas buenas propiedades de tracción.

Es un objeto adicional de la presente invención la producción de un material compuesto que sea fácil de procesar.

Es otro objeto más de la presente invención la producción de un material compuesto que tenga una buena conductividad térmica.

- 10 Por consiguiente, la presente invención proporciona un material polimérico reforzado con nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) o nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT) y preparado mediante mezclado en el estado fundido, caracterizado porque dichos nanotubos de carbono están libres de partículas de soporte y de catalizador.

- 15 Por parcialmente purificado, se pretende indicar a través de la totalidad de la presente descripción que las partículas de catalizador, si las hay presentes, y las partículas de soporte, si las hay presentes, se retiran de los nanotubos de carbono mientras que se retiene el componente de carbono pirolítico. Es posible preparar unos nanotubos de carbono que están libres de catalizador o de partículas de soporte: caso en el que no es necesaria la purificación.

La presente invención también da a conocer un procedimiento para preparar dicho material polimérico reforzado, que comprende las etapas de:

- 20 a) proporcionar una matriz polimérica,
 b) proporcionar nanotubos de carbono parcialmente purificados,
 c) dispersar los nanotubos de carbono parcialmente purificados en la matriz de polímero mediante mezclado en el estado fundido,
 25 d) orientar opcionalmente la mezcla de polímero/ nanotubos de la etapa c) mediante estiramiento en el estado fundido o en sólido estado.

La presente invención da a conocer, adicionalmente, el uso de dichos nanotubos parcialmente purificados con el fin de producir un material polimérico reforzado que tiene un buen equilibrio de propiedades eléctricas y mecánicas.

- 30 En la presente invención, el polímero no está particularmente limitado. En una realización preferente, el polímero es preferentemente una poliolefina, tal como un homopolímero o un copolímero de etileno o de propileno o una combinación de los mismos. Cuando la poliolefina es un polímero de una olefina que tiene 3 o más átomos de carbono, tal como polipropileno, la poliolefina puede ser atáctica, isotáctica o sindiotáctica. Otros polímeros que pueden usarse en la presente invención incluyen poliésteres tales como PET y PEEKS, poliamidas, PVC, y poliestirenos.

- 35 Los nanotubos de carbono pueden producirse mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica. Éstos pueden producirse mediante la descomposición catalítica de hidrocarburos, una técnica que se denomina deposición catalítica en fase de vapor de carbono (CCVD). El presente procedimiento produce tanto SWNT como MWNT: los productos secundarios son hollín y nanopartículas de metal(es) encapsuladas. Otros procedimientos para producir nanotubos de carbono incluyen el procedimiento de descarga de arco, la descomposición por plasma de hidrocarburos o la pirólisis de polímeros seleccionados en unas condiciones de oxidación seleccionadas. Los hidrocarburos de partida pueden ser acetileno, etileno, butano, propano, etano, metano o cualquier otro compuesto con contenido en carbono gaseoso o volátil. El catalizador, si lo hay presente, es o bien puro o bien está disperso en un soporte. La presencia de un soporte mejora en gran medida la selectividad de los catalizadores, pero éste contamina los nanotubos de carbono con partículas de soporte, además de las grandes cantidades de hollín y de carbono amorfo que se fabrican mediante pirólisis. Una etapa de purificación se vuelve, por lo tanto, necesaria con el fin de obtener unos nanotubos de carbono puros. La purificación comprende dos etapas:

- 45 1) la disolución de las partículas de soporte, que habitualmente se lleva a cabo con un agente adecuado que depende de la naturaleza del soporte y
 2) la eliminación del componente de carbono pirolítico, habitualmente basándose en procedimientos o bien de oxidación o bien de reducción.

- 50 La segunda etapa puede ser perjudicial para la dispersión de los nanotubos en la matriz, debido a que ésta da como resultado una oxidación parcial de los nanotubos, modificando de este modo su polaridad y, por consiguiente, su capacidad de mezclarse con polímeros apolares tales como polietileno y polipropileno. Es esencial, por lo tanto, controlar ese tratamiento preliminar y la composición de superficie de los nanotubos con el fin de mejorar su dispersión en la matriz de polímero y sus propiedades de unión: esto se obtiene en general mediante una "funcionalización" de los nanotubos, tal como se describe, por ejemplo, en J. Chen y col., Science, 282, 95-98, 1998;
- 55

Y. Chen y col., J. Mater. Res., 13, 2.423–2.431, 1998; M. A. Hamon y col., Adv. Mater., 11, 834–840, 1999; A. Hiroki y col., J. Phys. Chem. B, 103, 8.116–8.121, 1999. La funcionalización puede llevarse a cabo mediante reacción, por ejemplo, con una alquilamina. Esto da como resultado una mejor separación de los nanotubos en la matriz de polipropileno, favoreciendo de este modo la dispersión en la matriz de polímero. Si la funcionalización se lleva a cabo tanto en los nanotubos como en la matriz de polímero, ésta fomenta su enlace covalente, mejorando de este modo las propiedades eléctricas y mecánicas del compuesto con carga.

