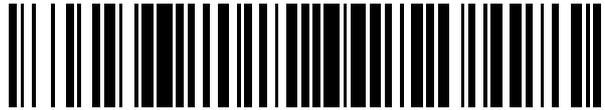


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 520 894**

51 Int. Cl.:

H01B 1/24 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2003 E 08169349 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014 EP 2028662**

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

30 Prioridad:

18.03.2002 EP 02076054

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

12.11.2014

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)**

**Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**DUPIRE, MARC;
NAGY, JANOS B.;
MICHEL, JACQUES y
PIRLOT, CHRISTOPHE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 520 894 T3

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

DESCRIPCIÓN

Poliolefinas conductoras con buenas propiedades mecánicas

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

5 Es conocido desde hace muchos años que el mezclado de fibras, tales como fibras de carbono, con polímeros puede mejorar significativamente las propiedades mecánicas de las mezclas (véase Polymer Composites, abril de 1987, Vol. 8, Nº 2, 74-81; J. Composite Materials, Vol. 3, octubre de 1969, 732-734; y Polymer Engineering and Science, enero de 1971, Vol. 11, Nº 1, 51-56). El documento GB 1179569A divulga un procedimiento de refuerzo de polímeros mediante la incorporación de fibras largas de material tales como metal, vidrio o amianto. La ventaja de las fibras de carbono es que son muy ligeras, pero a pesar de ello muestran una resistencia mecánica relativamente grande. En particular, muestran una rigidez muy alta.

10 Es conocido también desde hace muchos años la dispersión de negro de carbono en matrices poliméricas para aumentar su conductividad eléctrica. La cantidad de carga de negro de carbono necesaria para lograr el efecto deseado es, no obstante, muy elevada, del orden del 10 al 25 % en peso, reduciendo de este modo las propiedades mecánicas y de procesamiento del material compuesto.

Más recientemente, desde el descubrimiento del buckminsterfullereno (C_{60}), se ha hallado que existen tubos de carbono (a menudo denominados nanotubos de carbono debido a sus diminutas dimensiones) que tienen una estructura relacionada con la estructura de C_{60} , por lo que se pueden usar de un modo similar a las fibras de carbono. En particular, la estructura de los nanotubos de carbono hace que su relación de aspecto (longitud/diámetro, L/D) sea comparable a la de las fibras largas. Normalmente, la relación de aspecto de los nanotubos de carbono puede ser de hasta 500 o superior. Por lo tanto, la relación de aspecto de los nanotubos de carbono es generalmente muy superior a la de fibras cortas convencionales, tales como fibras de vidrio cortas y fibras de carbono cortas. Además, los tubos pueden ser potencialmente más ligeros que las fibras de carbono convencionales, a la vez que son más resistentes y más rígidos que las mejores fibras de carbono convencionales (véase P. Calvert "Potential application of nanotubes" en Carbon Nanotubes, Editor T. W. Ebbeson, 297, CRC, Boca Raton, Florida 1997).

En función de su diámetro, helicidad y número de capas (pared simple o pared múltiple), los nanotubos de carbono tienen unas propiedades eléctricas entre las de conductores y las de semiconductores. Por lo tanto, pueden añadirse a un polímero aislado eléctricamente para aumentar su conductividad. El documento WO 97/15934 divulga una composición polimérica conductora eléctrica que contiene nanotubos de carbono. Además, los nanotubos de carbono tienen una resistencia mecánica elevada, habiéndose indicado que tienen unos valores de módulo de flexión de 1.000-5.000 GPa. Además, se han mencionado con respecto a micromecanismos de fractura nuevos muy eficaces que evitarían un fallo por fragilidad puro con una deformación reducida concomitante. Por lo tanto, los nanotubos de carbono se han previsto para usar en muchas aplicaciones en los últimos años (véase P. Calvert "Potential application of nanotubes" en Carbon Nanotubes, Editor T. W. Ebbeson, 297, CRC, Boca Raton, Florida 1997; T. W. Ebbeson, "Carbon Nanotubes", Annu. Rev. Mater. Sci., 24, 235, 1994; Robert F. Service, "Super strong nanotubes show they are smart too", Science, 281, 940, 1998; y B. I. Yakobson y R. E. Smalley, "Une technologie pour le troisième millénaire: les nanotubes", La Recherche, 307, 50, 1998).

