

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 766**

51 Int. Cl.:

C08J 3/205	(2006.01)
C08K 3/04	(2006.01)
C08K 7/24	(2006.01)
H01B 1/24	(2006.01)
C08J 5/00	(2006.01)
B82Y 30/00	(2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2010 E 10708103 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 2501746**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de materiales compuestos a base de polímeros y nanotubos de carbono (CNT) y materiales compuestos fabricados de esta manera así como su uso**

30 Prioridad:

18.11.2009 EP 09008217
18.11.2009 EP 09008218
20.01.2010 EP 10000323
02.02.2010 EP 10000622

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.01.2014

73 Titular/es:

BADA AG (25.0%)
Untere Strut 1
77815 Bühl/Baden, DE;
BYK-CHEMIE GMBH (25.0%);
COPERION GMBH (25.0%) y
FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (25.0%)

72 Inventor/es:

BACHER, ALEXANDER;
BERKEI, MICHAEL;
POTYRA, EVA;
DIEMERT, JAN;
WILLING, NADINE;
LÜSSENHEIDE, SUSANNE;
METZGER, JÖRG;
MEYER, HELMUT;
SAWITOWSKI, THOMAS;
SCHUNKE, BORIS;
TECKLENBURG, JANIN;
ZANKI, ADRIAN y
MIKONSAARI, IRMA

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 440 766 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

Procedimiento para la fabricación de materiales compuestos a base de polímeros y nanotubos de carbono (CNT) y materiales compuestos fabricados de esta manera así como su uso

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de materiales compuestos a base de al menos un polímero por un lado y nanotubos de carbono (CNT) por otro lado y los materiales compuestos que pueden obtenerse de esta manera así como su uso.

10 Los nanotubos de carbono (en inglés *carbon nanotubes* = CNT), son estructuras microscópicamente pequeñas en forma de tubos (es decir nanotubos moleculares) de carbono. Sus paredes están compuestas (tal como la de los fullerenos o como la de los planos de grafito) esencialmente de manera exclusiva de carbono, adoptando los átomos de carbono una estructura a modo de panal con hexágonos y respectivamente tres patrones de unión, que está predeterminada mediante la hibridación sp^2 de los átomos de carbono.

15 Los nanotubos de carbono se derivan por consiguiente de los planos de carbono del grafito, que por así decirlo están enrollados para dar un tubo. Los átomos de carbono forman una estructura hexagonal a modo de panal con respectivamente tres patrones de unión. Los tubos con estructura hexagonal de manera ideal tienen un espesor uniforme y son lineales; sin embargo son posibles también tubos doblados o que se estrechan, que contienen anillos de carbono pentagonales. Según y cómo se enrolle la red del panal del grafito para dar el tubo ("recto" o "inclinado"), se producen estructuras helicoidales (es decir sinuosas a modo de tornillo) y también no axialmente simétricas, o sea quirales.

25 Se distingue entre nanotubos de carbono de una pared (en inglés *single-wall carbon nanotubes* = SWCNT o SWNT) y nanotubos de carbono de múltiples paredes (en inglés *multiwall carbon nanotubes* = MWCNT o MWNT), entre nanotubos de carbono abiertos o cerrados (es decir con un "tapa", que tiene por ejemplo una sección de una estructura de fullereno) así como entre nanotubos de carbono vacíos y llenos (por ejemplo con plata, plomo líquido, gases nobles etc.).

30 El diámetro de los nanotubos de carbono (CNT) se encuentra en el intervalo de pocos nanómetros (por ejemplo de 1 a 50 nm), sin embargo se fabrican también ya nanotubos de carbono (CNT) con diámetros de los tubos de únicamente 0,4 nm. Se han conseguido ya longitudes de varios micrómetros a milímetros para tubos individuales y hasta algunos centímetros para haces de tubos.

35 Por nanotubos de carbono (CNT) se entiende según el estado de la técnica en particular nanotubos de carbono cilíndricos con un diámetro por ejemplo entre 3 y 100 nm y una longitud que asciende a un múltiplo del diámetro. Estos tubitos están constituidos por una o varias capas de átomos de carbono ordenados y presentan un núcleo de distinta morfología. Estos nanotubos de carbono se designan de manera sinónima por ejemplo también como "fibrillas de carbono", "fibras huecas de carbono" o similares.

40 En la bibliografía técnica se conocen nanotubos de carbono desde hace tiempo. Aunque Iijima (véase la publicación: S. Iijima, Nature 354, 56-58, 1991) se designa generalmente como descubridor de los nanotubos, estos materiales en particular materiales de grafito en forma de fibra con varias capas de grafito, se conocen ya desde los años 1970 o los primeros años 1980. Tates y Baker (véase el documento GB 1 469 930 A1 o EP 0 056 004 A2) describen por primera vez la deposición de carbono en forma de fibras muy fino a partir de la descomposición catalítica de hidrocarburos. Sin embargo, los filamentos de carbono fabricados a base de hidrocarburos de cadena corta no se caracterizan en más detalle en relación a sus diámetros.

50 Ciertas estructuras habituales de estos nanotubos de carbono son en particular aquéllas del tipo cilindro. Tal como se ha descrito anteriormente, se diferencia en particular en las estructuras cilíndricas entre los nanotubos de monocarbono de una pared ("*single-wall carbon nanotubes*") y los nanotubos de carbono cilíndricos de múltiples paredes ("*multiwall carbon nanotubes*"). Ciertos procedimientos habituales para su fabricación son por ejemplo procedimiento de arco eléctrico ("*arc discharge*"), ablación por láser ("*laser ablation*"), deposición química de la fase de vapor ("*CVD process*") y deposición catalítica-química de la fase de vapor ("*CCVD process*").

55 Por Iijima, Nature 354, 1991, 56-8, se conoce la formación de nanotubos de carbono en el procedimiento de arco eléctrico, que están constituidos por dos o más capas de grafeno y están enrollados para formar un cilindro cerrado sin costura y están conectados uno en otro. Dependiendo del vector de enrollamiento son posibles disposiciones quirales y aquirales de los átomos de carbono en la proporción con respecto al eje longitudinal de las fibras de carbono.

60 Las estructuras de nanotubos de carbono, en las que una capa de grafeno continua individual (el denominado "*scroll type*" o "tipo rollo") o capa de grafeno interrumpida (el denominado "*onion type*" o "tipo (de estructura) de cebolla") es la base para la estructura de los nanotubos, se describieron por primera vez por Bacon *et al.*, J. Appl. Phys. 34, 1960, 283-90. Más adelante se encontraron correspondientes estructuras también por Zhou *et al.*, Science, 263, 1994, 1744-47, así como por Lavin *et al.*, Carbon 40, 2002, 1123-30.

Los nanotubos de carbono (CNT) están comercialmente disponibles y se ofrecen por distintos fabricantes (por ejemplo por Bayer MaterialScience AG, Alemania, CNT Co. Ltd., China, Cheap Tubes Inc., EE.UU. y Nanocyl S.A., Bélgica). Los correspondientes procedimientos de fabricación son familiares para el experto. Así pueden fabricarse nanotubos de carbono (CNT) por ejemplo mediante descarga de arco eléctrico por ejemplo entre electrodos de carbono, partiendo de grafito por medio de nivelación por láser (“evaporación”) o mediante descomposición catalítica de los hidrocarburos (en inglés *chemical vapor deposition*, abreviado CVD).

Dependiendo del detalle de la estructura, la conductividad eléctrica dentro de los nanotubos de carbono es metálica o semiconductora. Se conocen también nanotubos de carbono que son supraconductores a temperaturas bajas.

Se han fabricado ya transistores y conexiones sencillas con nanotubos de carbono semiconductores. También se ha intentado ya fabricar circuitos complejos de distintos nanotubos de carbono de manera dirigida. Las propiedades mecánicas de nanotubos de carbono son extraordinarias. Los CNT tienen (con una densidad de por ejemplo 1,3 a 1,4 g/cm³) una enorme resistencia a la tracción de varios megapascales; en comparación con esto, el acero tiene con una densidad de al menos 7,8 g/cm³ una resistencia a la tracción máxima de sólo aproximadamente 2 MPa, de lo que resulta para CNT individuales de manera calculada una proporción de la resistencia a la tracción con respecto a la densidad al menos 135 veces mejor que para el acero.

Para el sector de la electrónica son interesantes sobre todo la intensidad de corriente máxima admisible y la conductividad eléctrica como térmica. La intensidad de corriente máxima admisible se encuentra aproximadamente 1000 veces más alta que en cables de cobre, mientras que la conductividad térmica a temperatura ambiente es casi el doble de alta que la del diamante. Dado que los CNT pueden ser también semiconductores, pueden fabricarse a partir de los mismos transistores excelentes, que resisten tensiones y temperaturas más altas (y con ello frecuencias de ciclo más altas) que los transistores de silicio; se han fabricado ya transistores funcionales de CNT. Además pueden realizarse con ayuda de CNT memorias no volátiles. También pueden usarse CNT en el sector de la técnica de medición (por ejemplo microscopio de efecto túnel).

Debido a sus propiedades mecánicas y eléctricas pueden usarse nanotubos de carbono también en plásticos. Debido a ello se mejoran mucho por ejemplo las propiedades mecánicas de los plásticos. Además es posible fabricar de esta manera plásticos eléctricamente conductores.

Las propiedades descritas anteriormente de los nanotubos de carbono (CNT) y las posibilidades de uso que surgen de esto han originado un gran interés.

En particular existe para una serie de aplicaciones una necesidad de proporcionar los nanotubos de carbono (CNT) junto con plásticos o polímeros orgánicos en forma de los denominados materiales compuestos.

Por tanto, en el estado de la técnica no han faltado intentos de fabricar materiales compuestos a base de plásticos o polímeros orgánicos por un lado y nanotubos de carbono (CNT) por otro lado.

Así se refiere el documento WO 2008/041965 A2 a una composición polimérica que comprende al menos un polímero orgánico y nanotubos de carbono (CNT), fabricándose el respectivo material compuesto mediante introducción de nanotubos de carbono (CNT) en una masa fundida del polímero con homogeneización. De esta manera pueden conseguirse sin embargo únicamente grados de relleno bajos, de modo que se obtienen únicamente propiedades eléctricas insuficientes, en particular resistencias superficial y volúmica. Además es posible una homogeneización de la introducción únicamente de manera insuficiente, de modo que se obtiene un material relativamente no homogéneo.

De igual manera se refiere también el documento WO 2008/047022 A1 a materiales compuestos a base de polímeros termoplásticos y nanotubos de carbono (CNT), obteniéndose estos materiales compuestos igualmente mediante la introducción de nanotubos de carbono (CNT) en una masa fundida polimérica, por ejemplo por medio de procedimientos de moldeo por inyección o extrusión, acompañado de los inconvenientes descritos anteriormente.

C.-L. Yin *et al.*, “Crystallization and morphology of iPP/ MWCNT prepared by compounding iPP melt with MBCNT aqueous suspension”, *Colloid. Polym. Sci.*, 2009, describen la preparación de una mezcla de polipropileno isotáctico y nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNT) en forma de una suspensión acuosa, resultando los grados de relleno obtenidos únicamente muy bajos y además no se describen propiedades eléctricas de ningún tipo de los materiales resultantes.

A.P. Kumar *et al.*, “Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization - Trans and future perspectives”, *Progress in Polymer Science* 34 (2009), 479-515, describen muy generalmente nanomateriales compuestos a base de polímeros y nanopartículas de todo tipo. El artículo no trata sin embargo especialmente la problemática de la preparación de mezcla de nanotubos de carbono (CNT) con plásticos poliméricos.

El documento US 2007/0213450 A1 se refiere a un procedimiento para la fabricación de materiales compuestos que contienen nanotubos o fibras mediante puesta en contacto de dispersiones de nanotubos con masas fundidas

poliméricas. A este respecto se mezcla generalmente una dispersión de nanotubos con la masa fundida polimérica con la separación de la fase líquida de la dispersión de nanotubos. En resumen, la fabricación de materiales compuestos a base de polímeros orgánicos y nanotubos de carbono (CNT) no se ha solucionado hasta ahora en el estado de la técnica de manera satisfactoria. En particular, los materiales compuestos resultantes presentan únicamente grados de relleno insuficientes, especialmente en la mayoría de los casos unidos con altas inhomogeneidades y únicamente propiedades eléctricas como mecánicas insuficientes.

La presente invención se basa por tanto en el objetivo de proporcionar un procedimiento para la fabricación de materiales compuestos a base de polímeros o plásticos por un lado y nanotubos de carbono (CNT) por otro lado así como los correspondientes materiales compuestos, debiéndose evitar al menos parcialmente o sin embargo al menos debiéndose reducir en particular los inconvenientes descritos anteriormente, unidos con el estado de la técnica.

En particular, un objetivo de la presente invención es la facilitación de un procedimiento de fabricación para materiales compuestos, que comprenden polímeros orgánicos o plásticos y nanotubos de carbono (CNT), en el que el procedimiento presenta en comparación con el estado de la técnica una reproducibilidad mejorada, en particular permite la realización de grados de relleno superiores de nanotubos de carbono (CNT) y/o homogeneidad mejorada.

Otro objetivo de la presente invención es la facilitación de materiales compuestos a base de polímeros orgánicos o plásticos y nanotubos de carbono (CNT) del tipo mencionado anteriormente con propiedades mejoradas, en particular con grados de relleno elevados de nanotubos de carbono (CNT) y/o homogeneidades mejoradas y/o propiedades mecánicas y/o eléctricas mejoradas.

Para resolver el problema descrito anteriormente, la presente invención propone, por consiguiente, un procedimiento según la reivindicación 1; otras propiedades ventajosas del procedimiento de acuerdo con la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes del procedimiento referentes a esto.

Otro objeto de la presente invención son materiales compuestos que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención, tal como se describen o se definen en las correspondientes reivindicaciones dirigidas a los materiales compuestos; otras configuraciones ventajosas de los materiales compuestos de acuerdo con la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes referentes a esto.

Finalmente es otro objetivo de la presente invención el uso de los materiales compuestos que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención, tal como se describe o se define en las correspondientes reivindicaciones de uso.

Se entiende por sí solo, que configuraciones y formas de realización especiales, que se describen únicamente en relación con un aspecto de la invención, se aplican también en relación con los otros aspectos de la invención de manera correspondiente, sin que se mencione esto de manera explícita.