La conductividad eléctrica de los polímeros se obtuvo habitualmente mediante la incorporación de unas partículas eléctricamente conductoras como carga en el polímero. Las partículas eléctricamente conductoras pueden comprender al menos uno de negro de carbono, fibras de carbono, partículas metálicas, o partículas revestidas con un material eléctricamente conductor.

La conductividad eléctrica del material compuesto depende de la concentración de las partículas de carga en el polímero. A unas concentraciones de carga bajas, las partículas de carga forman unas agrupaciones en las que las partículas se tocan unas a otras, pero las agrupaciones son individuales y están separadas unas de otras. Con un intervalo de concentraciones de este tipo y tal morfología, se considera que el material compuesto es un material eléctricamente aislante. No obstante, la conductividad eléctrica generalmente aumenta al aumentar la concentración de carga. Con un aumento más adicional en la concentración de carga, las agrupaciones de material particulado comienzan a tocarse unas a otras, formando de este modo un cuerpo eléctricamente conductor en la matriz de polímero. En un intervalo muy estrecho de concentración de material particulado creciente, la resistividad eléctrica del material compuesto cae repentinamente, y el material se vuelve eléctricamente conductor. Un intervalo de concentración de este tipo se conoce como el “umbral de percolación”. Por encima del umbral de percolación, cualquier aumento adicional en la concentración de carga da como resultado una disminución adicional de la resistividad eléctrica.

El valor de concentración en el umbral de percolación depende del tipo y la geometría de las partículas de carga. Para unas partículas de carga alargadas, cuanto más alta sea la razón de aspecto (o el factor de forma, que se define como la razón de la más grande con respecto a la más pequeña de las dimensiones características: para una fibra, la razón de forma es L/D, la razón de la longitud con respecto al diámetro) de las partículas, más pequeño será el valor de la concentración en el umbral de percolación. Para las partículas de negro de carbono, cuanto más esféricas sean las partículas, más alto será el umbral de percolación. Por el contrario, las partículas de negro de carbono sumamente estructuradas, es decir, partículas de una forma compleja, fabricadas normalmente a partir de esferas fusionadas unas en otras, proporcionan unos materiales compuestos con un umbral de percolación mucho más bajo.

Los nanotubos de carbono tal como se usan en la presente invención se caracterizan por una razón de aspecto muy grande, de al menos 100, preferentemente de al menos 500 y, más preferentemente, de al menos 1.000. Los nanotubos pueden ser o bien nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) o nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT). Los SWNT contienen un núcleo hueco de hasta 5 nm a su través y, habitualmente, tienen una longitud en el intervalo de 1 a 50 micrómetros. Los MWNT contienen un núcleo hueco de hasta 200 nm a su través, preferentemente de hasta 100 nm y, más preferentemente, de hasta 50 nm y, habitualmente, éstos tienen una longitud en el intervalo de 1 a 200 micrómetros, preferentemente de 1 a 100 micrómetros y, más preferentemente, de 1 a 50 micrómetros. Debido a la gran razón de aspecto de los nanotubos, es posible obtener unas buenas propiedades de conducción con una carga de baja a moderada, siempre que pueda conseguirse una dispersión adecuada en la matriz de polímero. En la técnica anterior hay un solapamiento entre las definiciones de los nanotubos y las nanofibras, considerándose generalmente los nanotubos como el extremo pequeño del intervalo, tanto en longitud como en diámetro.

El tratamiento de funcionalización puede romper los nanotubos en el sentido de su longitud.

Los nanotubos de carbono se caracterizan además por un módulo de flexión muy alto, en el intervalo de 1.000 a 5.000 GPa, y por un micromecanismo de fractura muy eficiente, que evita una fractura frágil pura con baja deformación.

En la presente invención, los nanotubos de carbono se purifican parcialmente si es necesario, es decir, si sigue habiendo partículas de soporte y de catalizador en los nanotubos. Éstos se lavan habitualmente con un agente adecuado tal como, por ejemplo, ácido fluorhídrico, con el fin de eliminar el catalizador y el soporte de catalizador. Opcionalmente, éstos pueden purificarse adicionalmente para eliminar el carbono pirolítico mediante un tratamiento oxidante que habitualmente se lleva a cabo con KMnO_4 . El carbono amorfo se oxida más rápido que los nanotubos de carbono, minimizando de este modo la alteración de la composición de los nanotubos.