Sin embargo, en el pasado, cuando se han producido materiales compuestos de poliolefina incorporando nanotubos de carbono, el enmarañado de los nanotubos y la consiguiente aleatorización de las orientaciones de los nanotubos ha causado problemas (véase M. S. P. Shaffer, X. Fan, A. H. Windle, "Dispersion of carbon nanotubes: polymeric analogies", póster 39, p. 317 en Proceedings of Polymer '98", septiembre 1998, Brighton (RU); P. M. Ajayan, "Aligned carbon nanotubes in thin polymer films", Adv. Mater., 7, 489, 1995; H. D. Wagner, O. Lourie, Y. Feldman y R. Tenne, "Stress-induced fragmentation of multi-wall carbon nanotubes in a polymer matrix", Appl. Phys. Lett., 72 (2), 188, 1998; y K. Yase, N. Tanigaki, M. Kyotani, M. Yomura, K. Uchida, S. Oshima, Y. Kuriki y F. Ikazaki, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 359, 81, 1995). En particular, el enmarañado puede provocar una reducción de la homogeneidad de las mezclas de nanotubos/polímero, ya que es difícil que los nanotubos se distribuyan por sí mismos uniformemente dentro de la matriz polimérica circundante. Esto reduce la resistencia mecánica y la conductividad eléctrica de las mezclas, ya que la falta de homogeneidad introduce puntos débiles en una mezcla en posiciones en las que, por ejemplo, existe una concentración relativamente baja de nanotubos y una concentración alta de polímero. Además, la aleatorización de la orientación de los nanotubos también reduce la resistencia mecánica de las mezclas. Esto es debido (por ejemplo) a que la resistencia máxima a la deformación en una dirección dada se logrará cuando todos los nanotubos de la mezcla estén orientados con sus ejes longitudinales alineados en esa dirección. Cuando más se desvía una mezcla de dicha orientación ideal, menor será la resistencia a la deformación de la mezcla en esa dirección. No obstante, hasta el momento presente no ha sido posible controlar la orientación de los nanotubos hasta un grado suficiente como para mejorar las propiedades mecánicas.

El documento EP 1 052 654 A1 describe un cable que comprende uno o más conductores eléctricos o medios de comunicaciones o un núcleo de dos o más conductores eléctricos o medios de comunicaciones, estando circundado cada conductor eléctrico, medio de comunicaciones o núcleo por una capa. La capa comprende (a) polietileno;

polipropileno; o mezclas de los mismos; (b) nanotubos de carbono; (c) opcionalmente, un negro de carbono conductor distinto a los nanotubos de carbono; y (d) opcionalmente, un copolímero de acrilonitrilo y butadieno. El acrilonitrilo está presente en una cantidad de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 60 por ciento en peso del copolímero o un caucho de silicona.

- 5 Existe la necesidad de materiales compuestos que ofrezcan un equilibrio bueno de propiedades eléctricas y mecánicas, así como capacidades de procesamiento buenas.

Es un objetivo de la presente invención preparar un material compuesto que tenga una buena conductividad eléctrica.

- 10 También es un objetivo de la presente invención preparar un material compuesto que tenga unas buenas propiedades mecánicas, en particular buenas propiedades de tracción.

Otro objetivo de la presente invención es producir un material compuesto que sea fácil de procesar.

Otro objetivo más de la presente invención es producir un material compuesto que tenga una buena conductividad térmica.

- 15 En consecuencia, la presente invención proporciona un material polimérico reforzado con nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) o nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT) y preparado mediante mezclado en estado fundido, caracterizado porque dichos nanotubos de carbono, preparados mediante el uso de catalizadores en soporte, están exentos de particular de soporte y de catalizador y tienen un componente de carbono pirolítico retenido, teniendo dicho material polimérico reforzado simultáneamente propiedades eléctricas y mecánicas mejoradas.

- 20 Las realizaciones preferentes del material polimérico reforzado se caracterizan en las reivindicaciones 2 a 6 y en la presente descripción.

- 25 Por parcialmente purificadas se quiere decir a lo largo de la presente descripción que las partículas de catalizador, si están presentes, y las partículas de soporte, si están presentes, se eliminan de los nanotubos de carbono a la vez que se retiene el componente de carbono pirolítico. Es posible preparar nanotubos de carbono que están exentos de partículas de catalizador y de soporte: en ese caso no es necesaria ninguna purificación.

La presente invención también divulga un procedimiento para preparar dicho material polimérico reforzado que comprende las etapas de:

- 30 a) proporcionar una matriz polimérica,
b) proporcionar nanotubos de carbono que están exentos de partículas de soporte y de catalizador y que tiene un componente de carbono pirolítico retenido,
c) dispersar los nanotubos de carbono parcialmente purificados en la matriz polimérica mediante mezclado en estado fundido,
d) opcionalmente, orientar la mezcla de polímero/nanotubos de la etapa c) mediante estiramiento en estado fundido o en estado sólido.

- 35 La presente invención también divulga determinados usos de nanotubos de carbono, tal como se caracterizan en las reivindicaciones 8 a 10, un material disipativo eléctrico para aplicaciones de automoción, textiles o de otro tipo preparado con el material polimérico reforzado de la invención y blindajes para hilos y cables preparadas con el material polimérico reforzado de la invención.

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

- 45 Los nanotubos de carbono pueden producirse mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica. Pueden producirse mediante la descomposición catalítica de hidrocarburos, una técnica que se denomina deposición catalítica de carbono en fase vapor (CCVD). Este procedimiento produce tanto SWNT como MWNT: los subproductos son hollín y nanopartículas de metal(es) encapsuladas. Otros procedimientos de producción de nanotubos de carbono incluyen el procedimiento de descarga de arco, la descomposición por plasma de hidrocarburos o la pirólisis de polímeros seleccionados en condiciones oxidantes seleccionadas. Los hidrocarburos de partida pueden ser acetileno, etileno, butano, propano, etano, metano o cualquier otro compuesto que contenga carbono gaseoso o volátil. El catalizador, si está presente, es o bien puro o bien está dispersado en un soporte. La presencia de un soporte mejora enormemente la selectividad de los catalizadores, pero contamina los nanotubos de carbono con partículas de soporte, además de las grandes cantidades de hollín y carbono amorfo producidas
- 50

mediante pirólisis. Se hace necesaria, por lo tanto, una etapa de purificación para obtener nanotubos de carbono puros. La purificación comprende dos etapas:

- 1) la disolución de las partículas de soporte, que se lleva a cabo normalmente con un agente apropiado que depende de la naturaleza del soporte y
- 5 2) la eliminación del componente de carbono pirolítico, basado normalmente en procesos o bien de oxidación o bien de reducción.