En todos los datos de cantidades relativos o porcentuales mencionados a continuación, en particular con respecto al peso ha de tenerse en cuenta que estos datos pueden seleccionarse o combinarse en el contexto de la composición de acuerdo con la invención por el experto de manera que en total (eventualmente incluyendo otros componentes o ingredientes o aditivos o partes constitutivas, en particular tal como se describe a continuación) resulten siempre el 100 % o el 100 % en peso. Sin embargo esto se entiende por sí mismo por el experto.

Por lo demás se aplica que el experto puede desviarse con respecto al uso o de manera condicionada por el caso individual de los datos de intervalos, cantidades y valores indicados a continuación con respecto al uso o de manera condicionada por el caso individual, sin que abandone el contexto de la presente invención.

Por consiguiente, objeto de la presente invención (de acuerdo con un **primer aspecto** de la presente invención) es un procedimiento para la fabricación de un material compuesto a base de al menos un polímero por un lado y nanotubos de carbono (CNT) por otro lado, en el que el procedimiento comprende las siguientes etapas de procedimiento:

(a) proporcionar una dispersión o solución de nanotubos de carbono (CNT) en una fase líquida continua mediante dispersión o solubilización de nanotubos de carbono (CNT) en un medio de dispersión o disolvente, en el que la preparación de la dispersión o solución en la etapa de procedimiento (a) se realiza mediante mezclado en la fase continua con introducción de presión y/o introducción de ultrasonidos y en el que los nanotubos de carbono (CNT) se usan en una concentración del 0,001 % al 30 % en peso, con respecto a la dispersión o solución resultante; a continuación

(b) introducir la dispersión o solución de nanotubos de carbono (CNT) preparada en la etapa de procedimiento (a) en la masa fundida al menos de un polímero con homogeneización y con separación de la fase líquida continua,

en el que la introducción de la dispersión o solución de nanotubos de carbono (CNT) preparada en la etapa de procedimiento (a) en la masa fundida del polímero se realiza por medio de una bomba de alimentación y/o

dosificación con sollicitación con presión y con velocidad de dosificación constante y/o precisión de dosificación constante, en el que se realiza la etapa de procedimiento (b) en un dispositivo de extrusión, en el que el dispositivo de extrusión presenta dispositivos de mezcla para la homogeneización de la dispersión o solución de nanotubos de carbono (CNT) proporcionada en la etapa de procedimiento (a) con la masa fundida del polímero y un dispositivo de desgasificación para separar la fase continua, y en el que se ajusta un contenido residual en fase continua de como máximo el 1 % en peso, con respecto al producto final; entonces

(c) dejar enfriar la mezcla de polímero fundido y nanotubos de carbono (CNT) obtenida en la etapa de procedimiento (b) hasta la solidificación del polímero y la obtención posterior de un material compuesto, que comprende al menos un polímero y nanotubos de carbono (CNT).

La parte solicitante ha descubierto sorprendentemente que pueden fabricarse con el procedimiento descrito anteriormente materiales compuestos de manera eficaz, que comprenden al menos un polímero orgánico o un plástico orgánico por un lado y nanotubos de carbono (CNT) por otro lado.

El desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención se ilustra a modo de ejemplo de acuerdo con una forma de realización en la figura 1.

Muestra:

la figura 1 un desarrollo esquemático del procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con un ejemplo de realización especial.

La figura 1 muestra esquemáticamente el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención. En una primera etapa de procedimiento (a) se dispersan o se solubilizan en primer lugar nanotubos de carbono (CNT) en una fase continua, líquida generalmente en condiciones de procedimiento, en particular en un medio de dispersión o disolvente, de modo que resulta una respectiva dispersión o solución de nanotubos de carbono (CNT) en la fase continua, generalmente líquida (véase 1 de la figura 1). A continuación se introduce en una segunda etapa de procedimiento (b) la dispersión o solución de nanotubos de carbono (CNT) preparada anteriormente en la masa fundida al menos de un polímero o plástico con homogeneización, en particular mezclado (véase 2 de la figura 1), seguido de una separación de la fase continua líquida (medio de dispersión o disolvente), lo que se realiza preferentemente en condiciones de extrusión en un correspondiente dispositivo de extrusión, tal como se describe aún en detalle a continuación. Finalmente se obtiene tras la separación de la fase continua, en particular líquida, en particular del medio de dispersión o disolvente, una mezcla de polímero fundido y nanotubos de carbono (CNT), que se deja enfriar en una etapa de procedimiento final (c) hasta la solidificación del polímero. Se obtiene un material compuesto de acuerdo con la invención, que comprende al menos un polímero generalmente orgánico o un plástico generalmente orgánico por un lado y nanotubos de carbono (CNT) por otro lado.

La formulación "proporcionar una dispersión o solución de nanotubos de carbono (CNT) en una fase líquida continua" de acuerdo con la etapa de procedimiento (a) del procedimiento de acuerdo con la invención comprende sin embargo también la posibilidad de usar correspondientes dispersiones o disoluciones habituales en el comercio o disponibles comercialmente de nanotubos de carbono (CNT) en una fase continua, preferentemente líquida, tal como se comercializan por ejemplo por Belgium Nanocyl S.A., Sambreville, Bélgica, o FutureCarbon GmbH, Bayreuth, Alemania.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite una homogeneización especialmente buena en relación con la distribución de los nanotubos de carbono (CNT) en el polímero orgánico o el plástico orgánico, dado que los nanotubos de carbono (CNT) se introducen no en masa, sino en forma diluida (concretamente en forma de una dispersión o solución) en la masa fundida del polímero. Además, el procedimiento de acuerdo con la invención permite grados de relleno relativamente altos de nanotubos de carbono (CNT), lo que conduce a propiedades eléctricas mejoradas, en particular resistencias superficial y volúmica, de los materiales compuestos obtenidos. Debido a la distribución homogénea, especialmente uniforme mencionada anteriormente se obtienen igualmente propiedades mecánicas mejoradas, tales como por ejemplo resistencias a la flexión, al choque y otras, de los materiales compuestos resultantes. También puede usarse el procedimiento de acuerdo con la invención de manera universal en una pluralidad casi ilimitada de polímeros o plásticos.

El polímero usado de acuerdo con la invención es en general un polímero termoplástico. En particular, el polímero usado de acuerdo con la invención se selecciona del grupo de poliamidas, poliacetatos, policetonas, poliolefinas, policarbonatos, poliestirenos, poliésteres, poliéteres, polisulfonas, polifluoropolímeros, poliuretanos, poliamidimidias, poliarilatos, poliarilsulfonas, poliétersulfonas, poliarilsulfuros, poli(cloruros de vinilo), poliéterimidias, politetrafluoroetilenos, poliétercetonas, polilactatos así como sus mezclas y copolímeros.

De manera preferente de acuerdo con la invención, el polímero usado de acuerdo con la invención se selecciona de polímeros termoplásticos, preferentemente del grupo de poliamidas; poliolefinas, en particular polietileno y/o polipropileno; poli(tereftalatos de etileno) (PET) y poli(tereftalatos de butileno) (PBT); elastómeros termoplásticos (TPE), en particular elastómeros termoplásticos a base de olefina (TPE-O o TPO), elastómeros termoplásticos

reticulados a base de olefina (TPE-V o TPV), elastómeros termoplásticos a base de uretano (TPE-U o TPU), copoliésteres termoplásticos (TPE-E o TPC), copolímeros en bloque de estireno termoplásticos (TPE-S o TPS), copoliamidas termoplásticas (TPE-A o TPA); acrilonitrilo/butadieno/estireno termoplástico (ABS); polilactatos (PLA); poli((met)acrilatos de metilo) (PMA o PMMA); poli(sulfuros de fenileno) (PPS); así como sus mezclas y copolímeros.

La dispersión o solubilización de nanotubos de carbono (CNT) en una fase continua, en particular líquida la conoce el experto en sí por el estado de la técnica. En este contexto puede remitirse por ejemplo a los siguientes documentos: EP 1 359 121 A2, JP 2005-089738 A, JP 2007-169120 A, WO 2008/058589 A2 o el equivalente alemán correspondiente (miembro de la familia de patentes) DE 10 2006 055 106 A1, FR 2 899 573 A1 y US 2008/0076837 A1.

Habitualmente puede realizarse la preparación de la dispersión o solución de los nanotubos de plástico (CNT) en la etapa de procedimiento (a) con aporte de energía, en particular también con sollicitación con presión y/o con introducción de ultrasonidos.

De acuerdo con la invención puede realizarse la preparación de la dispersión o solución en la etapa de procedimiento (a) mediante mezclado en la fase líquida con introducción de presión, en particular por medio de dispersión por cizallamiento de alta presión o mediante molienda en molino de bolas con agitador, tal como se menciona aún a continuación. Además puede realizarse la preparación de la dispersión o solución en la etapa de procedimiento (a) también con introducción de ultrasonidos.

En particular ha mostrado su eficacia en el contexto de la presente invención cuando la dispersión o solubilización realizada en la etapa de procedimiento (a) de los nanotubos de carbono (CNT) se realiza en un molino de bolas con agitador y/o con introducción de ultrasonidos, en particular con un aporte de energía, en particular energía de molienda, en el intervalo de 5.000 a 50.000 kWh/to de sólido (CNT), preferentemente de 5.000 a 20.000 kWh/to de sólido (CNT); dispositivos de este tipo se ofrecen por ejemplo por Hosokawa Alpina AG, Augsburg, Alemania. Como alternativa existe sin embargo también la posibilidad de realizar la dispersión o solubilización realizada en la etapa de procedimiento (a) de los nanotubos de carbono (CNT) por medio de dispersión por cizallamiento de alta presión. Las técnicas de dispersión o solubilización mencionadas anteriormente permiten la realización de contenidos lo más altos posibles en sólido (CNT), en particular en tiempos cortos.

Cuando la dispersión o solubilización realizada en la etapa de procedimiento (a) de los nanotubos de carbono (CNT) se realiza con un alto aporte de energía, en particular de la manera descrita anteriormente, pueden obtenerse productos finales especialmente buenos, en particular materiales compuestos de acuerdo con la invención con conductividad eléctrica de buena a excelente y al mismo tiempo propiedades mecánicas de buenas a excelentes, tales como por ejemplo capacidad de carga mecánica de buena a excelente.

Los resultados especialmente buenos, en particular materiales compuestos de acuerdo con la invención con conductividad eléctrica de buena a excelente y al mismo tiempo propiedades mecánicas de buenas a excelentes, se obtienen cuando la dispersión o solubilización realizada en la etapa de procedimiento (a) de los nanotubos de carbono (CNT) se realiza de manera que la dispersión o la solución resultantes presentan un tamaño de partícula o aglomerado bajo de los nanotubos de carbono (CNT), usándose u obteniéndose en particular tamaños de partícula o aglomerados de los nanotubos de carbono (CNT), determinados como valor d90 (por ejemplo determinación mediante difracción láser), de como máximo 100 μm , preferentemente de como máximo 50 μm , de manera especialmente preferente de como máximo 20 μm , de manera muy especialmente preferente de como máximo 10 μm , aún más preferentemente de como máximo 5 μm .

Cuando la dispersión o la solución resultantes presenta un tamaño de partícula o aglomerado bajo de los nanotubos de carbono (CNT), esto conduce con la siguiente incorporación en la masa fundida polimérica de acuerdo con la etapa de procedimiento (b) a una distribución o homogeneización especialmente buena, es decir la distribución buena y homogénea de los CNT en el polímero y por consiguiente en los productos finales, es decir en los materiales compuestos de acuerdo con la invención, puede conseguirse en particular mediante la dispersión previa o la solubilización previa de los CNT en la etapa de procedimiento (a), en particular con dispersiones de CNT o disoluciones de CNT finamente divididas especialmente, tal como se ha descrito anteriormente. A este respecto se consiguen en comparación con el estado de la técnica, en particular con respecto a una introducción de CNT en masa o en forma de aglomerado (es decir sin dispersión previa), mejores conductividades eléctricas con concentraciones de CNT o grados de carga de CNT bajos. Mediante la forma finamente dividida, en particular de nanopartícula de los CNT introducidos se obtienen además propiedades mecánicas mejoradas; los CNT incorporados en los polímeros están finamente divididos o son suficientemente pequeños para no conseguir ninguna acción de carga habitual. En particular puede conseguirse una buena dispersión de acuerdo con la invención debido a que la desaglomeración de los CNT de acuerdo con la etapa de procedimiento (a) se realiza antes de la preparación de mezcla realizada en la etapa de procedimiento (b), preferentemente en un molino de bolas con agitador, y a continuación en la etapa de procedimiento (b) debe realizarse o producirse "únicamente" aún una distribución o incorporación homogénea y fina de la dispersión de CNT o de la solución de CNT.

De acuerdo con la invención se usa en la etapa de procedimiento (a) los nanotubos de carbono (CNT) en una

concentración del 0,001 % al 30 % en peso, en particular del 0,01 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 15 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,01 % al 10 % en peso, respectivamente con respecto a la dispersión o la solución resultantes.

5 En el contexto de la presente invención ha resultado en particular ventajoso cuando la preparación de la dispersión o de la solución en la etapa de procedimiento (a) se realiza mediante adición gradual o discontinua de los nanotubos de carbono (CNT) en la fase líquida continua; a este respecto pueden comprender las cargas individuales respectivamente cantidades iguales o sin embargo distintas de nanotubos de carbono (CNT). Este modo de proceder tiene en particular la ventaja de que puede realizarse una incorporación mejorada de los nanotubos de
10 carbono (CNT), en particular se evita un aumento de la viscosidad intermediario excesivo de la dispersión o de la solución resultantes, lo que facilita esencialmente la manejabilidad.

En general se realiza en la etapa de procedimiento (a) el ciclo de dispersión o solubilización en presencia al menos de un aditivo, en particular al menos de un aditivo de dispersión o solubilización. Ciertos ejemplos de aditivos de este
15 tipo son agentes dispersantes (dispersantes), en particular humectantes o tensioactivos, desespumantes, estabilizadores, agentes de ajuste de pH, modificadores reológicos o aditivos reológicos, aditivos que mejoran la compatibilidad etc. así como mezclas del tipo mencionado anteriormente.

De acuerdo con una forma de realización especial de la presente invención se realiza en la etapa de procedimiento (a) en presencia al menos de un agente dispersante (dispersante). Esto conduce a ventajas en múltiples sentidos: por un lado puede mejorarse significativamente de esta manera el comportamiento de dispersión o solubilización de los nanotubos de plástico (CNT), en particular desde el punto de vista de concentraciones más altas y tiempos de dispersión o solubilización más cortos. También puede controlarse de esta manera la homogeneidad tanto de la dispersión o de la solución como del material compuesto fabricado a continuación; sin querer unirse a ninguna teoría
20 referente a esto, pueden explicarse los efectos referentes a esto posiblemente debido a que el agente dispersante (dispersante) permanece al menos en parte sobre la superficie de los nanotubos de carbono (CNT) o está adherido en la misma o unido con la misma, de modo que resulta una mejor capacidad de incorporación de los nanotubos de carbono (CNT) modificados con esto en el polímero o en el plástico.