Los nanotubos se dispersan a continuación en la matriz de polímero mediante cualquier procedimiento que permita una dispersión meticolosa de los nanotubos de carbono en la matriz de polímero. Podría citarse el procedimiento de disolución en el que el polímero y las cargas se disuelven en un disolvente y se mezclan meticolosamente, seguido de la evaporación del disolvente. Alternativamente, la dispersión de la carga puede conseguirse o bien con una mezcladora interna Brabender o con una extrusora de doble husillo o con cualquier dispositivo de alta cizalladura. Preferentemente, los nanotubos se dispersan mediante mezclado en el estado fundido.

Después de la dispersión óptima de los nanotubos en la matriz de polímero, las propiedades del polímero con carga pueden mejorarse adicionalmente orientando los nanotubos dentro del polímero, de tal modo que sus ejes longitudinales se encuentran más alineados unos con otros de los que sería el caso de otro modo. Se pretende que "orientar/ orientando" indique un grado de desenmarañado de los nanotubos de carbono y/o un grado de alineamiento de los nanotubos de carbono. No sólo se orientan los nanotubos, sino que también las moléculas de polímero individuales experimentan un grado de orientación en el presente procedimiento. La orientación de los nanotubos conduce a una mayor homogeneidad y a un menor enmarañado en las combinaciones resultantes, y a una consiguiente mejora significativa en las propiedades mecánicas de las combinaciones. En particular, un módulo de tracción y una tenacidad superiores pueden conseguirse mediante las presentes combinaciones en comparación con las combinaciones conocidas, mientras que aún se retiene una dureza relativamente alta y buenas propiedades eléctricas. La orientación puede llevarse a cabo mediante estiramiento de la mezcla de polímero/ nanotubos, o bien en el estado sólido o bien en el estado fundido. Los materiales compuestos que contienen estos nanotubos alineados tienen unas propiedades mecánicas que son similares a las de los materiales compuestos que contienen fibras de carbono continuas, pero éstos tienen unas capacidades de procesamiento mucho mejores, lo que permite un alto rendimiento de producción de unos materiales compuestos de forma compleja y de alta calidad.

La cantidad de nanotubos de carbono que se añade a una cantidad dada de polímero no está particularmente limitada. Habitualmente, menos de un 50 % en peso de nanotubos de carbono se añade al polímero. Preferentemente, se añade un 30 % en peso o menos y, más preferentemente, un 20 % en peso o menos de nanotubos. Lo más preferente es que se añada un 5 % en peso o menos de nanotubos. Una cantidad muy pequeña de nanotubos es capaz de afectar de forma beneficiosa a las propiedades de un polímero, de tal modo que pueden usarse unas cantidades muy pequeñas, dependiendo del uso previsto del polímero. No obstante, para la mayoría de aplicaciones se prefiere que se añada un 0,1 % en peso de nanotubos o mayor, más preferentemente un 1 % en peso o mayor.

Cualesquiera aditivos que se introducen habitualmente en los polímeros pueden incluirse en los presentes polímeros reforzados, siempre que los aditivos no impidan que se obtengan las propiedades mecánicas potenciadas del presente polímero. Por lo tanto, pueden incluirse aditivos tales como pigmentos, antioxidantes, protectores UV, lubricantes, compuestos antiácido, peróxidos, agentes de injerto y agentes de nucleación. Puede también añadirse negro de carbono a la composición de nanotubos/ polímero.

Los materiales compuestos reforzados de acuerdo con la presente invención pueden usarse en aplicaciones que requieran conductividad eléctrica o disipación de electricidad estática, tales como, por ejemplo, partes eléctricamente disipativas para aplicaciones de automoción, discos de vídeo conductores, materiales textiles conductores, blindajes de soporte para hilos y cables, revestimiento de cables, embaldosados de hospital, cintas de ordenador o material para correas de minería.

En lo que sigue se describirán a continuación, a modo de ejemplos, realizaciones de la presente invención.

35 **Lista de las figuras**

La figura 1 representa la microscopía electrónica por transmisión de nanotubos de carbono de pared múltiple, parcialmente purificados, dispersados en una matriz de PP. Las cantidades de carga son, respectivamente, de un 4 % en peso para (a) y de un 10 % en peso para (b).

La figura 2 representa la resistividad eléctrica en volumen, expresada en $\Omega\cdot\text{cm}$, como una función de las cantidades de carga expresadas en % en peso de la carga, basándose en el peso del polímero para polipropileno con carga, respectivamente de nanotubos de carbono, de nanofibras de carbono y de negro de carbono y para polietileno con carga de negro de carbono.

La figura 3 representa el módulo elástico, expresado en MPa, como una función de la resistividad eléctrica en volumen expresada en $\Omega\cdot\text{cm}$, para polipropileno puro y para polipropileno con carga, respectivamente de nanotubos de carbono y de negro de carbono.

La figura 4 representa el esfuerzo expresado en kPa, como una función de la deformación expresada en %, respectivamente para polipropileno con carga de un 4 % en peso de nanotubos de carbono y para polipropileno con carga de 12 % en peso de negro de carbono.