La segunda etapa puede ser perjudicial para la dispersión de los nanotubos en la matriz, ya que puede tener como consecuencia una oxidación parcial de los nanotubos, modificando de este modo su polaridad y, en consecuencia, su capacidad de mezclarse con polímeros no polares tales como polietileno o polipropileno. Por lo tanto, es esencial controlar ese tratamiento preliminar y la composición de superficie de los nanotubos con el fin de mejorar su dispersión en la matriz polimérica y sus propiedades de unión: esto se logra generalmente mediante "funcionalización" de los nanotubos tal como se describe, por ejemplo, por J. Chen y col., Science, 282, 95-98, 1998; Y. Chen y col., J. Mater. Res., 13, 2423-2431, 1998 ; M.A. Hamon y col., Adv. Mater., 11, 834-840, 1999 ; A. Hiroki y col., J. Phys. Chem. B, 103, 8116-8121, 1999. La funcionalización puede llevarse a cabo mediante reacción, por ejemplo, con una alquilamina. Esto tiene como consecuencia una mejor separación de los nanotubos en la matriz de polipropileno favoreciendo, de este modo, la dispersión en la matriz polimérica. Si la funcionalización se lleva a cabo tanto en los nanotubos como en la matriz polimérica, esta promueve su enlace covalente, mejorando de este modo las propiedades eléctricas y mecánicas del compuesto cargado.

La conductividad eléctrica de polímeros se obtuvo normalmente mediante la incorporación de partículas conductoras eléctricas como cargas en el polímero. Las partículas conductoras eléctricas pueden comprender al menos uno de negro de carbono, fibras de carbono, partículas metálicas o partículas recubiertas con material conductor eléctrico.

La conductividad eléctrica del material compuesto depende de la concentración de las partículas de carga en el polímero. A bajas concentraciones de carga, las partículas de carga forman agrupaciones en las que las partículas se tocan unas a otras, pero las agrupaciones son individuales y están separadas unas de otras. Con dicho intervalo de concentraciones y dicha morfología, el material compuesto se considera que es un material aislante eléctrico. No obstante, la conductividad eléctrica aumenta generalmente con una concentración de carga aumentada. Con otro aumento adicional en la concentración de carga, las agrupaciones de partículas comienzan a tocarse unas con otras, formando, de este modo, un cuerpo conductor eléctrico en la matriz polimérica. En un intervalo muy estrecho de concentración de partículas creciente, la resistividad eléctrica del material compuesto cae repentinamente, y el material se vuelve conductor eléctrico. Dicho intervalo de concentraciones se conoce como el "umbral de percolación". Sobre el umbral de percolación, cualquier aumento adicional de la concentración de carga tiene como consecuencia una reducción adicional de la resistividad eléctrica.

El valor de concentración en el umbral de percolación depende del tipo y de la geometría de las partículas de carga. Para partículas de carga alargadas, cuando mayor sea la relación de aspecto (o el factor de forma definido como la relación de las dimensiones características más grandes con respecto a las más pequeñas: para una fibra, la relación de forma es L/D, la relación de la longitud con respecto al diámetro) de las partículas, menor será el valor de la concentración en el umbral de percolación. Para partículas de negro de carbono, cuando más esféricas sean las partículas, más elevado será el umbral de percolación. Por el contrario, las partículas de negro de carbono muy estructuradas, es decir, partículas con una forma compleja, habitualmente hechas de esferas fusionadas entre sí, proporciona materiales compuestos con un umbral de percolación mucho más reducido.

Los nanotubos de carbono que se usan en la presente invención se caracterizan por una relación de aspecto muy grande de al menos 100, preferentemente al menos 500 y más preferentemente de al menos 1000. Los nanotubos pueden ser bien nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) o nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT). Los SWNT contienen un núcleo hueco de hasta 5 nm en dirección transversal y normalmente tienen una longitud en el intervalo de 1 a 50 micrómetros. Los MWNT contienen un núcleo hueco de hasta 200 nm en dirección transversal, preferentemente hasta 100 nm y más preferentemente de hasta 50 nm y normalmente tienen una longitud en el intervalo de 1 a 200 micrómetros, preferentemente de 1 a 100 micrómetros y más preferentemente de 1 a 50 micrómetros. Debido a la relación de aspecto grande de los nanotubos, es posible obtener buenas propiedades de conducción con una carga de baja a moderada, siempre que pueda lograrse una dispersión adecuada en la matriz polimérica. En la técnica anterior existe un solapamiento entre las definiciones de nanotubos y nanofibras, considerándose los nanotubos generalmente como el extremo pequeño del intervalo, tanto en longitud como en diámetro.