30 De acuerdo con una forma de realización especialmente preferente de la presente invención se usan como agentes dispersantes (dispersantes) de acuerdo con la invención humectantes y tensioactivos, de manera especialmente preferente del grupo de copolímeros modificados con grupos poliéter de 1,2-anhídridos de ácido insaturados y de productos de adición de compuestos de hidroxilo y/o compuestos con grupos amino terciarios de poliisocianatos.

35 Además, aunque de manera menos preferente de acuerdo con la invención, los agentes dispersantes (dispersantes) usados de acuerdo con la invención pueden seleccionarse también del grupo de polímeros y copolímeros con grupos funcionales y/o afines a pigmentos, sales de alquilamonio de polímeros y copolímeros, polímeros y copolímeros con grupos ácidos, copolímeros peine y en bloque, tales como copolímeros en bloque con en particular grupos básicos afines a pigmentos, eventualmente copolímeros en bloque de acrilato modificados, eventualmente poliuretanos modificados, eventualmente poliaminas modificadas y/o eventualmente saladas, ésteres de ácido
40 fosfórico, etoxilatos, polímeros y copolímeros con ésteres de ácido graso, eventualmente poliacrilatos modificados, tales como poliacrilatos transesterificados, eventualmente poliésteres modificados, tales como poliésteres con función ácido, derivados de celulosa, tales como carboximetilcelulosa, sulfatos o sulfonatos solubles en agua de hidrocarburos de peso molecular superior, tales como dodecilsulfonato de sodio, o polímeros orgánicos de bajo peso
45 molecular, tales como poliestireno sulfonado, pirrolidonas dispersables en agua, tales como polivinilpirrolidona, polifosfatos así como sus mezclas.

En particular se usan de acuerdo con la invención preferentemente agentes dispersantes (dispersantes) con pesos moleculares promediados en número de al menos 1.000 g/mol, preferentemente al menos 2.000 g/mol, de manera especialmente preferente al menos 3.000 /mol, de manera muy especialmente preferente al menos 4.000 g/mol; con pesos moleculares de este tipo, en particular con peso molecular creciente, se reduce una tendencia a la migración en el producto final (es decir al material compuesto) o incluso al menos se suprime completamente de manera
50 esencial.

55 Siempre que se use un agente dispersante (dispersante) en la etapa de procedimiento (a), se usa este agente dispersante (dispersante) preferentemente en cantidades del 10 % al 300 % en peso, preferentemente del 50 % al 250 % en peso, respectivamente con respecto a los nanotubos de carbono (CNT) que van a dispersarse o que van a solubilizarse.

60 El término de agente dispersante (denominado de manera sinónima también dispersante, aditivo de dispersión, humectante etc.), tal como se usa en el contexto de la presente invención, designa generalmente en particular sustancias que facilitan la dispersión de partículas en un agente de dispersión o medio de dispersión, en particular reduciendo la tensión superficial entre los dos componentes (partículas que van a dispersarse por un lado y agente dispersante por otro lado), o sea se origina una humectación. Por consiguiente se usa una multiplicidad de denominaciones sinónimas para agentes dispersantes (dispersantes), por ejemplo aditivo de dispersión, agentes
65 que impiden la deposición, humectantes, detergentes, coadyuvantes de suspensión o dispersión, emulsionantes etc.

El término de agente dispersante no ha de confundirse con el término de medio de dispersión, ya que éste último designa la fase continua de la dispersión (es decir el medio de dispersión líquido, continuo). En el contexto de la presente invención sirve el agente dispersante además también para el fin de estabilizar las partículas dispersas (es decir los nanotubos de carbono), es decir mantenerlas estables en la dispersión, y de manera eficaz evitar o al menos minimizar su reaglomeración; esto a su vez conduce a las viscosidades deseadas de las dispersiones resultantes, dado que de esta manera resultan en la práctica sistemas que pueden fluir, que pueden manejarse bien (y esto incluso en altas concentraciones de nanotubos de carbono dispersados).

Para particularidades más extensas con respecto a los términos “dispersantes”, “dispersar”, “agentes dispersantes”, “sistemas dispersos” y “dispersión” puede remitirse por ejemplo a Römpp Chemielexikon, 10ª edición, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/Nueva York, volumen 2, 1997, páginas 1014/1015, así como la bibliografía presentada allí, cuyo contenido o contenido declarativo total está incluido como referencia por el presente documento.

De acuerdo con una forma de realización especial de la presente invención se realiza la etapa de procedimiento (a) en presencia al menos de un desespumante. A este respecto puede usarse el desespumante o bien como aditivo único o sin embargo junto con al menos otro aditivo, en particular un agente dispersante (en particular tal como se ha descrito anteriormente). También el desespumante contribuye en múltiple sentido a una mejora significativa de las propiedades de dispersión o solubilización, sin embargo también desde el punto de vista de las propiedades de la incorporación del polímero y de los materiales compuestos resultantes de esta manera: por un lado impide el desespumante de manera eficaz una formación de espuma durante el ciclo de preparación de la dispersión o de la solución en el contexto de etapa de procedimiento (a). Por otro lado impide el desespumante sin embargo también una formación de espuma indeseada de la dispersión o de la solución preparada en la etapa de procedimiento (a) de los nanotubos de carbono (CNT) durante la introducción en la masa fundida del polímero o plástico, dado que esta introducción se realiza habitualmente con altas presiones. Adicionalmente, el desespumante hace sin embargo también que se impida una formación de espuma no deseada del polímero, en particular durante la introducción de la dispersión o de la solución de los nanotubos de carbono (CNT), lo que conduce como consecuencia también a propiedades mejoradas en el producto final, el material compuesto resultante.

Los desespumantes usados preferentemente de acuerdo con la invención se seleccionan en particular del grupo de desespumantes a base de aceite mineral o a base de silicona así como sus mezclas o combinaciones.

La cantidad de desespumante usado en la etapa de procedimiento (a) puede variar en amplios intervalos. En general se usan cantidades del 0,1 % al 300 % en peso, en particular del 0,5 % al 250 % en peso, preferentemente del 5 % al 200 % en peso, aún más preferentemente del 10 % al 150 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 % al 100 % en peso, del desespumante, respectivamente con respecto a los nanotubos de carbono (CNT), en la etapa de procedimiento (a). De acuerdo con la invención se usa el desespumante además en general en cantidades del 0,01 % al 20 % en peso, en particular del 0,02 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,03 % al 5 % en peso, aún más preferentemente del 0,05 % al 2 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,05 % al 1 % en peso, respectivamente con respecto a la dispersión o la solución resultantes.

En cuanto a la fase continua, en general líquida, usada en la etapa de procedimiento (a), en particular el disolvente o medio de dispersión usado en la etapa de procedimiento (a), puede tratarse entonces en este caso de un disolvente o medio de dispersión acuoso, orgánico o sin embargo acuoso-orgánico. En general se usa como fase líquida continua en la etapa de procedimiento (a) un disolvente o medio de dispersión que se encuentra en el estado agregado líquido en condiciones de dispersión o solubilización, en particular bajo presión atmosférica (101,325 kPa) y en un intervalo de temperatura de 10 °C a 100 °C, preferentemente de 25 °C a 70 °C. Con respecto a esto puede remitirse al estado de la técnica descrito anteriormente junto con la preparación de la dispersión o de la solución de los nanotubos de carbono (CNT).

En cuanto a la fase continua, en particular el disolvente o medio de dispersión, se selecciona entonces ésta generalmente de manera que presenta a presión atmosférica (101,325 kPa) un punto de ebullición en el intervalo de temperatura de 20 °C a 300 °C, preferentemente de 50 °C a 200 °C, de manera especialmente preferente de 60 °C a 150 °C.

De acuerdo con la invención se realiza la introducción de la dispersión o de la solución preparada en la etapa de procedimiento (a) de nanotubos de carbono (CNT) por medio de una bomba de alimentación y/o dosificación. A este respecto se realiza habitualmente la introducción con sollicitación con presión, en particular con una presión de elevación de 200 kPa a 10.000 kPa, preferentemente de 500 kPa a 5.000 kPa, preferentemente de 1.000 kPa a 4000 kPa, dado que la dispersión o la solución de los nanotubos de carbono (CNT) se introduce en el polímero fundido, de modo que la presión de vapor de la fase continua líquida debe contrarrestarse. De acuerdo con la invención se realiza la introducción con velocidad de dosificación constante y/o con precisión de dosificación constante, para que se garantice una introducción constante, uniforme en el polímero fundido y de esta manera resulte un producto final con calidad continuamente uniforme, homogénea.

Las bombas de alimentación y/o dosificación adecuadas de acuerdo con la invención se comercializan por ejemplo por ViscoTec Pumpen und Dosiertechnik GmbH, Töging/Inn, Alemania.

La introducción o la dosificación de la dispersión de CNT o de la solución de CNT en la masa fundida polimérica se realiza contra la presión de la masa fundida inmediatamente o directamente en la masa fundida para una dispersión momentánea o instantánea en el polímero, sin que pueden formarse aglomerados.

5 Habitualmente se dosifica la suspensión de CNT o la solución de CNT en fase líquida o se introduce o se incorpora en la masa fundida polimérica; a este respecto ha de tenerse en cuenta en particular la presión de vapor. Debido a este modo de procedimiento se obtienen resultados especialmente buenos.

10 En cuanto a la realización de la etapa de procedimiento (b), en particular la introducción de la dispersión o de la solución de nanotubos de carbono (CNT) preparada en la etapa de procedimiento (a) en la masa fundida al menos de un polímero, se realiza entonces esta etapa de procedimiento o esta introducción de acuerdo con la invención en un dispositivo de extrusión. De acuerdo con una forma de realización preferente, el dispositivo de extrusión está configurado como prensa extrusora de tornillo sin fin.

15 A este respecto se calienta el polímero ventajosamente al menos 10 °C, preferentemente al menos 20 °C, de manera especialmente preferente de 10 °C a 50 °C, por encima de su punto de fusión o intervalo de fusión. De esta manera se garantiza de manera eficaz que todo el polímero se encuentre en el estado fundido. Habitualmente, para los polímeros usados de acuerdo con la invención se usan temperaturas de 150 °C a 300 °C, en particular de 180 °C a 280 °C, es decir habitualmente se calientan en la etapa de procedimiento (b) los polímeros a temperaturas de 150
20 °C a 300 °C, en particular de 180 °C a 280 °C. Por el contrario, temperaturas excesivamente altas pueden conducir a una descomposición parcial o a una degradación parcial de los polímeros y aditivos eventualmente presentes, mientras que a temperaturas demasiado bajas existe el riesgo de que no exista ninguna masa fundida homogénea o no se funda el polímero al menos parcialmente.

25 De acuerdo con la presente invención, el dispositivo de extrusión presenta dispositivos de mezcla para la homogeneización, en particular mezclado, de la dispersión o de la solución de nanotubos de carbono (CNT) proporcionada en la etapa de procedimiento (a) con la masa fundida al menos de un polímero y un dispositivo de desgasificación, preferentemente para la desgasificación a presión reducida, para separar la fase continua líquida.

30 De acuerdo con una forma de realización especial, el dispositivo de extrusión puede estar subdividido en varias secciones o zonas. A este respecto puede comprender el dispositivo de extrusión una primera sección o una primera zona para la introducción del al menos un polímero, seguida de una sección de fusión (zona de fusión) para la fusión del polímero, a su vez seguida de una sección de introducción (zona de introducción) para la introducción de la dispersión o de la solución de los nanotubos de carbono (CNT), a su vez seguida de una sección de
35 homogeneización y desgasificación (zona de homogeneización y desgasificación), que se conecta a su vez con una sección de descarga (zona de descarga).

Se obtienen resultados especialmente buenos, en particular materiales compuestos de acuerdo con la invención con conductividad eléctrica de buena a excelente y al mismo tiempo propiedades mecánicas de buenas a excelentes cuando en la etapa de procedimiento (b) se realiza la introducción de la dispersión o de la solución de los CNT preparada previamente en la etapa de procedimiento (a) con alto número de revoluciones de la prensa extrusora, en particular del tornillo sin fin de transporte de la prensa extrusora y/o bajo caudal y/o con alto uso energético. En particular se usan según esto dispersiones de CNT o disoluciones de CNT finamente dividida de manera especial, tal como se ha definido anteriormente. preferentemente se realiza la introducción de la dispersión de CNT o de la
45 solución de CNT en la etapa de procedimiento (b) con un caudal con respecto al volumen de 1 a 1.000 ml/min, en particular de 2 a 500 ml/min, preferentemente de 5 a 200 ml/min, preferentemente de 10 a 100 ml/min. Se prefieren de acuerdo con la invención números de revoluciones de la prensa extrusora, en particular del tornillo sin fin de transporte de la prensa extrusora, en el intervalo de 100 a 1.000 r/min, en particular de 200 a 900 r/min, preferentemente de 300 a 800 r/min. Además son ventajosos caudales con respecto a la masa de acuerdo con la
50 invención del polímero en el intervalo de 0,1 a 100 kg/h, en particular 1 a 50 kg/h, preferentemente de 2 a 25 kg/h, preferentemente de 3 a 15 kg/h.

En el contexto de la etapa de procedimiento (b) se realiza simultáneamente la separación de la fase continua de la dispersión de CNT o de la solución de CNT (por ejemplo agua y/o disolvente orgánico etc.). A este respecto se obtienen o se ajustan preferentemente contenidos residuales en fase continua, en particular contenidos en agua residual, de como máximo el 1 % en peso, preferentemente como máximo del 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente como máximo del 0,3 % en peso, de manera muy especialmente preferente como máximo del 0,2 % en peso, con respecto al producto final (es decir con respecto al material compuesto de acuerdo con la invención). Se obtienen resultados especialmente buenos cuando la separación de la fase continua de la dispersión
55 de CNT o dispersión de CNT se realiza en varias etapas, en particular al menos en dos etapas, preferentemente en un dispositivo de extrusión, pudiendo presentar el dispositivo de extrusión los correspondientes dispositivos de descarga o de desgasificación para la descarga o evacuación de la fase continua generalmente en forma gaseosa debido a las temperaturas usadas, tal como se describe aún a continuación.