La figura 5 representa una gráfica de la resistividad, expresada en $\Omega\cdot\text{cm}$, como una función de nanotubos de carbono cantidades expresadas en % en peso para nanotubos parcialmente purificados, para nanotubos completamente purificados y para nanotubos completamente purificados que se han sometido a un tratamiento de funcionalización específico que se describe en los ejemplos.

Ejemplos

Los nanotubos de carbono usados en los ejemplos de acuerdo con la presente invención se fabricaron mediante CCVD, siguiendo el procedimiento de la solicitud de patente con n.º 01870150.8. Éstos eran unos nanotubos de carbono de pared múltiple que tenían un diámetro interno de aproximadamente 4 nm, un diámetro externo de aproximadamente 13 nm y una longitud de 10 micrómetros; los mismos contenían como promedio aproximadamente 13 capas de grafito. Éstos se lavaron con ácido fluorhídrico con el fin de eliminar el catalizador y el soporte de catalizador, a la vez que se dejaban las partículas de grafito y el carbono amorfo en su lugar.

El polímero usado era un polipropileno isotáctico con un índice de flujo en estado fundido M12 de 35, tal como se mide siguiendo el procedimiento de ensayo normalizado ISO 1133, a una temperatura de 230 °C y con una carga de 2,16 kg.

5 Las cantidades de nanotubos de carbono que se añaden a la matriz de polímero se expresaron en % en peso, basándose en el peso del polímero.

También se añadieron los siguientes aditivos: 1.500 ppm de antioxidante (1 parte de Irganox® 1010 y 2 partes de Irgafos® 168), 500 ppm de estearato de calcio y 400 ppm de monoestearato de glicerol.

El polvo de polipropileno isotáctico, los nanotubos y los aditivos se combinaron en fundido, usando una mezcladora interna Brabender.

10 Las barras de tracción moldeadas por inyección se fabricaron tal como sigue. 1,6 g del material combinado se introdujo en la cámara de mezclado de una molduradora MiniMax, que se calentó a una temperatura de 220 °C. La mezcla se mantuvo a 220 °C durante un minuto en una atmósfera de nitrógeno y el rotor axial se hizo girar a 60 rpm durante 2 minutos, lo que dio como resultado una combinación adicional de los nanotubos y el polipropileno.

15 Las propiedades de tracción de estas barras moldeadas por inyección se sometieron a ensayo a temperatura ambiente en una máquina de tracción MiniMat de Rheometrics Scientific. Las condiciones de ensayo eran tal como sigue: la temperatura se mantuvo a 23 °C, la longitud de referencia era de 10 mm y con una velocidad de la cruceta de 10 mm/min

20 Las mediciones eléctricas se llevaron a cabo usando un dispositivo de sonda de cuatro puntos de contacto de punta, con las siguientes características: el radio de las sondas era de 100 micrómetros, la separación entre las sondas era de 1 mm, el peso era de 40 mg, la intensidad de corriente era de 0,01 a 50 µA y el voltaje máximo era de 100 V.

Con fines de comparación, el polipropileno isotáctico se usó sin carga y con varias cantidades de un negro de carbono conductor que se vende con el nombre de Ensaco® 250G de Erachem Comilog. La combinación se llevó a cabo en una extrusora de doble husillo, con 5.000 ppm del antioxidante que se describe anteriormente en el presente documento.

25 Se espera que el polietileno (PE) presente el mismo comportamiento que el polipropileno (PP).

30 Las propiedades eléctricas y mecánicas del polipropileno con carga se muestran en la tabla I y en las figuras 2 y 3, para varias cantidades y naturaleza de las cargas. El nivel de resistividad eléctrica obtenido con un polietileno de alta densidad comercial (HDPE) se muestra también en la figura 2. En comparación, en la figura 2 se incluye un polipropileno con carga de nanofibras de carbono. Las nanofibras de carbono se venden con el nombre de Pyrograph-III® de Applied Sciences, Inc. Éstas se prepararon mediante el procedimiento de fibras de carbono recidas en fase de vapor (VGCF) y tenían una sección transversal variable de entre 20 y 200 nm. Éstas se purificaron y se funcionalizaron. La purificación se llevó a cabo mediante reflujo en diclorometano durante 5 días a una temperatura de 35 °C, seguido de oxidación en aire a 550 °C (Lozano K., Bonilla-Rios J., Barrera E. V., J. Appl. Polymer Sc., 80, 1.162–1.172, 2001).

35 Tabla I.

Muestra	Resistividad eléctrica en volumen (Ω·cm)	Módulo elástico (MPa)	Límite elástico (MPa)
Sin carga	$> 10^9$	1.450	33,7
1 % de nanotubos de carbono	$2 \cdot 10^6$	116 % ^a	109 %
4 % de nanotubos de carbono	15	133 %	116 %
10 % de nanotubos de carbono	1,8	140 %	125 %
4 % de negro de carbono	$> 10^9$	112 %	112 %
8 % de negro de carbono	150–5.000	107 %	103 %
12 % de negro de carbono	20	109 %	98 %
18 % de negro de carbono	5	109 %	91 %

^a Las propiedades de los diferentes productos con carga se expresan en porcentaje con respecto a los valores de PP sin carga.