El tratamiento de funcionalización puede romper los nanotubos longitudinalmente.

Los nanotubos de carbono se caracterizan también por un módulo de flexión muy alto en el intervalo de 1000 a 5000 GPa y por un micromecanismo de fractura muy eficaz que evita un fallo por fragilidad puro con una deformación reducida.

En la presente invención, los nanotubos de carbono si es necesario, es decir, si permanecen partículas de soporte o de catalizador en los nanotubos, se purifican. Se lavan normalmente con un agente apropiado tal como, por ejemplo,

ácido fluorhídrico con el fin de eliminar el catalizador y el soporte del catalizador. Opcionalmente, pueden purificarse adicionalmente para eliminar el carbono pirolítico mediante un tratamiento de oxidación que se lleva a cabo normalmente con KMnO_4 . El carbono amorfo se oxida más rápido que los nanotubos de carbono, minimizando de este modo la alteración de la composición de los nanotubos.

5 Los nanotubos se dispersan después en la matriz polimérica mediante cualquier procedimiento que permita una dispersión completa de los nanotubos de carbono en la matriz polimérica. Se puede citar el procedimiento de disolución en el que el polímero y las cargas se disuelven en un disolvente y se mezclan completamente y después se lleva a cabo la evaporación del disolvente. Alternativamente, la dispersión de la carga puede lograrse bien con un mezclador interno Brabender o con una extrusora de tornillos gemelos o con cualquier dispositivo de cizallamiento
10 alto. Preferentemente, los nanotubos se dispersan mediante mezclado en estado fundido.

Después de la dispersión óptima de los nanotubos en la matriz polimérica, las propiedades del polímero cargado pueden mejorarse adicionalmente orientando los nanotubos dentro del polímero de modo que sus ejes longitudinales estén más alineados entre sí que lo que de otro modo estarían. "Orientar" se pretende que signifique un grado de desenmarañado de los nanotubos de carbono y/o un grado de alineamiento de los nanotubos de carbono. No solo
15 se orientan los nanotubos, sino que también las moléculas poliméricas individuales se someten a un grado de orientación en el presente procedimiento. La orientación de los nanotubos tiene como consecuencia una mayor homogeneidad y menos enmarañamiento en las mezclas resultantes, y una mejora significativa consiguiente en las propiedades mecánicas de las mezclas. En particular, pueden lograrse un módulo de tracción y una tenacidad superiores mediante las presentes mezclas en comparación con las mezclas conocidas, mientras que aún se
20 mantienen una rigidez relativamente alta y buenas propiedades eléctricas. La orientación puede llevarse a cabo mediante estiramiento de la mezcla de polímero/nanotubos o bien en estado sólido o bien en estado fundido. Los materiales compuestos que contienen estos nanotubos alineados tienen propiedades mecánicas que son similares a las de materiales compuestos que contienen fibras de carbono continuas, pero estos tienen unas capacidades de procesamiento mucho mejores que permiten la producción de alto rendimiento de materiales compuestos con formas complejas de alta calidad.
25

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

Puede incluirse en los presentes polímeros reforzados cualquier aditivo que se introduzca normalmente en polímeros, siempre que los aditivos no eviten que se obtengan las propiedades mecánicas reforzadas del presente polímero. Así, pueden incluirse aditivos tales como pigmentos, antioxidantes, protectores UV, lubricantes, compuestos antiácido, peróxidos, agentes de injerto y agentes de nucleación. También puede añadirse negro de carbono a la composición de nanotubos/polímero.
35

Los materiales compuestos reforzados según la presente invención pueden usarse en aplicaciones que requieren conductividad eléctrica o disipación de electricidad estática tales como, por ejemplo, piezas disipativas eléctricas para aplicaciones de automoción, discos de vídeo conductores, textiles conductores, blindajes de soporte para hilos y cables, revestimientos de cables, azulejos y baldosas de hospitales, cintas magnéticas o correas para minería.
40

Las realizaciones de la presente invención se describirán ahora a continuación a modo de ejemplos.

Listado de figuras

La figura 1 representa la microscopía electrónica de transmisión de nanotubos de carbono de pared múltiple, parcialmente purificados, dispersados en una matriz de PP. Las cantidades de cargas son, respectivamente, el 4 % en peso para (a) y el 10 % en peso para (b).
45

La figura 2 representa la resistividad eléctrica en volumen expresada en $\Omega\cdot\text{cm}$ como función de las cantidades de carga expresadas en % en peso de carga en base al peso del polímero para polipropileno cargado respectivamente con nanotubos de carbono, con nanofibras de carbono y con negro de carbono y para polietileno cargado con negro de carbono.
50

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

La figura 4 representa el esfuerzo expresado en kPa como función de la deformación expresada en % respectivamente para polipropileno cargado con el 4 % en peso de nanotubos de carbono y para polipropileno cargado con el 12 % en peso de negro de carbono.
55

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

5 Ejemplos

Los nanotubos de carbono usados en los ejemplos según la presente invención se produjeron mediante CCVD siguiendo el procedimiento de la solicitud de patente N° 01870150.8. Estos eran nanotubos de pared múltiple que tenían un diámetro interno de aproximadamente 4 nm, un diámetro externo de aproximadamente 13 nm y una longitud de 10 micrómetros; contenían en promedio aproximadamente 13 capas gráficas. Se lavaron con ácido fluorhídrico para eliminar el catalizador y el soporte del catalizador, a la vez que se retiraron las partículas gráficas y el carbono amorfo.