65 Un dispositivo de extrusión usado preferentemente de acuerdo con la invención de acuerdo con un ejemplo de realización está reproducido en las representaciones de figuras de acuerdo con la figura 2 y 3.

Muestra:

- la figura 2 una vista lateral de una prensa extrusora que puede usarse en el contexto de la invención en representación parcialmente abierta;
- 5 la figura 3 una sección transversal vertical a través de la prensa extrusora con una disposición de la máquina de tornillo sin fin de desgasificación con retención de acuerdo con la figura 2.

El ejemplo de realización representado en el dibujo de acuerdo con las figuras 2 y 3 presenta una prensa extrusora 1. Ésta se acciona por medio de un motor 2 a través de un acoplamiento 3 y un engranaje 4. La prensa extrusora 1 presenta una carcasa 6 dotada de una calefacción 5, en la que están configurados dos orificios de carcasa 7, 8 que engranan uno en otro aproximadamente en forma de 8 con ejes 9, 10 paralelos uno con respecto a otro. En estos orificios de carcasa 7, 8 están dispuestos dos árboles de tornillo sin fin 11, 12, que están acoplados al engranaje 4. Los árboles de tornillo sin fin 11, 12 se accionan en el mismo sentido. La prensa extrusora 1 presenta un embudo de alimentación 14 dispuesto en una dirección de transporte 13 detrás del engranaje 4, mediante el cual se alimenta el plástico (polímero) que va a tratarse o se alimentan los plásticos (polímeros) que van a tratarse y con el que se conecta una zona de entrada 15. A continuación de esto está configurada una zona de fusión 16. A la zona de fusión 16 le sigue la zona de transporte 17. A continuación de esto está configurada la zona de mezclado de carga 18. Posteriormente a ésta está dispuesta la zona de retención 19. A ésta le sigue la zona de transporte 20 y la zona de homogeneización 21. A continuación de esto está configurada una zona de desgasificación a vacío 22, con la que se conecta una zona de mezclado 23. A esta zona de mezclado 23 le sigue una zona de retención 24, detrás de la cual se encuentra una zona de desgasificación a vacío 25. Con esto se conecta una zona de establecimiento de la presión 26 y con esto una zona de descarga 27.

En la zona de entrada 15, los árboles de tornillo sin fin 11, 12 presentan elementos de tornillo sin fin 28. En la zona de fusión 16 están dotados de elementos de amasado 29. En la zona de transporte 17 están dispuestos a su vez elementos de tornillo sin fin 30. En la zona de mezclado de carga 18 están previstos elementos de mezcla 33, tal como se conocen previamente por el documento DE 41 34 026 C2 (de manera correspondiente el documento US 5 318 358 A). Además, a través de un dispositivo de dosificación de suspensión 31 se conduce una dispersión o una solución de nanotubos de carbono y eventualmente aditivos en una fase líquida continua a través de la conducción de transporte 32 en el orificio de carcasa.

En la zona de retención 19 están previstos elementos de retención 34 en forma de elementos de tornillo sin fin de recirculación o similares. En la zona de transporte 20 están dispuestos elementos de tornillo sin fin 35 y en la zona de homogeneización 21 elementos de mezcla 36.

En la zona de desgasificación a vacío 22 están previstos elementos de tornillo sin fin 37 y en la zona de mezcla 23 están previstos elementos de amasado 38.

En la zona de retención 24 están previstos a su vez elementos de retención 39. En la zona de desgasificación a vacío 25, la zona de establecimiento de la presión 26 posterior y la zona de descarga 27 están previstos a su vez elementos de tornillo sin fin 40. Con la zona de establecimiento de la presión 26 y la zona de descarga 27 se conecta una boquilla 42.

En la zona de desgasificación a vacío 25 se desgasifica a vacío el plástico (polímero) fundido a través de una conducción de conexión 41.

En la zona de desgasificación a vacío 22 desemboca una máquina de tornillo sin fin de desgasificación con retención 43 radialmente con respecto al eje 9 en un orificio de carcasa 7. Ésta presenta un motor de accionamiento 45 que está acoplado a través de un acoplamiento 46 con un engranaje 47, por el que se accionan en el mismo sentido dos tornillos sin fin de transporte que se peinan de manera hermética entre sí 48, 49. Los tornillos sin fin de transporte 48, 49 están dispuestos en orificios de carcasa 50 que atraviesan uno en otro igualmente en forma de 8, que desembocan por medio de un orificio de desgasificación con retención 43 en la carcasa 6 en el orificio de carcasa 7 y llegan hasta la proximidad de los elementos de tornillo sin fin 37.

En la máquina de tornillo sin fin de desgasificación con retención 43 se retiene el plástico fundido a través de los tornillos sin fin accionados en el mismo sentido y se desgasifica a través de un orificio de desgasificación 52 en la carcasa 51 contra la presión atmosférica.

Por medio de los elementos de retención 34 se consigue que el plástico (polímero) fundido en la zona de fusión 16 llene completamente la sección transversal de tornillo sin fin al menos en la zona de mezcla de carga 18. A este respecto se selecciona el número de revoluciones de la prensa extrusora de modo que la presión en la zona de mezcla 18 se encuentra por encima de la presión de vapor, por ejemplo por encima de 2000 kPa con polietileno (PE) o polipropileno (PP) a una temperatura de 200 °C.

El dispositivo de dosificación 31 para la dispersión o la solución puede diseñarse de modo que durante la dosificación de la suspensión puede superar la presión imperante en la zona de mezclado 18.

En la práctica ha dado buen resultado seleccionar el diámetro de la conducción de transporte 32 mayor de 4 mm para prevenir obstrucciones de las conducciones de transporte.

5 El plástico (polímero) fundido y mezclado con dispersión (es decir disolvente o medio de dispersión, nanotubos de carbono y eventualmente aditivos) llega a la zona de retención 19 en la zona de transporte 20. A partir de aquí se reduce la presión en la prensa extrusora, y las proporciones de disolvente o medio de dispersión (por ejemplo proporciones de agua de la dispersión o de la solución) se evaporan y se descargan a través de la abertura de desgasificación con retención 43 de la máquina de tornillo sin fin de desgasificación con retención 43. El número de revoluciones de la máquina de tornillo sin fin de desgasificación con retención 43 se selecciona de modo que el
10 plástico (polímero) fundido se retenga de manera segura de funcionamiento.

Para impedir un enfriamiento excesivamente fuerte de la masa fundida de plástico mediante la entalpía de condensación, se introduce en la zona de mezcla 23 por medio de los elementos de amasado 38 energía mecánica en la masa fundida de plástico.

15 A continuación se retiran restos que quedan aún de humedad y eventualmente disolvente en la zona de desgasificación a vacío 25 a través de la conducción de conexión 41.

20 Los dispositivos de extrusión adecuados de acuerdo con la invención se comercializan por ejemplo por Coperion GmbH (antes: Coperion Werner & Pfleiderer GmbH & Co. KG), Stuttgart, Alemania.

Generalmente puede realizarse el procedimiento de acuerdo con la invención de manera continua o semicontinua. En particular pueden realizarse a este respecto la etapa de procedimiento (a) de manera discontinua y las siguientes etapas de procedimiento (b) y (c) de manera continua.

25 En el contexto de la presente invención pueden incorporarse los nanotubos de carbono (CNT) con altas concentraciones o altos grados de relleno en el polímero o el plástico. En general pueden incorporarse los nanotubos de carbono (CNT) en cantidades del 0,001 % al 20 % en peso, en particular del 0,1 % al 15 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 12% en peso, de manera especialmente preferente del 1 % al 10 % en peso, con respecto al material compuesto de polímero o nanotubos de carbono (CNT).

En cuanto a los nanotubos de carbono (CNT) usados en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención, puede realizarse entonces para ello lo siguiente.

35 En el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse nanotubos de carbono (CNT) casi cualesquiera, tales como pueden fabricarse según procedimientos conocidos por el estado de la técnica o sin embargo pueden obtenerse como productos habituales en el comercio (por ejemplo por Bayer MaterialScience AG, Leverkusen).

40 Los nanotubos de carbono (CNT) usados de acuerdo con la invención pueden ser por ejemplo nanotubos de carbono de una pared (*Single-Wall Carbon Nanotubes* = SWCNT o SWNT) o nanotubos de carbono de múltiples paredes (*Multi-Wall Carbon Nanotubes* = MWCNT o MWNT), en particular nanotubos de carbono de 2 a 30 paredes, preferentemente de 3 a 15 paredes. Los nanotubos de carbono (CNT) usados de acuerdo con la invención pueden presentar diámetros internos promedio de 0,4 a 50 nm, en particular de 1 a 10 nm, preferentemente de 2 a 6 nm, y/o diámetros externos promedio de 1 a 60 nm, en particular de 5 a 30 nm, preferentemente de 10 a 20 nm. Los nanotubos de carbono (CNT) usados de acuerdo con la invención pueden presentar longitudes promedio de 0,01 a 1.000 µm, en particular de 0,1 a 500 µm, preferentemente de 0,5 a 200 µm, de manera especialmente preferente de 1 a 100 µm.

50 Además, los nanotubos de carbono (CNT) usados de acuerdo con la invención pueden presentar una resistencia a la tracción por nanotubo de carbono de al menos 1 GPa, en particular al menos 5 GPa, preferentemente al menos 10 GPa, y/o un módulo de elasticidad por nanotubo de carbono de al menos 0,1 TPa, en particular al menos 0,5 TPa, preferentemente al menos 1 TPa, y/o una conductividad térmica de al menos 500 W/mK, en particular al menos 1.000 W/mK, preferentemente al menos 2.000 W/mK, y/o una conductividad eléctrica de al menos 10³ S/cm, en particular al menos 0,5 · 10⁴ S/cm, preferentemente al menos 10⁴ S/cm.

Los nanotubos de carbono (CNT) usados habitualmente presentan una densidad aparente en el intervalo de 0,01 a 0,3 g/cm³, en particular de 0,02 a 0,2 g/cm³, preferentemente de 0,1 a 0,2 g/cm³, y se encuentran como aglomerados o conglomerados de una multiplicidad de nanotubos de carbono (CNT), en particular en forma muy enredada.

60 Los nanotubos de carbono (CNT) usados de acuerdo con la invención están disponibles comercialmente, por ejemplo por Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, por ejemplo la serie de productos Baytubes[®] (por ejemplo Baytubes[®] C 150 P).

65 Básicamente pueden estar configurados los nanotubos de carbono usados por ejemplo del tipo cilindro, tipo rollo o del tipo con estructura a modo de cebolla, respectivamente de una pared o de múltiples paredes, preferentemente

de múltiples paredes.

De acuerdo con una forma de realización preferente pueden presentar los nanotubos de carbono (CNT) usados una proporción de longitud con respecto al diámetro externo de ≥ 5 , preferentemente ≥ 100 .

5 De acuerdo con una forma de realización especial pueden usarse los nanotubos de carbono (CNT) en forma de aglomerados; a este respecto los aglomerados pueden presentar en particular un diámetro promedio en el intervalo de 0,05 a 5 mm, preferentemente de 0,1 a 2 mm, de manera especialmente preferente de 0,2 a 1 mm.

10 De acuerdo con una forma de realización de nuevo especial pueden presentar los nanotubos de carbono (CNT) usados un diámetro promedio de 3 bis 100 nm, preferentemente de 5 a 80 nm, de manera especialmente preferente de 6 a 60 nm.

15 Por ejemplo pueden seleccionarse los nanotubos de carbono (CNT) del tipo rollo con varias capas de grafeno que se encuentra agrupadas o enrolladas para formar un apilamiento. Productos de este tipo están disponibles por ejemplo por Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, así por ejemplo la serie de productos Baytubes[®] (por ejemplo Baytubes[®] C 150 P).

20 Tal como se ha descrito anteriormente, pueden usarse como nanotubos de carbono en el sentido de la invención en particular todos los nanotubos de carbono de una pared o de múltiples paredes por ejemplo del tipo cilindro, tipo rollo o con estructura a modo de cebolla. Se prefieren nanotubos de carbono de múltiples paredes del tipo cilindro, tipo rollo o sus mezclas.

25 Tal como se ha descrito anteriormente, se usan de manera especialmente preferente nanotubos de carbono con una proporción de longitud con respecto al diámetro externo superior a 5, preferentemente superior a 100.

30 Tal como se ha descrito anteriormente, los nanotubos de carbono se usan de manera especialmente preferente en forma de aglomerados, presentando los aglomerados en particular un diámetro promedio en el intervalo de 0,05 a 5 mm, preferentemente de 0,1 a 2 mm, de manera especialmente preferente de 0,2 a 1 mm.

Los nanotubos de carbono que pueden usarse de acuerdo con la invención presentan de manera especialmente preferente esencialmente un diámetro promedio de 3 a 100 nm, preferentemente de 5 a 80 nm, de manera especialmente preferente de 6 a 60 nm.

35 A diferencia de los CNT conocidos mencionados anteriormente del tipo rollo con únicamente una capa de grafeno continua o interrumpida se usan de acuerdo con la invención también aquellas estructuras de CNT que están compuestas de varias capas de grafeno que se encuentran agrupadas o enrolladas para formar un apilamiento ("tipo multirollo"). Estos nanotubos de carbono y aglomerados de nanotubos de carbono de esto son por ejemplo objeto del documento DE 102007 044 031 o del documento US 2009/0124705 A1. Esta estructura de CNT se comporta con respecto a los nanotubos de carbono del tipo rollo sencillo comparativamente como la estructura de nanotubos de carbono cilíndricos de múltiples paredes ("cylindrical MWNT") con respecto a la estructura de los nanotubos de carbono cilíndricos de una pared ("cylindrical SWNT").

45 De manera distinta que en las estructuras a modo de cebolla ("*onion type structure*") discurren las capas de grafeno o grafito individuales en estos nanotubos de carbono, observados en sección transversal, evidentemente de manera continua desde el centro de los CNT hasta el borde externo sin interrupción. Esto puede permitir por ejemplo una intercalación mejorada y más rápida de otros materiales en la estructura de tubos, dado que están a disposición bordes más abiertos que la zona de entrada de la intercalación en comparación con CNT con estructura tipo rollo sencilla (Carbon 34, 1996, 1301-3) o CNT con estructura a modo de cebolla (Science 263, 1994, 1744-7).