40 Tal como puede observarse a partir de la tabla I y las figuras 2 y 3, unas cantidades de nanotubos de carbono tan bajas como un 4 % en peso dan al polipropileno con carga una conductividad eléctrica similar a la que se obtiene con de un 12 a un 18 % en peso de negro de carbono. Como consecuencia, para unas conductividades eléctricas similares, las propiedades mecánicas del polipropileno con carga de nanotubos son muy superiores a las del polipropileno con carga de negro de carbono.

5 Las elasticidad de un producto está vinculada con el área bajo su curva de esfuerzo–deformación. Se han comparado en cuanto a su elasticidad dos materiales compuestos de polipropileno con carga, respectivamente de un 4 % en peso de nanotubos de carbono y de un 12 % en peso de negro de carbono, y que tienen unas resistividades eléctricas en volumen similares de entre 15 y 20 Ω·cm. Los resultados se muestran en la figura 4. Las áreas bajo las curvas de esfuerzo–deformación son, respectivamente, de $2,6 \cdot 10^6$ Nm/m³ para el PP con carga de negro de carbono y de $4 \cdot 10^6$ Nm/m³ para el PP con carga de nanotubos de carbono, mostrándose claramente, de este modo, la elasticidad mejorada del polipropileno con carga de nanotubos de carbono.

10 Las varias muestras con carga de nanotubos de carbono y de negro de carbono que se describen anteriormente en el presente documento se estiraron a continuación con el fin de producir unos materiales compuestos con carga orientados. Una primera orientación se llevó a cabo mediante estiramiento de las muestras en una velocidad de deformación lenta (un 10 %/min con una longitud de referencia de 10 mm) a una temperatura de 110 °C: el alargamiento se limitó a una razón de estiramiento (SR) de 3, definiéndose la razón de estiramiento como la razón $(L - L_0) / L_0$, en la que L y L₀ son, respectivamente, las longitudes de las muestras después de y antes de la etapa de estirado. Se permitió a continuación que las muestras volvieran a la temperatura ambiente. Las mediciones de ensayo de tracción se realizaron a temperatura ambiente.

15 Las propiedades mecánicas de las muestras orientadas se mejoran aún más, tal como puede verse mediante los resultados que se muestran en la tabla II.

Tabla II

Muestra	Módulo elástico	Límite elástico
Sin carga no orientado	1.450 MPa	33,7 MPa
Sin carga orientado	3.800 MPa	240 MPa
4 % de nanotubos de carbono	146 % ^a	132 %
10 % de nanotubos de carbono	225 %	175 %
4 % de negro de carbono	106 %	113 %
8 % de negro de carbono	125 %	115 %
12 % de negro de carbono	123 %	109 %
18 % de negro de carbono	121 %	98 %

^a Las propiedades de los diferentes productos con carga se expresan en porcentaje con respecto a los valores de PP orientado sin carga.

20 También se llevaron a cabo mediciones con polipropileno con carga de nanotubos de carbono completamente purificados. A la primera etapa de purificación con ácido fluorhídrico siguió una etapa de oxidación, realizada con KMnO₄. Esa segunda etapa de purificación eliminó todo el carbono pirolítico. Las mediciones de conductividad del polipropileno con carga de los nanotubos de carbono completamente purificados son mucho más bajas que las que se obtuvieron con los nanotubos de carbono parcialmente purificados. Se observa adicionalmente que los nanotubos de carbono completamente purificados tienen una pobre dispersión en el polímero y unas propiedades mecánicas reducidas. Se cree que el tratamiento con KMnO₄ crea unas funciones oxidadas y, por lo tanto, polares, en la superficie de los nanotubos. Esto induce su dispersión limitada en una matriz de polímero hidrófoba y, por consiguiente, un alto umbral de percolación.

25 La compatibilidad de los nanotubos de carbono completamente purificados con la matriz de polímero puede mejorarse mediante la funcionalización de los nanotubos de carbono, usando una reacción de tipo ácido/ base con una alquilamina. La amina reacciona con las funciones carboxilo de los nanotubos, para crear una cadena de alquilo colgante que puede interactuar con la estructura no polar. Los nanotubos completamente purificados se reoxidaron con ácido nítrico, seguido de reacción con octilamina: la presencia de nitrógeno unido químicamente a los nanotubos después de la reacción de funcionalización se confirmó mediante espectroscopia de fotoelectrones por rayos X. Los resultados eléctricos se muestran en la figura 5 y los resultados eléctricos y mecánicos se muestran en la tabla III, todos para el mismo polipropileno que en los otros ejemplos.