El polímero usado era un polipropileno isotáctico que tenía un índice de fluidez M12 de 35 medido según el procedimiento de ensayo estándar ISO 1133 a una temperatura de 230 °C y con una carga de 2,16 kg.

Las cantidades de nanotubos de carbono añadidas a la matriz polimérica se expresaron en % en peso en base al peso del polímero.

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

El polipropileno isotáctico en polvo, los nanotubos y los aditivos se mezclaron en estado fundido usando un mezclador interno Brabender.

Las barras de tracción moldeadas por inyección se produjeron tal como sigue. se introdujeron 1,6 g de los materiales combinados en la cámara de mezclado de un moldeador MiniMax, que se calentó a una temperatura de 220 °C. La mezcla se mantuvo a 220 °C durante un minuto en atmósfera de nitrógeno y el rotor axial se hizo girar a 60 rpm durante 2 minutos, dando como resultado un mezclado adicional de los nanotubos y el polipropileno.

Las propiedades de tracción de estas barras moldeadas por inyección se analizaron a temperatura ambiente en una máquina de tracción MiniMat de Rheometrics Scientific. Las condiciones de ensayo fueron las siguientes: la temperatura se mantuvo a 23 °C, la longitud de referencia fue de 10 mm y la velocidad de cabeza transversal fue de 10 mm/min

Las mediciones eléctricas se llevaron a cabo usando un dispositivo de sonda de cuatro puntos de contacto de punto que tenía las características siguientes: el radio de las sondas fue de 100 micrómetros, la distancia entre las sondas fue de 1 mm, el peso fue de 40 mg, la intensidad de corriente fue de 0,01 a 50 microA y el voltaje máximo fue de 100 V.

Con fines comparativos se uso polipropileno isotáctico sin cargas y con diversas cantidades de un negro de carbono conductor comercializado con la denominación Ensaco® 250G por Erachem Comilog. La formación del material compuesto se llevó a cabo en una extrusora de tornillos gemelos con 5000 ppm del antioxidante descrito anteriormente en el presente documento.

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

Las propiedades eléctricas y mecánicas del polipropileno cargado se representan en la tabla I y en las figuras 2 y 3 para diversas cantidades y diversa naturaleza de cargas. El nivel de resistividad eléctrica obtenido con un polietileno de alta densidad (HDPE) comercial también se representa en la figura 2. Con fines de comparación, se incluye en la figura 2 un polipropileno cargado con nanofibras de carbono. Las nanofibras de carbono se comercializan con la denominación Pyrograph-III® por Applied Sciences, Inc. Se prepararon mediante un procedimiento de fibra de carbono de crecimiento en fase vapor (VGCF) y tenían una sección transversal que variaba de 20 a 200 nm. Se purificaron y se funcionalizaron. La purificación se realizó mediante reflujo en diclorometano durante 5 días a una temperatura de 35 °C, seguido por oxidación al aire a 550 °C (Lozano K., Bonilla-Rios J., Barrera E.V., J. Appl. Polymer Sc., 80, 1162-1172, 2001).

TABLA I.

Muestra	Resistividad eléctrica en volumen ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Módulo elástico (MPa)	Límite elástico (MPa)
Sin cargar	$> 10^9$	1450	33.7
1 % de nanotubos de carbono	$2 \cdot 10^6$	116 % ^a	109 %
4 % de nanotubos de carbono	15	133 %	116 %
10 % de nanotubos de carbono	1,8	140 %	125 %
4 % de negro de carbono	$> 10^9$	112 %	112 %
8 % de negro de carbono	150-5000	107 %	103 %

(continuación)

Muestra	Resistividad eléctrica en volumen ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Módulo elástico (MPa)	Límite elástico (MPa)
12 % de negro de carbono	20	109 %	98 %
18 % de negro de carbono	5	109 %	91 %

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

5 Como puede observarse en la tabla I y las figuras 2 y 3, cantidades de nanotubos de carbono tan reducidas como del 4 % en peso proporcionan una conductividad eléctrica similar a la obtenida con el 12 al 18 % en peso de negro de carbono. Como consecuencia, para conductividades eléctricas similares, las propiedades mecánicas del polipropileno cargado con nanotubos son muy superiores a las del polipropileno cargado con negro de carbono.

10 La resiliencia de un producto está asociada al área bajo su curva de esfuerzo-deformación. Dos materiales compuestos de polipropileno cargados respectivamente con el 4 % en peso de nanotubos de carbono y el 12 % en peso de negro de carbono y que tenían unas resistividades en volumen eléctrico de entre 15 y 20 $\Omega \cdot \text{cm}$ se compararon para evaluar la resiliencia. Los resultados se representan en la figura 4. Las áreas bajo las curvas de esfuerzo-deformación son respectivamente de $2,6 \cdot 10^6 \text{ Nm/m}^3$ para el PP cargado con negro de carbono y de $4 \cdot 10^6 \text{ Nm/m}^3$ para el PP cargado con nanotubos de carbono, mostrando de este modo claramente la resiliencia mejorada del polipropileno cargado con nanotubos de carbono.