50 Los procedimientos conocidos actualmente para la fabricación de nanotubos de carbono comprenden en particular procedimientos de arco eléctrico, de ablación por láser y catalíticos. En muchos de estos procedimientos se forman hollín, carbono amorfo y fibras con diámetro alto como productos secundarios. En el procedimiento catalítico puede diferenciarse entre la deposición de partículas de catalizador soportadas y la deposición de centros de metal formados in situ con diámetros en el intervalo de nanómetros (el denominado "procedimiento de flujo"). En la fabricación por medio de la deposición catalítica de carbono de hidrocarburos en forma de gas en condiciones de reacción (a continuación denominada también "CCVD" o "*catalytic carbon vapour deposition*") se usan como posibles donantes de carbono acetileno, metano, etano, etileno, butano, buteno, butadieno, benceno u otros productos de partida que contienen carbono. Preferentemente se usan por tanto de acuerdo con la invención CNT que pueden obtenerse a partir de procedimientos catalíticos.

60 Los catalizadores incluyen por regla general metales, óxidos metálicos o componentes metálicos que pueden descomponerse o que pueden reducirse. Por ejemplo se mencionan en el estado de la técnica como metales para el catalizador Fe, Mo, Ni, V, Mn, Sn, Co, Cu y otros elementos de grupos secundarios. Los metales individuales si bien tienen en la mayoría de los casos la tendencia a fomentar la formación de nanotubos de carbono, sin embargo se consiguen conforme al estado de la técnica altos rendimientos y bajas proporciones de carbono amorfo

ventajosamente con tales catalizadores metálicos, que se basan en una combinación de los metales mencionados anteriormente. Los CNT que pueden obtenerse usando catalizadores mixtos se usan en consecuencia preferentemente de acuerdo con la invención.

- 5 Los sistemas de catalizador especialmente ventajosos para la fabricación de CNT a base de combinaciones de metales o compuestos de metal que contienen dos o más elementos de la serie Fe, Co, Mn, Mo y Ni.

10 La formación de nanotubos de carbono y las propiedades de los nanotubos de carbono formados dependen en general de manera compleja del componente metálico usado como catalizador o de una combinación de varios componentes metálicos, del material de soporte de catalizador eventualmente usado y de la interacción entre el catalizador y el soporte, del gas de producto de partida y la presión parcial del gas de producto de partida, de una mezcla de hidrógeno u otros gases, de la temperatura de reacción y del tiempo de permanencia o del reactor usado.

15 Un procedimiento que va a usarse de manera especialmente preferente para la fabricación de nanotubos de carbono se conoce por el documento WO 2006/050903 A2.

20 En los distintos procedimientos mencionados hasta aquí con el uso de distintos sistemas de catalizador se fabrican nanotubos de carbono de distintas estructuras, que pueden tomarse del procedimiento predominantemente como polvos de nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono adecuados más preferentemente para la invención se obtienen según procedimientos que se describen básicamente en las citas bibliográficas siguientes:

25 La fabricación de nanotubos de carbono con diámetros inferiores a 100 nm se describe por primera vez en el documento EP 0 205 556 B1. Para la fabricación se usan hidrocarburos ligeros (es decir alifáticos de cadena corta o mediana o aromáticos de uno o dos núcleos) y un catalizador a base de hierro, en el que se descomponen compuestos de soporte de carbono a una temperatura por encima de 800 °C a 900 °C.

30 El documento WO 86/03455 A1 describe la fabricación de filamentos de carbono, que presentan una estructura cilíndrica con un diámetro constante de 3,5 a 70 nm, una proporción de aspecto (es decir proporción de longitud con respecto a diámetro) superior a 100 y una región de núcleo. Estas fibrillas están constituidas por muchas capas continuas de átomos de carbono ordenados, que están dispuestas concéntricamente alrededor del eje cilíndrico de las fibrillas. Estos nanotubos a modo de cilindro se fabricaron según un procedimiento CVD a partir de compuestos que contienen carbono por medio de una partícula que contiene metal a una temperatura entre 850 °C y 1200 °C.

35 Por el documento WO2007/093337A2 se ha conocido aún un procedimiento para la fabricación de un catalizador que es adecuado para la fabricación de nanotubos de carbono convencionales con estructura cilíndrica. Con el uso de este catalizador en un lecho sólido se obtienen rendimientos más altos de nanotubos de carbono cilíndricos con un diámetro en el intervalo de 5 a 30 nm.

40 Otra vía completamente distinta para la fabricación de nanotubos de carbono cilíndricos se describió por Oberlin, Endo y Koyam (Carbon 14, 1976, 133). A este respecto se usan hidrocarburos aromáticos, tales como por ejemplo benceno, en un catalizador metálico. Los tubos de carbono producidos muestran un núcleo hueco grafitico, bien definido, que tiene aproximadamente el diámetro de la partícula de catalizador y sobre el que se encuentra otro carbono menos grafiticamente ordenado. Todos los tubos pueden grafitizarse mediante tratamiento a alta temperatura (aproximadamente 2.500 °C a 3.000 °C).

45 La mayor parte de los procedimientos mencionados anteriormente (con arco eléctrico, pirolisis por pulverización o CVD etc.) se usan hoy en día para la fabricación de nanotubos de carbono. La fabricación de nanotubos de carbono cilíndricos de una pared es sin embargo mecánicamente muy costosa y transcurre según los procedimientos conocidos con velocidad de formación muy baja y con frecuencia también con muchas reacciones secundarias que conducen a una alta proporción de impurezas no deseadas, es decir el rendimiento de tales procedimientos es comparativamente bajo. Por tanto, la fabricación de nanotubos de carbono de este tipo es también actualmente aún extremadamente costosa técnicamente, y se usan por tanto sobre todo para aplicaciones altamente especializadas en cantidades bajas. Su uso es sin embargo concebible para la invención, sin embargo menos preferentemente que el uso de CNT de múltiples paredes del tipo cilindro o rollo.

50 La fabricación de nanotubos de carbono de múltiples paredes en forma de nanotubos cilíndricos sin costuras conectados uno en otro o también en forma de las estructuras de tipo rollo o a modo de cebolla descritas se realiza actualmente de manera comercial en grandes cantidades predominantemente con el uso de procedimientos catalíticos. Estos procedimientos muestran habitualmente un rendimiento más alto que los procedimientos de arco eléctrico y otros mencionados anteriormente y actualmente se realizan normalmente a escala de kilogramo (algunos cientos de kilogramos por día a nivel mundial). Los nanotubos de carbono de múltiples paredes así fabricados son por regla general bastante más económicos que los nanotubos de una pared y se usan por tanto por ejemplo como aditivos que aumentan el rendimiento en otros materiales.

65

Otro objeto de la presente invención (de acuerdo con un **segundo aspecto** de la presente invención son materiales compuestos, que contienen al menos un polímero por un lado y nanotubos de carbono (CNT) por otro lado, en particular tal como pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención descrito anteriormente.

5 En particular son objeto de la presente invención materiales compuestos, que comprenden al menos un polímero por un lado y nanotubos de carbono (CNT) por otro lado, tal como pueden obtenerse en particular mediante el procedimiento descrito anteriormente según la presente invención, presentando los materiales compuestos de acuerdo con la invención en general un contenido en nanotubos de carbono (CNT) del 0,001 % al 20 % en peso, en particular del 0,1 % al 15 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 12 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 % al 10 % en peso, con respecto al material compuesto.

15 Los materiales compuestos de acuerdo con la invención pueden comprender además, en particular de manera condicionada por la fabricación, al menos un agente dispersante (dispersante), en particular tal como se ha definido anteriormente, preferentemente en cantidades del 0,01 % al 300 % en peso, en particular en cantidades del 0,05 % al 250 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 200 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 % al 150 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 1 % al 100 % en peso, respectivamente con respecto a los nanotubos de carbono (CNT). El agente dispersante permite en el transcurso del procedimiento de fabricación una incorporación buena y especialmente homogénea de los nanotubos de carbono (CNT).

20 Además, los materiales compuestos de acuerdo con la invención pueden comprender, en particular igualmente de manera condicionada por la fabricación, al menos un desespumante, en particular tal como se ha definido anteriormente, preferentemente en cantidades del 0,01 % al 200 % en peso, en particular del 0,05 % al 175 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 150 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,2 % al 100 % en peso, respectivamente con respecto a los nanotubos de carbono (CNT). También el desespumante garantiza (tal como el agente dispersante) en el transcurso del procedimiento de fabricación una incorporación buena como homogénea de los nanotubos de carbono (CNT).

25 Además, los materiales compuestos de acuerdo con la invención presentan propiedades eléctricas o conductoras excelentes.

30 En particular, los materiales compuestos de acuerdo con la invención tienen valores de resistencia eléctrica excelentes. A la resistencia eléctrica de un aislante entre dos electrodos discretos junto a o en una probeta de cualquier forma se denomina resistencia de aislamiento, distinguiéndose tres tipos distintos de resistencias, concretamente resistencia volúmica o resistencia volúmica específica (resistencia de volumen), resistencia superficial o resistencia superficial específica y resistencia entre tapones. Por resistencia volúmica se entiende la resistencia medida entre dos electrodos planos en el interior del material, en particular determinada según la norma DIN IEC 60 093 VDE 0303/30; cuando se calcula la resistencia volúmica en un cubo de 1 cm de longitud de arista, se obtiene la resistencia volúmica específica. La resistencia superficial, por el contrario, proporciona información sobre el estado de aislamiento que impera en la superficie de una sustancia aislante, en particular igualmente determinada según la norma DIN IEC 60 093 VDE 0303/30. Para particularidades extensas con respecto a esto puede remitirse por ejemplo a Schwarz/ Ebeling (Hrsg.), Kunststoffkunde, 9ª edición, Vogel Buchverlag, Würzburg, 2007, en particular capítulo 6.4 "Elektrische Eigenschaften".

45 Como alternativa puede determinarse la resistencia superficial también según un procedimiento, tal como está representado esquemáticamente en la figura 4 y está representado también en los ejemplos de realización. La medición de la resistencia superficial eléctrica se realiza según este procedimiento, tal como se representa en la figura 4, en probetas con un diámetro de 80 mm y un espesor de 2 mm, que se fabrican por medio de un procedimiento de prensado. Para los distintos polímeros, tales como se usan en los ejemplos de realización, se usan por ejemplo las siguientes temperaturas para la fabricación de las placas para prensar: polipropileno 200 °C; polietileno 220 °C; poliamida 280 °C. Tal como muestra la figura 4, se aplican en las probetas circulares 22 dos tiras de plata conductoras 23, 24, cuya longitud B coincide con su distancia L, de modo que se define una superficie cuadrada s_q (cuadrado). A continuación se prensan los electrodos de un aparato de medición de resistencia 25 sobre las tiras de plata conductoras 23, 24 y se lee el valor de resistencia en el aparato medidor 25. Como voltaje de medición se usa con resistencias hasta 3×10^7 Ohm/s 9 Volt y a partir de 3×10^7 Ohm/s 100 Volt.

55 Así, los materiales compuestos de acuerdo con la invención tienen en particular una resistencia superficial, en particular resistencia superficial específica, inferior a 10^8 Ohm, en particular menos de 10^7 Ohm, preferentemente menos de 10^6 Ohm, preferentemente menos de 10^5 Ohm, de manera especialmente preferente menos de 10^3 Ohm.

60 Además, los materiales compuestos de acuerdo con la invención tienen en particular una resistencia volúmica (resistencia de volumen), en particular resistencia volúmica específica (resistencia de volumen), inferior a 10^{12} Ohm · cm, en particular menos de 10^{11} Ohm · cm, preferentemente menos de 10^{10} Ohm · cm, preferentemente menos de 10^9 Ohm · cm, de manera especialmente preferente menos de 10^8 Ohm · cm, de manera muy especialmente preferente menos de 10^7 Ohm · cm.

65 Además, los materiales compuestos de acuerdo con la invención tienen propiedades mecánicas excelentes, tal

como en particular resistencias al impacto, alargamientos de rotura y por estirado, tensiones de fluencia, módulos de tracción etc. excelentes.

5 Finalmente es otro objeto de la presente invención (de acuerdo con un **tercer aspecto** de la presente invención) el uso de los materiales compuestos descritos anteriormente según la presente invención en el sector de la electrónica y electrotecnia, de la técnica e industria informática, de semiconductores y de medición, de la técnica aeronáutica y aeroespacial, de la industria de envasado, de la industria automovilística así como de la técnica de refrigeración.

10 En particular pueden usarse los materiales compuestos descritos anteriormente la fabricación de piezas, componentes, estructuras, dispositivos o similares conductores o semiconductores, en particular para el sector de la electrónica y electrotecnia, de la técnica e industria informática, de semiconductores y de medición, de la técnica aeronáutica y aeroespacial, de la industria de envasado, de la industria automovilística así como de la técnica de refrigeración.

15 La presente invención, en particular el procedimiento de acuerdo con la invención y los materiales compuestos obtenidos de esta manera están unidos con una multiplicidad de particularidades y propiedades ventajosas que caracterizan la invención con respecto al estado de la técnica.

20 En el contexto de la presente invención pueden introducirse nanotubos de carbono (CNT) de manera y modo eficaces y reproducidos en polímeros o plásticos orgánicos.

25 En el contexto de la invención resultan materiales compuestos a base de polímeros o plásticos orgánicos por un lado y nanotubos de carbono (CNT) por otro lado con grados de relleno o concentraciones superiores de nanotubos de carbono (CNT) y con homogeneidad mejorada, lo que conduce igualmente a una mejora de las propiedades eléctricas como mecánicas. En particular, los materiales compuestos de acuerdo con la invención presentan resistencias superficial y volúmica mejoradas así como una estabilidad mecánica mejorada en comparación con el estado de la técnica.

30 En el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención pueden introducirse nanotubos de carbono (CNT) con altas concentraciones, precisiones de dosificación exactas, altos caudales y homogeneidades excelentes en los polímeros o plásticos mencionados anteriormente.

35 En el contexto de la presente invención pueden hacerse reaccionar también polímeros susceptibles frente a disolventes y/o agua. Por ejemplo puede destacarse en el caso de poliamidas que éstas (aunque se trata de polímeros susceptibles frente a agua, que en general en presencia de agua tienden durante la preparación de mezcla según el estado de la técnica a la degradación hidrolítica) en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse o tratarse sin más (incluso en presencia de agua), siendo posible incluso introducir una suspensión de CNT acuosa para fabricar un material compuesto correspondiente; a este respecto no tiene lugar por tanto ninguna degradación hidrolítica del polímero, en particular dado que tiene lugar una carga con agua únicamente muy breve (y esto a alta presión).