Tabla III.

Muestra	Tratamiento	Resistividad eléctrica en volumen (cm)	Módulo elástico	Límite elástico
sin carga		$> 10^9$ (~ 10^{13})	1.450 MPa	33,7 MPa
4 % de nanotubos de carbono	Completamente purificados no funcionalizados	$20 \cdot 10^6$	137 % ^a	114 %
10 % de nanotubos de carbono	Completamente purificados no funcionalizados	$20 \cdot 10^3$ a $400 \cdot 10^3$	137 %	103 %
4 % de nanotubos de carbono	Completamente purificados y funcionalizados	$2 \cdot 10^6$	126 %	114 %
10 % de nanotubos de carbono	Completamente purificados y funcionalizados	800	152 %	127 %

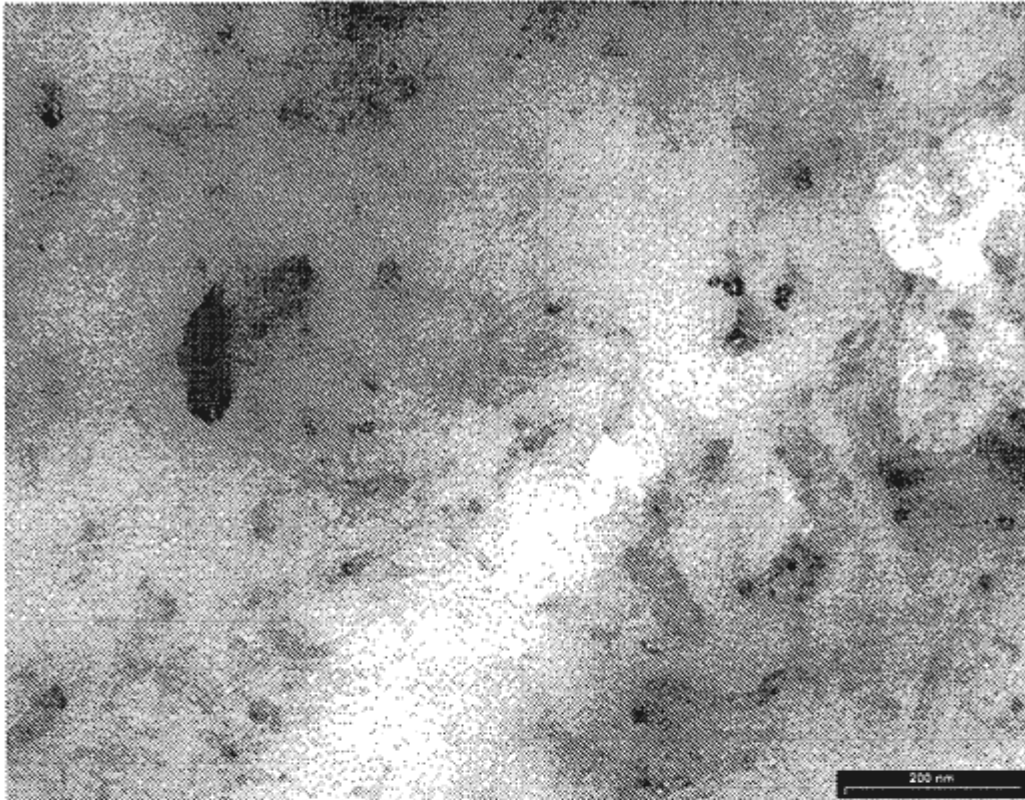
^a Las propiedades de los diferentes productos con carga se expresan en porcentaje con respecto a los valores de PP sin carga.

Se observa en la figura 5 y en la tabla III que la funcionalización que se describe anteriormente en el presente documento ha mejorado el comportamiento eléctrico y mecánico de los materiales compuestos con carga de nanotubos completamente purificados. Se cree que pueden obtenerse unas mejoras adicionales con otros tipos de funcionalizaciones.