15 Las diversas muestras cargadas con nanotubos de carbono y con negro de carbono descritas anteriormente en el presente documento se sometieron a estiramiento para producir materiales compuestos cargados orientados. Una primera orientación se realiza mediante estiramiento de las muestras a una velocidad de deformación reducida (10 %/min con una longitud de referencia de 10 mm) a una temperatura de 110 °C: el alargamiento se limitó a una relación de estiramiento (SR) de 3, la relación de estiramiento se define como la relación $(L - L_0) / L_0$ en la que L y L_0 son respectivamente las longitudes de las muestras después y antes de la etapa de estiramiento. Después, se dejó que las muestras recuperaran su configuración inicial a temperatura ambiente. Las mediciones de ensayos de tracción se realizaron a temperatura ambiente.

20 Las propiedades mecánicas de las muestras orientadas se mejoran aún más, como puede observarse a partir de los resultados representados en la tabla II.

TABLA II:

25

Muestra	Módulo elástico	Límite elástico
No orientada sin cargar	1450 MPa	33,7 MPa
Orientada sin cargar	3800 MPa	240 MPa
4 % de nanotubos de carbono	146 % ^a	132 %
10 % de nanotubos de carbono	225 %	175 %
4 % de negro de carbono	106 %	113 %
8 % de negro de carbono	125 %	115 %
12 % de negro de carbono	123 %	109 %
18 % de negro de carbono	121 %	98 %

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

30 Las mediciones también pueden llevarse a cabo con polipropileno cargado con nanotubos de carbono totalmente purificados. La primera etapa de purificación con ácido fluorhídrico se siguió con una etapa de oxidación realizada con KMnO_4 . Esta segunda etapa de purificación eliminó todo el carbono pirolítico. Las mediciones de conductividad del polipropileno cargado con los nanotubos de carbono totalmente purificados son muy inferiores a las obtenidas con los nanotubos de carbono parcialmente purificados. Se observa adicionalmente que los nanotubos de carbono totalmente purificados tienen una mala dispersión en el polímero y propiedades mecánicas reducidas. Se cree que el tratamiento con KMnO_4 crea funciones oxidadas y, por lo tanto, polares en la superficie de los nanotubos. Este induce su dispersión limitada en una matriz polimérica hidrófoba y, consecuentemente, un umbral de percolación alto.

35 La compatibilidad de los nanotubos de carbono totalmente purificados con la matriz polimérica puede mejorarse mediante la funcionalización de los nanotubos de carbono usando una reacción de tipo ácido/base con una alquilamina. La amina reacciona con las funciones carboxilo de los nanotubos para crear una cadena de alquilo colgante que puede interactuar con la estructura no polar. Los nanotubos totalmente purificados se volvieron a oxidar con ácido nítrico, seguidos por la reacción con octilamina: la presencia de nitrógeno químicamente unido a los nanotubos después de la reacción de funcionalización se confirmó mediante espectroscopia de fotoelectrones por

rayos X. Los resultados eléctricos se representan en la figura 5 y los resultados eléctricos y mecánicos se representan en la tabla III, todos para el mismo polipropileno que en los otros ejemplos.

TABLA III

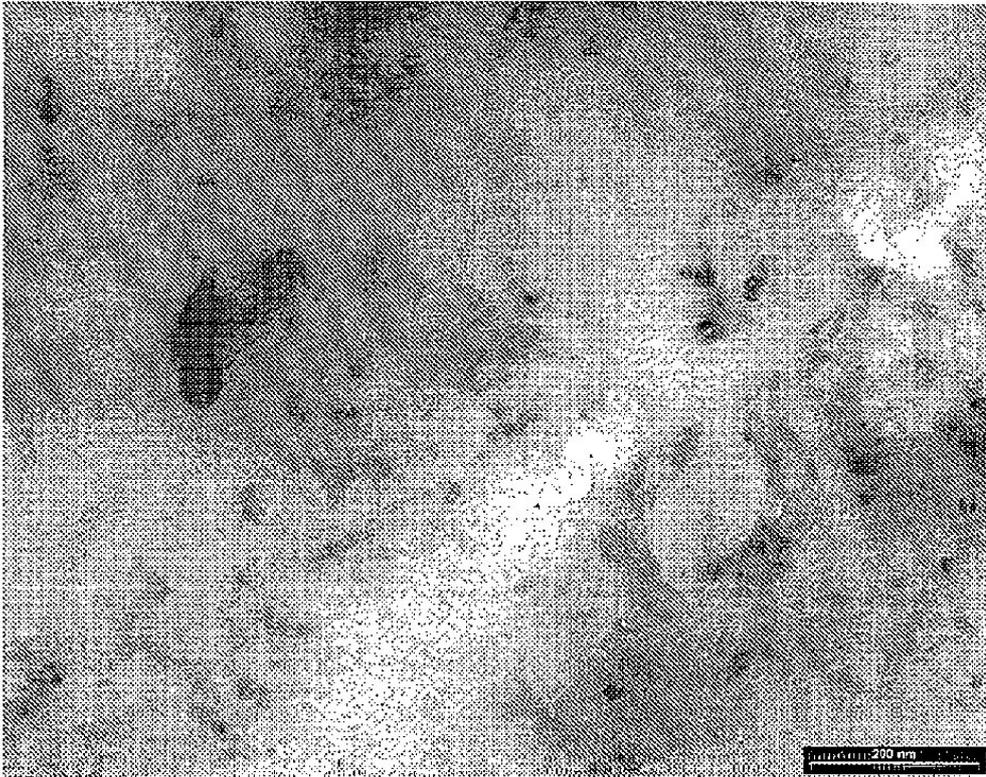
Muestra	Tratamiento	Resistividad eléctrica en volumen ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Módulo E	Límite elástico
Sin cargar		$> 10^9$ ($\sim 10^{13}$)	1450 MPa	33,7 MPa
4 % de nanotubos de carbono	Totalmente purificado sin funcionalizar	$20 \cdot 10^6$	137 % ^a	114 %
10 % de nanotubos de carbono	Totalmente purificado sin funcionalizar	$20 \cdot 10^3$ a $400 \cdot 10^3$	137 %	103 %
4 % de nanotubos de carbono	Totalmente purificado y funcionalizado	$2 \cdot 10^6$	126 %	114 %
10 % de nanotubos de carbono	Totalmente purificado y funcionalizado	800	152 %	127 %
^a Las propiedades de los diferentes productos cargados se expresan en porcentaje con respecto a los valores de PP sin cargar				