45 Generalmente se consigue de acuerdo con la invención en los productos finales humedades residuales muy pequeñas o casi nada de humedad residual, lo que no habría de esperarse en caso de la preparación de mezcla de cantidades grandes de agua.

Otras configuraciones, modificaciones y variaciones de la presente invención pueden distinguirse y realizarse sin más por el experto con la lectura de la descripción, sin que éste abandone a este respecto el contexto de la presente invención.

50 La presente invención se ilustra por medio de los siguientes ejemplos de realización, que sin embargo no deben limitar la presente invención.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN:

55 Realización de ensayo general

60 Con el uso de un molino de bolas con agitador de Hosokawa Alpine AG, Augsburg, Alemania, se fabrican dispersiones acuosas de nanotubos de carbono con concentraciones variables en presencia de aditivos de dispersantes (agente dispersante o humectante así como desespumante), que a continuación se introduce por medio de una bomba de dosificación/alimentación de ViscoTec Pumpen y Dosiertechnik GmbH, Töging/Inn, Alemania, en un dispositivo de extrusión (Coperion GmbH, antes: Coperion Werner & Pfleiderer GmbH & Co. KG, Stuttgart, Alemania) con polímero fundido con homogeneización o mezclado y con separación de la fase continua líquida (agua). Tras extruir y dejar enfriar la mezcla así obtenida de polímero fundido y nanotubos de carbono (CNT) hasta la solidificación del polímero se obtienen materiales compuestos de acuerdo con la invención a base de 65 polímero y nanotubos de carbono (CNT).

Preparación de los agentes dispersantes (dispersantes) que pueden usarse de acuerdo con la invención

Ejemplo de preparación 1 (ejemplo 3 de acuerdo con el documento EP 0 154 678 A1)

5 Bajo atmosfera protectora se homogeneizan 7,7 partes de un poliisocianato a base de hexametilendiisocianato alifático del tipo biuret con un contenido en NCO libre del 22 % con 23 partes de acetato de etilglicol y 10,2 partes de un metoxipoli(etilenglicol) monohidroxi-funcional con un peso molecular promediado en número Mn de 750, disuelto en 15 partes de acetato de etilglicol, se mezclan con 0,004 partes de dilaurato de dibutilestano y se calienta hasta 50 °C. Tras la eliminación por reacción de un tercio de los grupos NCO se añaden 5,4 partes de polietilenglicol con un peso molecular promediado en número Mn de 800, disuelto en 15 partes de acetato de etilglicol. Después de que haya reaccionado el 66 % de los grupos NCO usados, se diluye con 23 partes de acetato de etilglicol y se añaden 1,7 partes de 1-(2-aminoetil)piperazina. Se agita aún a 70 °C durante dos horas. El producto es amarillento y ligeramente viscoso.

15 Ejemplo de preparación 2 (ejemplo de acuerdo con el documento EP 1 640 389)

Ejemplo de un agente dispersante que puede usarse de acuerdo con la invención a base de un copolímero modificado con grupos poliéter de anhídridos de 1,2-ácido insaturados: se dispone una mezcla de 80 g de ácido graso de girasol conjugado, 37 g de anhídrido maleico y 42 g de polioxi(etil)enilmetil éter con un peso molecular promedio de 450 y se calienta con agitación hasta 137 °C. En el intervalo de 4 horas se añade gota a gota una solución de 4,4 g de perbenzoato de terc-butilo en 53 g de dipropilenglicoldimetil éter. Tras finalizar la adición se agita aún durante 0,5 horas a 137 °C. El producto obtenido tiene un cuerpo sólido del 75 %. Se mezclan 91 g de este producto con 84 g de un alcoxilato de monoamino primario con una proporción de EO/PO de 70/30 y un peso molecular promedio de 2.000 y 0,2 g de ácido para-toluensulfónico y se agitan durante 3 horas a 170 °C. A continuación se monta un separador de agua y se elimina por destilación durante 3 horas a 170 °C el agua de reacción. El producto obtenido tiene un índice de amino de <1 mg de KOH/g y un índice de acidez de 46 mg de KOH/g.

Preparación de desespumantes que pueden usarse de acuerdo con la invención

30 Como desespumantes pueden usarse de acuerdo con la invención por ejemplo desespumantes de aceite mineral (por ejemplo, el ejemplo 5 de acuerdo con el documento DE 32 45 482 A1) o sin embargo como alternativa desespumantes de silicona (por ejemplo, el ejemplo 8 de acuerdo con el documento DE 199 17 186 C1).

35 Preparación de dispersiones de CNT que pueden usarse de acuerdo con la invención

Materiales: agua, humectante o agente dispersante (de acuerdo con el ejemplo), desespumante (de acuerdo con el ejemplo), MWCNT (Baytubes® C150P)

Aparatos: molino de bolas con agitador con perlas, bomba, recipiente de almacenamiento con agitador (dispositivo agitador)

Fórmulas de ejemplo:

Desespumante	0,01 % - 10 %
Humectante o agente dispersante	1 % - 20 %
MWCNT	3 % - 10 %
Agua	hasta el 100 %

45 Procedimiento de preparación de 50 kg de una dispersión de CNT al 3 % en agua:

Se dosifican 45,8 kg de agua en un recipiente de almacenamiento y se hacen circular de manera constante con fuerzas de cizallamiento bajas. A continuación se dosifican con bajas fuerzas de cizallamiento 2,3 kg de humectante o agente dispersante y se mezclan aproximadamente durante otros 10 minutos. A esto se añaden lentamente 0,5 kg de desespumantes y se incorporan durante 5 minutos igualmente a bajas fuerzas de cizallamiento, hasta que el medio se encuentre absolutamente homogéneo. Le sigue una dosificación muy lenta de 1,5 kg de nanotubos de carbono en el medio existente. Para garantizar la circulación constante de la dispersión previa, es necesario con contenido creciente en CNT eventualmente un aumento de las fuerzas de cizallamiento del dispositivo agitador. Si se encuentran todos los componentes en el recipiente de almacenamiento, se deja agitar la dispersión previa durante 30 minutos con fuerzas de cizallamiento medias, hasta que parezca homogénea. Ahora se realiza una dispersión continua con mezclado con agitación por medio del molino de bolas con agitador. Mediante un tubo flexible de aspiración en la válvula de salida del recipiente de almacenamiento se alimenta la dispersión a través de una bomba al molino de bolas con agitador y en el espacio de molienda se dispersa mediante perlas de óxido de zirconio. Un tubo flexible de salida colocado detrás del espacio de molienda se suspende a través del recipiente de almacenamiento, de modo que la parte dispersada fluye de nuevo hacia el interior del recipiente de almacenamiento y se mezcla constantemente mediante la rotación del dispositivo agitador con la otra parte de la dispersión. La dispersión continua se realiza aproximadamente durante 5 horas o hasta que una salida de vidrio de la dispersión

ES 2 440 766 T3

presenta una superficie lisa, brillante y libre de aglomerados.

Descripción del molino de bolas con agitador:

5 Molino de bolas con agitador de Hosokawa Alpine AG del tipo 90 AHM y 132 AHM

Elección del equipo con los siguientes objetivos:

- 10 • romper el granulado duro mediante bolas de molienda (al menos dimensión de 1,4 a 1,7 mm o de 2,0 a 2,5 mm)
- reducir la presión mecánica (anchura del intersticio del patrón de tamizado > granulado de CNT, 1 mm; diámetro del tubo flexible grande)
- optimizar el enfriamiento (enfriamiento del recipiente de molienda de doble pared, tubo de unidad enchufable de SiC; enfriamiento del recipiente de circulación de doble pared)
- 15 • reducir la abrasión (uso de un rotor de PU)
- buena circulación en el recipiente de circulación (uso de un disco de dispositivo agitador)

Descripción del procedimiento de dispersión (cronológicamente):

- 20 • introducir el líquido de vehículo en el recipiente de circulación
- Añadir el desespumante (por ejemplo Byk[®] 028, BYK-Chemie GmbH): homogeneización mediante agitación con disco de dispositivo agitador
- añadir el aditivo dispersante (por ejemplo Byk[®] LP-N 6587, BYK-Chemie GmbH): homogeneización mediante agitación con disco de dispositivo agitador
- 25 • conectar la instalación: homogeneización de la solución en el molino
- añadir gradualmente CNT (no es ventajosa la adición en una etapa debido a fuerte desarrollo de viscosidad)
- para 132 AHM / 2,3 kg de CNT / dispersión con un 8 % de sólido
 - un 5 % de CNT tras aproximadamente 50 minutos en dispersión
 - un 6 % CNT tras aproximadamente 110 minutos en dispersión
 - 30 un 7 % CNT tras aproximadamente 240 minutos en dispersión
 - un 8 % CNT tras aproximadamente 370 minutos en dispersión
- dispersar adicionalmente la dispersión hasta tiempo definido / aporte de energía definida / calidad de dispersión definida

Descripción de la instalación:

La instalación completa está dividida en tres instalaciones parciales, concretamente la unidad de dispersión (Hosokawa Alpine AG), bomba de alimentación a alta presión (empresa ViscoTec) y prensa extrusora (empresa Coperion). La unidad dispersión está constituida (de manera técnica de procedimiento) por molino de bolas con agitador 132 AHM (empresa Hosokawa Alpine), 2 bombas de manguera, 2 recipientes de 25 litros con agitador, 9 válvulas, conducciones de tubo flexible.

Propiedades especiales de la unidad de dispersión:

- 45 • funcionamiento en distintos modos de conducción posible (modo de conducción de circulación, modo de conducción de un pasaje, modo de conducción pendular)
- división de la instalación para productos muy distintos posible
- minimización del tiempo muerto (mezclado paralelo durante el funcionamiento de molienda por circulación posible)

50 los resultados obtenidos en los ensayos individuales con los respectivos polímeros están resumidos en las siguientes tablas 1 a 4, usándose como plásticos poliamida (PA) (tabla 1), polietileno (PE) (tabla 2), polipropileno (PP) (tabla 3) o elastómeros termoplásticos (TPE) (tabla 4).

Leyendas

Temperatura	Temperatura en el bloque de calefacción
Número de revoluciones	Número de revoluciones del árbol
Caudal	Determinado gravimétricamente por el control de balanza
Vacío	Vacío conectado sí/no
Medio dosificado	Nombre de dispersión
Medio de caudal	Bomba de caudal
Aprovechamiento	Calculado a partir de la potencia del motor
Presión de masa	Salida de punta de tornillo sin fin en la masa fundida
Temperatura de masa	Salida de punta de tornillo sin fin en la masa fundida

ES 2 440 766 T3

Bomba	Tipo de bomba
Dosificación	Dispositivo de dosificación usado
Presión de dosificación	Presión durante la dosificación de la dispersión
Carga en la composición	Concentración deseada en la composición
Contenido en humedad a 80 °C	medida
Densidad	medida (ISO 1183-1)
MVR 230 °C/2,16 kg	medida (ISO 1133)
Resistencia al choque, Charpy	medida (ISO 179-2)
Resistencia al choque en la probeta entallada Charpy	medida (ISO 179-2)
Módulo de tracción	medido (ISO 527-1/-2)
Tensión de fluencia	medida (ISO 527-1/-2)
Alargamiento por estirado	medido
Alargamiento por rotura nom.	medido
Resistencia eléctrica	medida
Resistencia superficial	medida
Índice de viscosidad	medido (ISO 307)

Tabla 1 / parte 1

N.º de ensayo	Temperatura °C	Número de revoluciones r/min	Caudal kg/h	Vacío	Medio dosificado	Medio de caudal ml/min	Aprovechamiento %	Presión de masa kPa	Temperatura de masa °C	Bomba	Dosificación	Presión de dosificación kPa	Proporción de carga % en peso	Contenido en humedad %	Residuo de calcinación %	Densidad g/cm ³
PA-1	240/255/230/ 250/250/240/240	600	10	sí	PA6 pur	-	60-65	1600	253	-	-	-				
PA-2	véase anteriormente	600	10	sí	agua	35	66-73	2000	246	Viscotec 3RD12	Capilar 3 mm	400				
PA-3	250/240/240/ 230/230/230/230/ 230/240/240	600	10	no	PA6 pur		66-70	1400	259					0,18		
PA-13	250/245/230/230/ 230/240/240	380	10	sí	HA 52835-M Suspensión de CNT	10,1	83-88	2100	257	Viscotec 3RD12	6 mm	dec 1300	0,5			
PA-14	"	420	"	sí	HA 52835-M Suspensión de CNT	20,2	86-92	2300	258	Viscotec 3RD12	6 mm	1350-1450	1			
PA-15	"	460	"	sí	HA 52835-M Suspensión de CNT	30,5	86-94	2400	259	Viscotec 3RD12	6 mm	1350-1520	1,5			
PA-16	"	490	"	sí	HA 52835-M + L Suspensión de CNT	40,9	82-88	2400	259	Viscotec 3RD12	6 mm	1350-1520	2	0,13	1,97	1,13
PA-17	"	500	"	sí	HA 52835-L Suspensión de CNT	51,4	83-89	2300	259	Viscotec 3RD12	6 mm	1350-1450	2,5			
PA-18	"	500	"	sí	HA 52835-L Suspensión de CNT	61,9	84-89	2300	257	Viscotec 3RD12	6 mm	1150-1360	3			
PA-19	"	490	10	sí	H ₂ O + aditivo LPN 6587	30,6	77-81	2400	262	Viscotec 3RD12	6 mm	600-900	0	0,47	-	1,13
PA-20	"	300	6	sí	52835-L Suspensión de CNT	87	76-86	1300	247	Viscotec 3RD12	6 mm	?	aprox. 6,8	0,37	9,45	1,16

Tabla 2 / parte 1

N.º de ensayo	Temperatura	Número de revoluciones	Caudal	Vacío	Medio dosificado	Medio de caudal	Aprovechamiento	Presión de masa	Temperatura de masa	Bomba	Dosificación	Presión de dosificación
PE-1	200/190/180/ 180/190/190/200	580	10	sí	H2O	26	78-85	4400	213	Viscotec 3RD12	Capilar 6 mm	1700-2600
PE-2	véase anteriormente	400	10	sí	H2O + Byk LPN6587	31	46-50	4300	207	Viscotec 3RD12	Capilar 6 mm	900-1400
PE-3	véase anteriormente	400	10	sí	52835-F	46	75-80	3900	205	Viscotec 3RD12	Capilar 6 mm	2200-3000
PE-4	véase anteriormente	500	10	sí	52835-F	46	54-60	2300	202	Viscotec 3RD12	Capilar 6 mm	2300-2400
PE-5	véase anteriormente	380	10	sí	52835-E	34	84-90	4800	207	Viscotec 3RD12	Capilar 6 mm	1900-2800
PE-6	200/190/180/ 180/190/190/200	500	10	sí	-	-	79-88	4400	214	Viscotec 3RD12	-	-
PE-7	200/205/180/180/ 190/190/200	550	9,8	sí	polvo de CNT		80-88	4500	215	Viscotec 3RD12	-	-
PE-7	" "	600	9,5	sí	polvo de CNT		80-86	4600	217	Viscotec 3RD12	-	-
PE-9	190/190/180/ 180/190/190/200	450	10	sí	52835-I	68	70-75	1900	197	Viscotec 3RD12	Capilar 6 mm	2400-2700