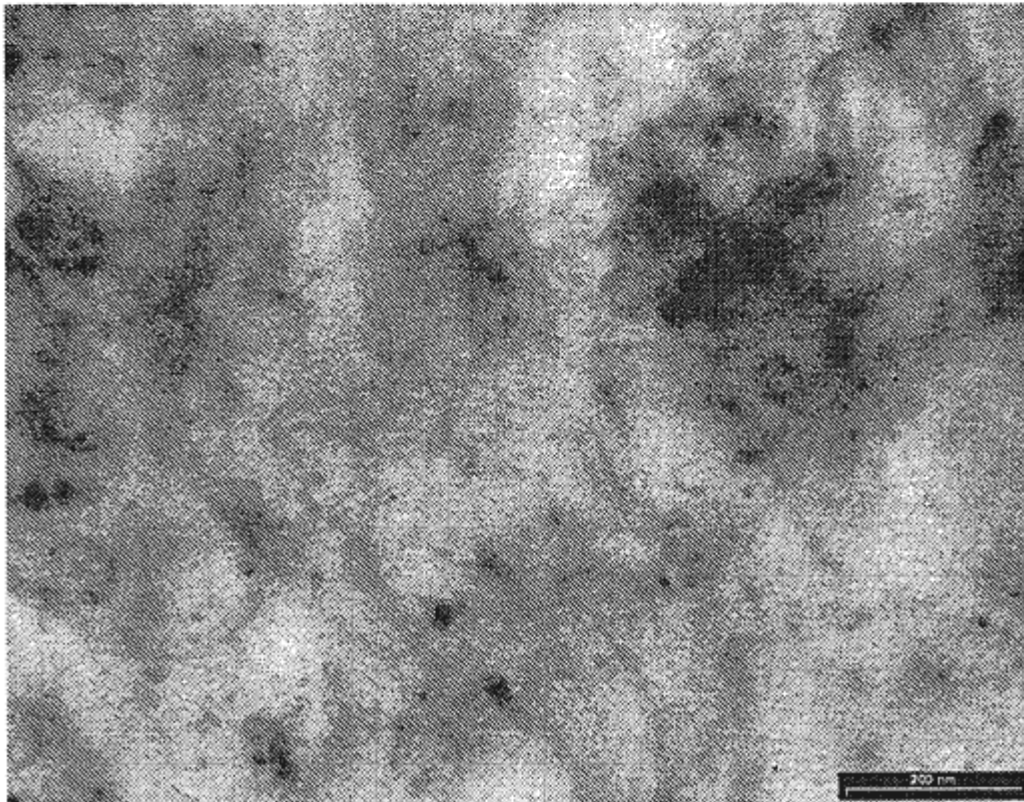
REIVINDICACIONES

- 5 1. Un material polimérico reforzado con nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) o nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT) y preparado mediante mezclado en disolución, **caracterizado porque** dichos nanotubos de carbono están libres de partículas de soporte y de catalizador, teniendo dicho material polimérico reforzado unas propiedades eléctricas y mecánicas mejoradas de forma simultánea.
2. El material polimérico reforzado de la reivindicación 1, en el que el material polimérico es una poliolefina.
3. El material polimérico reforzado de la reivindicación 2, en el que la poliolefina es un homopolímero o copolímero atáctico, isotáctico o sindiotáctico de propileno.
- 10 4. El material polimérico reforzado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los nanotubos de carbono tienen una razón de aspecto de al menos 100.
5. El material polimérico reforzado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de nanotubos de carbono que se añade es de un 0,1 a un 20 % en base al peso, basándose en el peso del polímero.
- 15 6. El material polimérico reforzado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que está adicionalmente orientado.
7. El material polimérico reforzado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los nanotubos de carbono están libres de contenido en carbono pirolítico.
8. El material polimérico reforzado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los nanotubos de carbono están funcionalizados.
- 20 9. El material polimérico reforzado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende negro de carbono.
10. Un procedimiento para preparar el material polimérico reforzado de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las etapas de:
 - 25 a) proporcionar una matriz polimérica,
 - b) proporcionar nanotubos de carbono libres de partículas de soporte y de catalizador,
 - c) dispersar dichos nanotubos de carbono en la matriz de polímero en la que el polímero y las cargas se disuelven en un disolvente y se mezclan íntimamente, seguido de la evaporación del disolvente,
 - d) orientar opcionalmente la mezcla de polímero/ nanotubos de la etapa c) mediante estiramiento en el estado fundido o en el estado sólido.
- 30 11. Uso de nanotubos de carbono libres de partículas de soporte y de catalizador para preparar material polimérico reforzado de acuerdo con una cualquiera de reivindicaciones 1 a 7 y la reivindicación 9, teniendo dicho material polimérico un equilibrio mejorado de propiedades eléctricas y mecánicas.
- 35 12. Uso de nanotubos de carbono funcionalizados libres de partículas de soporte y de catalizador para preparar material polimérico reforzado de acuerdo con una cualquiera de reivindicaciones 1 a 7 y la reivindicación 9, teniendo dicho material polimérico un equilibrio mejorado de propiedades eléctricas y mecánicas.
13. Material eléctricamente disipativo para aplicaciones de automoción, materiales textiles u otras, preparado con el material polimérico reforzado de acuerdo con una cualquiera de reivindicaciones 1 a 9.
14. Protecciones para hilos y cables preparados con el material polimérico reforzado de acuerdo con una cualquiera de reivindicaciones 1 a 9.