5

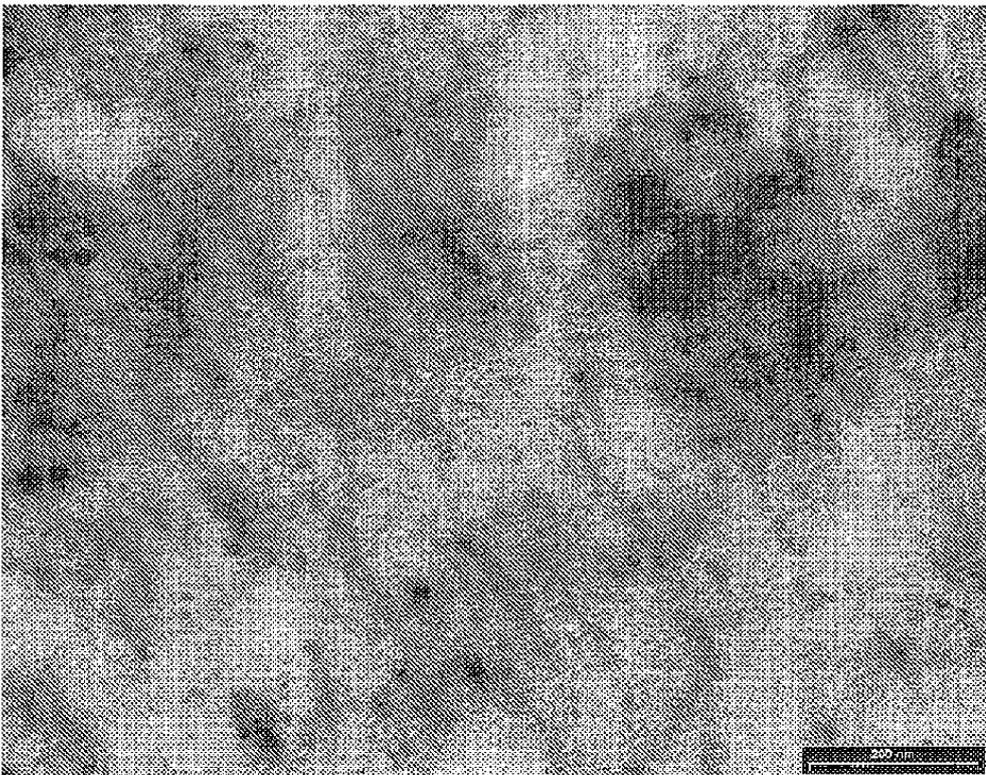
Se observa en la figura 5 y en la tabla III que la funcionalización descrita anteriormente en el presente documento ha mejorado el comportamiento eléctrico y el mecánico de los materiales compuestos cargados con nanotubos totalmente purificados. Se cree que pueden obtenerse mejoras adicionales con otros tipos de funcionalización.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un material polimérico reforzado con nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) o nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT) y preparado mediante mezclado en estado fundido, **caracterizado porque** dichos nanotubos de carbono, preparados mediante el uso de catalizadores en soporte, están exentos de partículas de soporte y de catalizador y tienen un componente de carbono pirolítico retenido, teniendo dicho material polimérico reforzado simultáneamente propiedades eléctricas y mecánicas mejoradas.
- 2.** El material polimérico reforzado de la reivindicación 1, siendo el material polimérico una poliolefina.
- 3.** El material polimérico reforzado de la reivindicación 2, en el que la poliolefina es un homopolímero o copolímero de propileno atáctico, isotáctico o sindiotáctico.
- 10 **4.** El material polimérico reforzado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los nanotubos de carbono tienen una relación de aspecto de al menos 100.
- 5.** El material polimérico reforzado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de nanotubos de carbono añadida es del 0,1 al 20 % en peso en base al peso del polímero y dichos nanotubos de carbono están exentos de partículas de soporte y de catalizador y tienen un componente de carbono pirolítico retenido.
- 15 **6.** El material polimérico reforzado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que está además orientado.
- 7.** Un procedimiento de preparación del material polimérico reforzado según las reivindicaciones 1 a 6 que comprende las etapas de:
- 20 a) proporcionar una matriz polimérica,
b) proporcionar nanotubos de carbono que están exentos de partículas de soporte y de catalizador y que tienen un componente de carbono pirolítico retenido,
c) dispersar los nanotubos de carbono parcialmente purificados en la matriz polimérica mediante mezclado en estado fundido,
25 d) opcionalmente, orientar la mezcla de polímero/nanotubos de la etapa c) mediante estiramiento en estado fundido o en estado sólido.
- 8.** Uso de nanotubos de carbono, preparados mediante el uso de catalizadores en soporte, que están exentos de partículas de soporte y de catalizador y que tienen un componente de carbono pirolítico retenido para preparar material polimérico reforzado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, teniendo dicho material polimérico un equilibrio mejorado de propiedades eléctricas y mecánicas.
- 30 **9.** Uso de nanotubos de carbono, preparados mediante el uso de catalizadores en soporte, que están exentos de partículas de soporte y de catalizador, purificados adicionalmente para eliminar el componente de carbono pirolítico, para preparar material polimérico reforzado, teniendo dicho material polimérico un equilibrio mejorado de propiedades eléctricas y mecánicas.
- 35 **10.** Uso de nanotubos de carbono, preparados mediante el uso de catalizadores en soporte, que están exentos de partículas de soporte y de catalizador, purificados adicionalmente para eliminar el componente de carbono pirolítico y después funcionalizados para preparar material polimérico reforzado, teniendo dicho material polimérico un equilibrio mejorado de propiedades eléctricas y mecánicas.
- 40 **11.** Material disipativo eléctrico para aplicaciones de automoción, textiles o de otro tipo preparado con el material polimérico reforzado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 12.** Blindajes para hilos y cables preparados con el material polimérico reforzado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.