Tabla 2 / parte 2

	N.º de ensayo																			
	Carga en la composición	%																		
	Contenido en humedad a 80 °C	%																		
	Densidad	g/cm ³																		
	MVR 230 °C/2,16 kg	cm ³ /10 min																		
	Resistencia al choque	kJ/m ²																		
	Resistencia al choque en la probeta entallada	kJ/m ²																		
	Módulo de tracción	MPa																		
	Tensión de fluencia	MPa																		
	Alargamiento por estirado	%																		
	Alargamiento por rotura nom.	%																		
	Resistencia eléctrica	Ohm																		
	Resistencia superficial (en placas prensadas)	Ohm																		
	Resistencia superficial (en placas prensadas)	Ohm																		
	Resistencia superficial (en placas prensadas)	Ohm																		
PE-1	2	0,08	0,95	1,6	KB	14,2	915	14,1	8,5	55,3	> 10 ¹²									
PE-2	2	0,16	0,95	1,9	KB	16,4	877	21,5	14,9	51,9	> 10 ¹²									
PE-3	2	0,204	0,96	1,7	KB	10,3	1013	22,4	14,6	41,5	> 10 ¹²									
PE-4	2	0,480	0,91	1,8	KB	110,8	935	21,5	14,1	24,9	> 10 ¹²									
PE-5	2	0,22	0,96	1,5	KB	10,58	934	22,8	14,6	46,1	> 10 ¹²									
PE-6	-	0,06	0,94	1,7	KB	15,7	801	21,5	14,5	68,4										
PE-7	2	0,05	0,95	1,5	KB	7,6	866	22,0	13,7	61,0										
PE-7	5	0,05	0,97	1,0	KB	5,6	946	23,7	13,9	36,6										
PE-9	3		0,91	1,30		46,1	768	19,3	14,1	35,7	> 10 ¹²	4,19E+02	5,96E+02	2,78E+02						

Tabla 2 /parte 3

N.º de ensayo	Temperatura °C	Número de revoluciones r/min	Caudal kg/h	Vacío	Medio dosificado	Medio de caudal ml/min	Aprovechamiento %	Presión de masa kPa	Temperatura de masa °C	Bomba	Dosificación	Presión de dosificación kPa
PE-10	"	450	10	sí	52835-I	91	76-83	1900	199	Viscotec 3RD12	"	2600-3000
PE-11	"	450	10	sí	52835-I	94	74-83	1900	199	Viscotec 3RD12	"	2600-3000
PE-12	"	480	10	sí	52835-H	34	80-86	4600	211	Viscotec 3RD12	"	2300-2600
PE-13	"	450	10	sí	52835-H	69	74-82	1900	199	Viscotec 3RD12	"	2500-2900
PE-14	190/190/180/ 180/190/190/200	600	10	sí	090224-255	34	80-85	4000-4500	217	Viscotec 3RD12	Capilar 6 mm	1700-2100
PE-15	"	600	10	sí	090224-255	17	79-83	3900-4400	218	Viscotec 3RD12	"	1600-2000
PE-16	"	600	10	sí	090224-255	25	79-85	3900-4300	218	Viscotec 3RD12	"	1900-2200
PE-17	"	600	10	sí	090224-255	8,5	81-86	4000-4400	219	Viscotec 3RD12	"	1700-2200
PE-18	"	600	10	sí	090224-255	42,5	79-84	3800-4300	219	Viscotec 3RD12	"	1600-2200
PE-19	190/190/180/190/ 190/190/200	400	10	sí	H2O+ Ad.LPN-6587	30,6	75-82	5000	208	Viscotec 3RD12	6 mm	1100-1700

Tabla 2 / parte 4

N.º de ensayo	Carga en la composición	Contenido en humedad a 80 °C	Densidad	MVR 230 °C/2,16 kg	Resistencia al choque	Resistencia al choque en la probeta entallada	Módulo de tracción	Tensión de fluencia	Alargamiento por estirado	Alargamiento por rotura nom.	Resistencia eléctrica	Resistencia superficial (en placas prensadas)	Resistencia superficial (en placas prensadas)	Resistencia superficial (en placas prensadas)
	%	%	g/cm ³	cm ³ /10 min	KJ/m ²	KJ/m ²	MPa	MPa	%	%	Ohm	Ohm	Ohm	Ohm
PE-10	4		0,91	1,10	KB	9,9	766	19,9	13,4	23,2	> 10 ¹²	2,04E+02	3,23E+02	1,13E+02
PE-11	4,1		0,92	0,97	86,5	8,6	781	20,3	14,3	21,3	> 10 ¹²	2,38E+02	2,75E+02	1,32E+02
PE-12	1		0,96	1,50	107,2	10,6	898	21,6	14,0	48,4	> 10 ¹²	1,00E+08	1,00E+08	1,00E+11
PE-13	2		0,90	1,40	105,6	9,9	777	19,8	14,6	27,2	> 10 ¹²	4,91E+03	5,23E+03	2,43E+03
PE-14	2,1		0,96	2,10	129,2	7,5	757	22	13,2	118,6	n.g	>10E+07	>10E+07	1,00E+11
PE-15	1											>10E+07	>10E+07	1,00E+11
PE-16	1,5											>10E+07	>10E+07	9,75E+10
PE-17	0,5											>10E+07	>10E+07	1,00E+11
PE-18	2,6													
PE-19	0	0,12	0,95	2,6	124,2	17,7	869	9,9	6,1	52,8		4,19E+02	5,96E+02	

Tabla 3 / parte 1

N.º de ensayo	Temperatura °C	Número de revoluciones r/min	Caudal kg/h	Vacío	Medio dosificado	Medio de caudal ml/min	Aprovechamiento %	Presión de masa kPa	Temperatura de masa °C	Bomba	Dosificación	Presión de dosificación kPa	Proporción de carga % en peso	humedad %	Residuo de calcinación %	Densidad g/cm ³
PP	Sustancia bruta como referencia (valores de hoja de datos)															
PP-0	Sustancia bruta como referencia (valores de medición Bada)													0		
PP-1	180/210/190/190/ 200/190/190	200	5	1x			50-60	1900						0,01		
PP-2	180/200/190/190/ 200/190/190	200	5	1x	H ₂ O	6,6	50-61	2000		Viscotec		1000		0		
PP-55	200/200/190/200/210/ 210/220	220	10	sf	HA 52935-L	10,1	77-86	1900	229	1,3	Viscotec 3RD12	1300-1600	0,5			
PP-56		220	10		HA 52935-L	20,2	76-84	1900	228	2,6	Viscotec 3RD12	1400-1700	1			
PP-57		280	10		HA 52935-L	30,5	63-70	1800	227	4	Viscotec 3RD12	1600-2000	1,5			
PP-58		280	10		HA 52935-L	40,9	64-74	2000	226	5,2	Viscotec 3RD12	1900-2100	2	0,141		0,91
PP-59		280	10		HA 52935-L	51,4	69-79	2000	225	6,4	Viscotec 3RD12	2000-2300	2,5			
PP-60		300	10		HA 52935-K	61,9	66-71	2100	220	7,5	Viscotec 3RD12	2100-2300	3			
PP-61		220	10		H ₂ O + Ad. LP-6587	30,6	70-76	1700	225	4	Viscotec 3RD12	1050-1280		0,12		0,90

Tabla 3 / parte 2

	N.º de ensayo	MVR 230 °C/2,16 kg	Resistencia al choque, Charpy	Resistencia al choque en la probeta entallada Charpy	Módulo de tracción	Tensión de fluencia	Alargamiento por estirado	Alargamiento por estirado nom.	Alargamiento por rotura nom.	Resistencia superficial 1 (en placas prensadas)	Resistencia superficial 2 (en placas prensadas)
PP	cm ³ /10 min	21 (g/10 min)	KJ/m ²	KJ/m ²	MPa	MPa	%	%	%	Ohm	Ohm
PP-0		24,6	139,7	8,6	1860	26,8	6,0	30,6			
PP-1		27,0	130,3	6,4	1517	24,2	6,5	43,9			
PP-2		27,3	106,3	7,1	1460	23,6	7,1	40,3			
PP-55										1,00E+08	1,00E+08
PP-56										1,00E+08	1,00E+08
PP-57										1,00E+08	1,00E+08
PP-58		18,4	163,5	8,5	1333	23,4	6,9	109,6		1,00E+08	1,00E+08
PP-59										5,69E+05	7,46E+03
PP-60										1,20E+05	1,10E+05
PP-61		18,6	140,8	7,7	1181	23,0	7,9	28,1		1,00E+08	1,00E+08

ES 2 440 766 T3

Otros resultados de ensayo están representados en la siguiente tabla 5:

Tabla 5:

Número de ensayo	Observación	Placas para prensar	Temp. de prensado	Conductividad Ω /cuadrado	Voltaje de medición V	TEM
PE-3		x	220 °C	2,53E+04		9
PE-5		x	220 °C	9,17E+03		9
PE-9		x	220 °C	2,78E+02		9
PE-10		x	220 °C	1,13E+02		9
PE-11		x	220 °C	1,32E+02		9
PE-12		x	220 °C	> 1,00E+11		9
PE-13		x	220 °C	2,43E+03		9
PE-14		x	220 °C	> 1,00E+11		100
PE-15		x	220 °C	> 1,00E+11		100
PE-16		x	220 °C	9,75E+10		100
PE-17		x	220 °C	> 1,00E+11		100
PE-18		x	220 °C	> 1,00E+11		100
PE-19	Sin CNT	-	220 °C	2,43E+03		9
PE-20		x	220 °C	> 1,00E+11		100
PE-21		x	220 °C	4,00E+10		100
PE-22		x	220 °C	2,48E+07		100
PE-23		x	220 °C	5,18E+04		9 x
PE-24		x	220 °C	2,24E+03		9
PE-25		x	220 °C	4,59E+02		9
PE-26		x	220 °C	> 1,00E+11		100
PE-27		x	220 °C	5,51E+10		100
PE-28		x	220 °C	1,37E+07		9
PE-29		x	220 °C	3,77E+04		9
PE-30		x	220 °C	8,60E+02		9
PE-31		x	220 °C	3,72E+02		9
PP-55		x	200 °C	> 1,00E+11		100
PP-56		x	200 °C	8,26E+10		100
PP-57		x	200 °C	1,48E+09		100
PP-58		x	200 °C	4,27E+04		9 x
PP-59-1		x	200 °C	1,17E+03		9
PP-59-2		x	200 °C	7,12E+03		9
PP-61	Sin CNT	-	200 °C			
PA-13		x	280 °C	> 1,00E+11		100
PA-14		x	280 °C	1,94E+10		100
PA-15		x	280 °C	6,42E+04		9
PA-16		x	280 °C	1,35E+03		9 x
PA-17		x	280 °C	9,68E+02		9
PA-18		x	280 °C	9,72E+02		9
PA-19	Sin CNT	-	280 °C			

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un material compuesto a base de al menos un polímero por un lado y nanotubos de carbono (CNT) por otro lado, en el que el procedimiento comprende las siguientes etapas de procedimiento:
- 5 (a) proporcionar una dispersión o una solución de nanotubos de carbono (CNT) en una fase líquida continua mediante dispersión o solubilización de nanotubos de carbono (CNT) en un medio de dispersión o disolvente, en el que la preparación de la dispersión o de la solución se realiza en la etapa de procedimiento (a) mediante mezclado en la fase continua con introducción de presión y/o introducción de ultrasonidos y en el que los nanotubos de carbono (CNT) se usan en una concentración del 0,001 % al 30 % en peso, con respecto a la dispersión o la solución resultantes; a continuación
- 10 (b) introducir la dispersión o la solución de nanotubos de carbono (CNT) preparada en la etapa de procedimiento (a) en la masa fundida al menos de un polímero con homogeneización y con separación de la fase continua,
- 15 en el que la introducción de la dispersión o la solución de nanotubos de carbono (CNT) preparada en la etapa de procedimiento (a) en la masa fundida del polímero se realiza por medio de una bomba de alimentación y/o de dosificación con sollicitación con presión y con velocidad de dosificación constante y/o precisión de dosificación constante,
- 20 en el que la etapa de procedimiento (b) se realiza en un dispositivo de extrusión, en el que el dispositivo de extrusión presenta dispositivos de mezcla para la homogeneización de la dispersión o de la solución de nanotubos de carbono (CNT) proporcionada en la etapa de procedimiento (a) con la masa fundida del polímero y un dispositivo de desgasificación para separar la fase continua, y en el que se ajusta un contenido residual en fase continua de como máximo el 1 % en peso, con respecto al producto final; entonces
- 25 (c) dejar enfriar la mezcla de polímero fundido y nanotubos de carbono (CNT) obtenida en la etapa de procedimiento (b) hasta la solidificación del polímero y la obtención posterior de un material compuesto, que comprende al menos un polímero y nanotubos de carbono (CNT).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** como polímero se usa un polímero termoplástico, seleccionado del grupo de poliamidas, poliacetatos, policetonas, poliolefinas, policarbonatos, poliestirenos, poliésteres, poliéteres, polisulfonas, polifluoropolímeros, poliuretanos, poliamidimidias, poliarilatos, poliarilsulfonas, poliétersulfonas, poliarilsulfuros, poli(cloruros de vinilo), poliéterimidias, politetrafluoroetilenos, poliétercetonas, polilactatos así como sus mezclas y copolímeros; y/o
- 30 **por que** el polímero usado se selecciona de polímeros termoplásticos del grupo de poliamidas; poliolefinas; poli(tereftalatos de etileno) (PET) y poli(tereftalatos de butileno) (PBT); elastómeros termoplásticos (TPE), elastómeros termoplásticos a base de olefina (TPE-O o TPO), elastómeros termoplásticos reticulados a base de olefina (TPE-V o TPV), elastómeros termoplásticos a base de uretano (TPE-U o TPU), copoliésteres termoplásticos (TPE-E o TPC), copolímeros en bloque de estireno termoplásticos (TPE-S o TPS), copoliamidas termoplásticas (TPE-A o TPA); acrilonitrilo/butadieno/estireno termoplástico (ABS); polilactatos (PLA); poli((met)acrilatos de metilo) (PMA o PMMA); poli(sulfuros de fenileno) (PPS); así como sus mezclas y copolímeros.
- 35
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la dispersión o la solubilización realizadas en la etapa de procedimiento (a) de los nanotubos de carbono (CNT) se realiza en un molino de bolas con agitador y/o con la introducción de ultrasonidos y/o **por que** la dispersión o la solubilización realizadas en la etapa de procedimiento (a) de los nanotubos de carbono (CNT) se realiza por medio de dispersión por cizallamiento de alta presión; y/o **por que** los nanotubos de carbono (CNT) se usan en una concentración del 0,01 % al 20 % en peso, con respecto a la dispersión o la solución resultantes; y/o **por que** la preparación de la dispersión o de la solución en la etapa de procedimiento (a) se realiza mediante adición gradual o discontinua de los nanotubos de carbono (CNT) en la fase líquida continua.
- 45
- 50
4. Procedimiento según una de las etapas de procedimiento anteriores, **caracterizado por que** la etapa de procedimiento (a) se realiza en presencia al menos de un agente dispersante (dispersante), en el que el agente dispersante (dispersante) se usa en cantidades del 10 % al 300 % en peso, con respecto a los nanotubos de carbono (CNT), y/o en el que el agente dispersante (dispersante) se selecciona del grupo de humectantes y tensioactivos y/o en el que el agente dispersante (dispersante) presenta una masa molecular promediada en número de al menos 1.000 g/mol; y/o **por que** la etapa de procedimiento (a) se realiza en presencia al menos de un desespumante, seleccionado del grupo de desespumantes a base de aceite mineral o a base de silicona y/o en cantidades del 0,1 % al 300 % en peso, con respecto a los nanotubos de carbono (CNT), y/o en cantidades del 0,01 % al 20 % en peso, con respecto a la dispersión o la solución.
- 55
- 60
5. Procedimiento según una de las etapas de procedimiento anteriores, **caracterizado por que** como fase líquida continua se usa un disolvente o un medio de dispersión acuosos, orgánicos o acuoso-orgánicos y/o **por que** como fase líquida continua se usa un disolvente o un medio de dispersión que se encuentran en condiciones de dispersión o de solubilización en el estado agregado líquido; y/o **por que** la fase continua presenta a presión atmosférica (101,325 kPa) un punto de ebullición en el intervalo de temperatura de 20 °C a 300 °C; y/o por que la introducción de la dispersión o de la solución de nanotubos de carbono (CNT) preparadas en la etapa de procedimiento (a) se
- 65