40



a)



b)

Figura 1

Figura 2

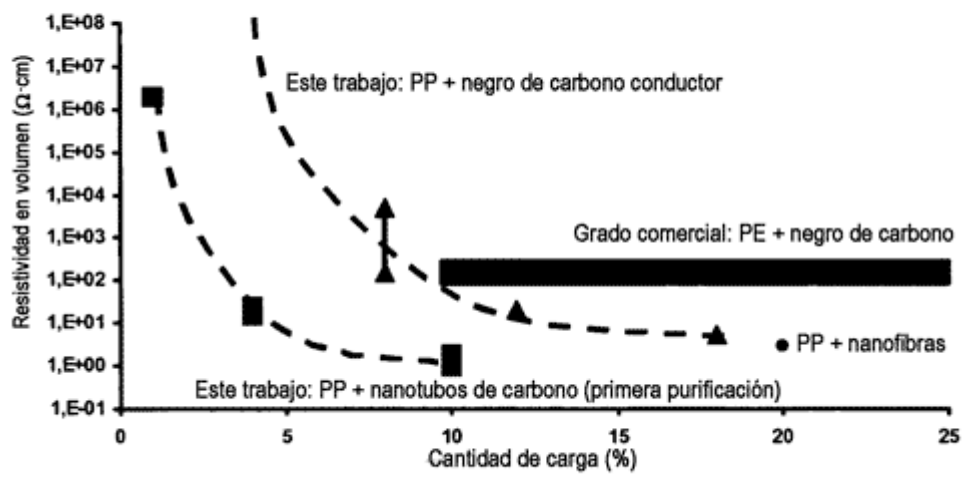


Figura 3

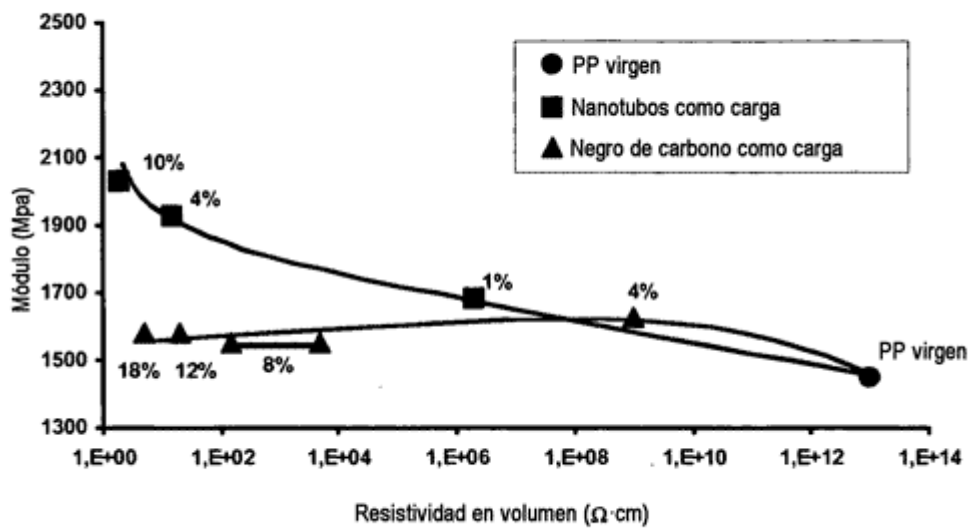


Figura 4

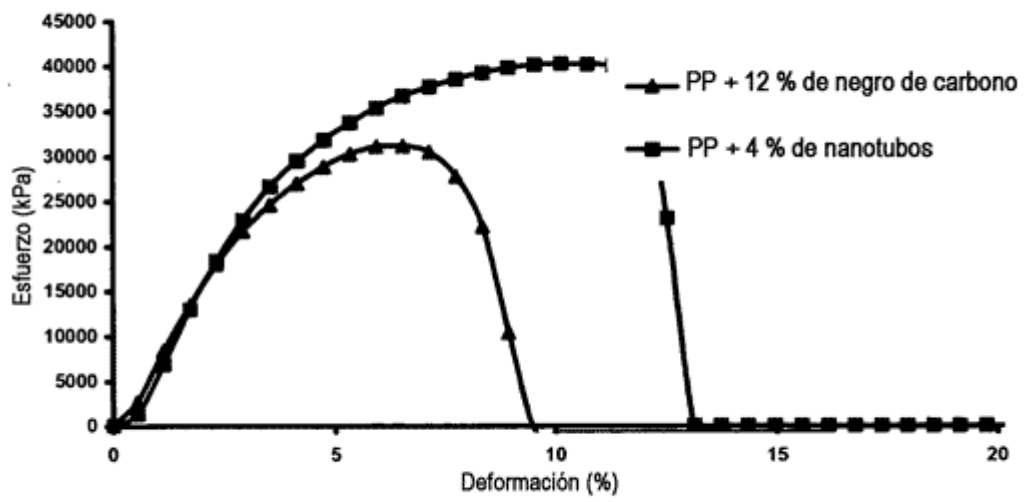


Figura 5