realiza con una presión de elevación de 200 kPa a 10.000 kPa.

- 5 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el dispositivo de extrusión está configurado como prensa extrusora de tornillo sin fin; y/o **por que** el dispositivo de extrusión está subdividido en varias secciones, que comprenden una primera sección para la introducción del al menos un polímero, seguida de una sección de fusión para la fusión del polímero, a su vez seguida de una sección de introducción para la introducción de la dispersión o de la solución de los nanotubos de carbono (CNT), a su vez seguida de una sección de homogeneización y desgasificación, a la que se conecta a su vez una sección de descarga.
- 10 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los nanotubos de carbono (CNT) se incorporan en cantidades del 0,001 % al 20 % en peso, con respecto al material compuesto de polímero y nanotubos de carbono (CNT).
- 15 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado**
- **por que** los nanotubos de carbono (CNT) usados se seleccionan de nanotubos de carbono de una pared (SWCNT o SWNT) o nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNT o MWNT) y/o
 - **por que** los nanotubos de carbono (CNT) usados presentan diámetros internos promedio de 0,4 a 50 nm y/o
 - 20 • **por que** los nanotubos de carbono (CNT) usados presentan diámetros externos promedio de 1 a 60 nm y/o
 - **por que** los nanotubos de carbono (CNT) usados presentan longitudes promedio de 0,01 a 1.000 μm y/o
 - **por que** los nanotubos de carbono (CNT) usados presentan una resistencia a la tracción por nanotubo de carbono de al menos 1 GPa y/o
 - 25 • **por que** los nanotubos de carbono (CNT) usados presentan un módulo de elasticidad por nanotubo de carbono de al menos 0,1 TPa y/o
 - **por que** los nanotubos de carbono (CNT) usados presentan una conductividad térmica de al menos 500 W/mK y/o
 - **por que** los nanotubos de carbono (CNT) usados presentan una conductividad eléctrica de al menos 10^3 S/cm y/o
 - 30 • **por que** los nanotubos de carbono (CNT) usados presentan una densidad aparente en el intervalo de 0,01 a 0,3 g/cm³.
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los nanotubos de carbono usados están configurados del tipo cilindro, tipo rollo o del tipo con estructura a modo de cebolla y/o de una pared o de múltiples paredes y/o **por que** los nanotubos de carbono usados (CNT) presentan una proporción de longitud con respecto al diámetro externo de ≥ 5 y/o **por que** los nanotubos de carbono (CNT) se usan en forma de aglomerados, en donde los aglomerados presentan un diámetro promedio en el intervalo de 0,05 a 5 mm, y/o **por que** los nanotubos de carbono usados (CNT) presentan un diámetro promedio de 3 a 100 nm y/o **por que** los nanotubos de carbono (CNT) se seleccionan del tipo rollo con varias capas de grafeno, que se encuentran agrupadas o enrolladas para formar un apilamiento.
- 40 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el procedimiento se realiza de manera continua o semicontinua, en el que se realizan la etapa de procedimiento (a) de manera discontinua y/o las siguientes etapas de procedimiento (b) y (c) de manera continua.
- 45 11. Material compuesto, que comprende al menos un polímero por un lado y nanotubos de carbono (CNT) por otro lado, que puede obtenerse mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores.
- 50 12. Material compuesto según la reivindicación 11, que comprende al menos un polímero por un lado y nanotubos de carbono (CNT) por otro lado, en el que el material compuesto presenta un contenido en nanotubos de carbono (CNT) del 0,001 % al 20 % en peso, con respecto al material compuesto; y/o que comprende al menos un agente dispersante (dispersante) en cantidades del 0,01 % al 300 % en peso con respecto a los nanotubos de carbono (CNT).
- 55 13. Material compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos un desespumante en cantidades del 0,01 % al 200 % en peso, con respecto a los nanotubos de carbono (CNT); y/o **caracterizado por** una resistencia superficial inferior a 10^8 Ohm; y/o **caracterizado por** una resistencia volúmica (resistencia de volumen) inferior a 10^{12} Ohm · cm.
- 60 14. Uso del material compuesto según una de las reivindicaciones anteriores en el sector de la electrónica y electrotecnia, de la técnica e industria informática, de semiconductores y de medición, de la técnica aeronáutica y aeroespacial, de la industria de envasado, de la industria automovilística así como de la técnica de refrigeración.
- 65 15. Uso de un material compuesto según una de las reivindicaciones anteriores para la fabricación de piezas, componentes, estructuras o dispositivos conductores o semiconductores para el sector de la electrónica y electrotecnia, de la técnica e industria informática, de semiconductores y de medición, de la técnica aeronáutica y

aeroespacial, de la industria de envasado, de la industria automovilística así como de la técnica de refrigeración.

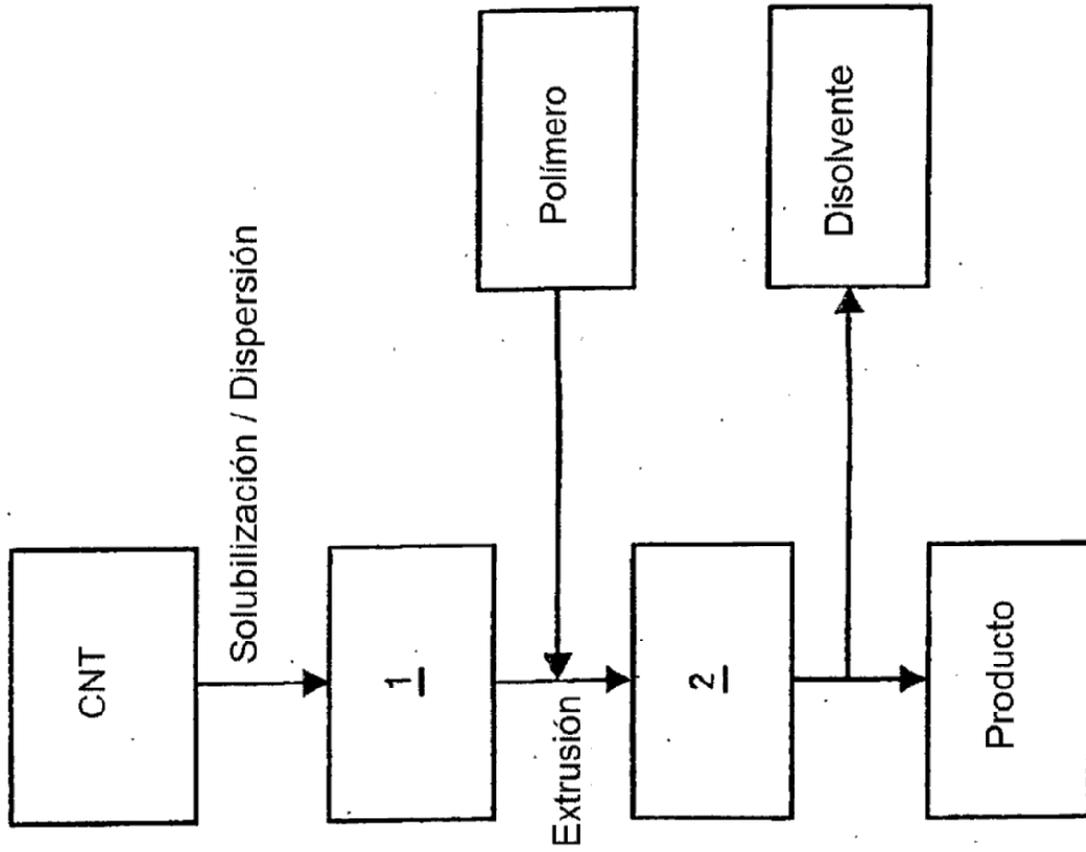


Fig. 1

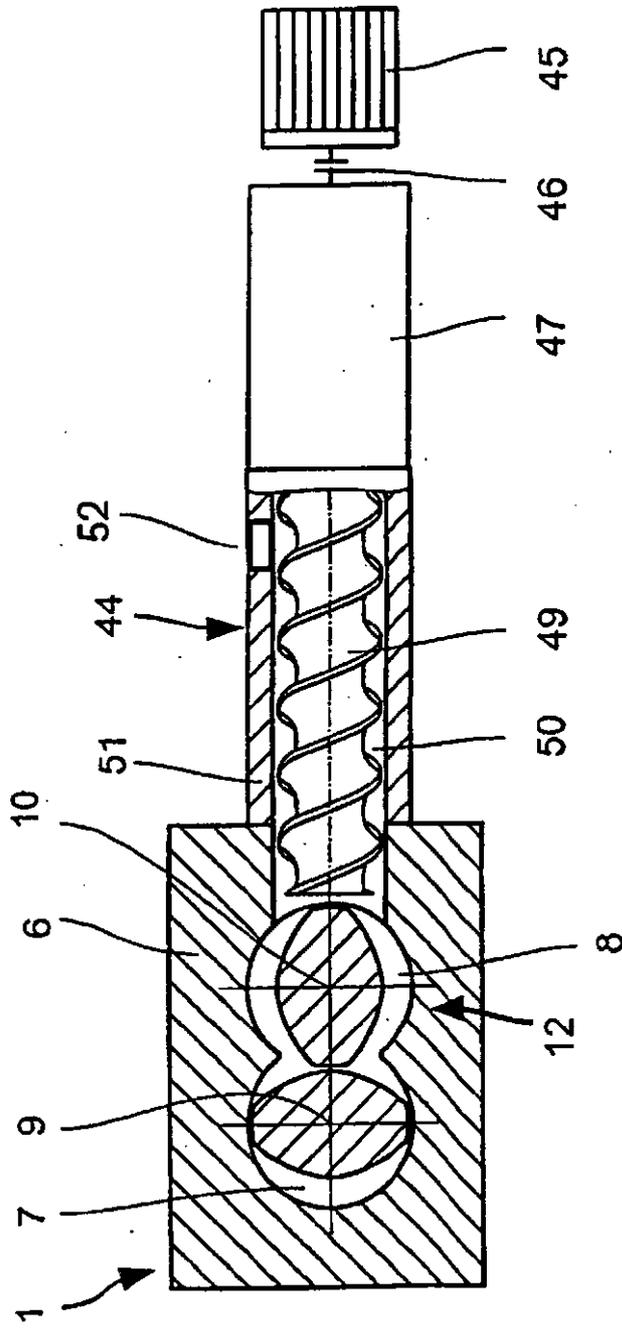


Fig. 3

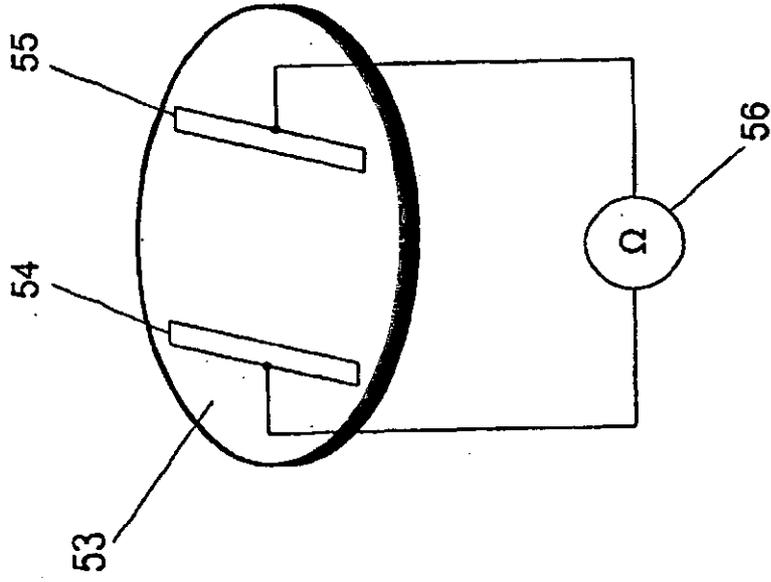


Fig. 4.