a)



b)

Figura 1

Figura 2

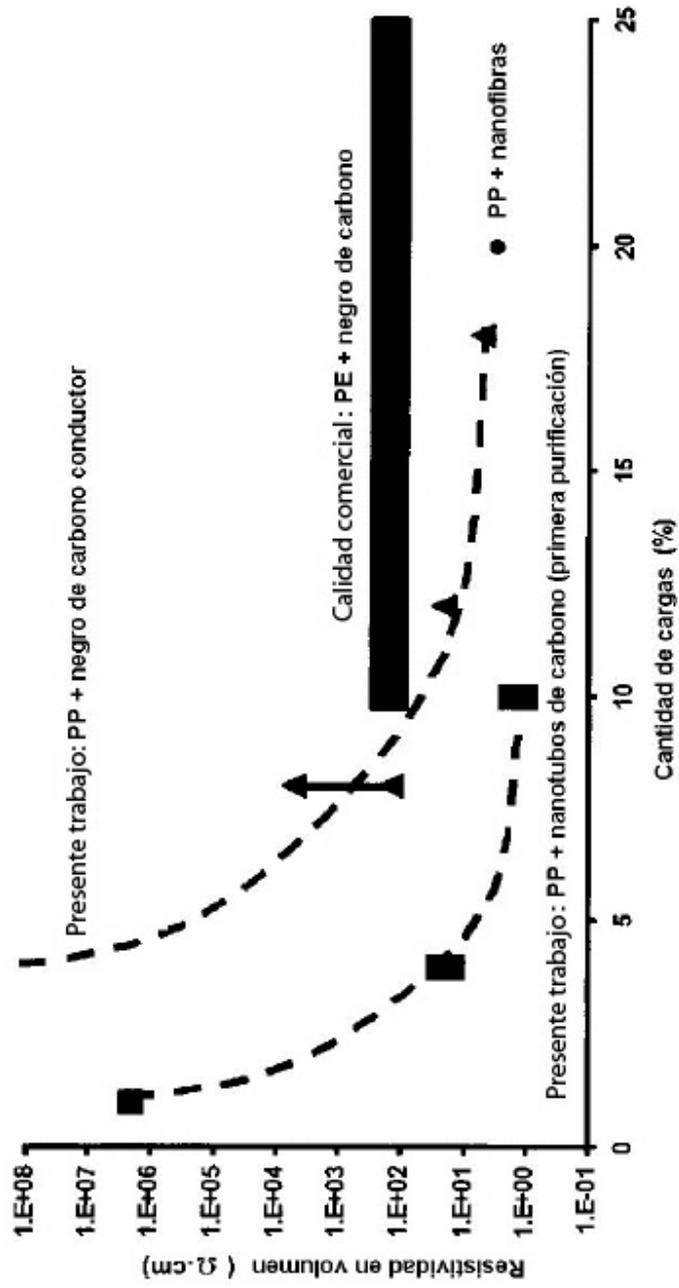


Figura 3

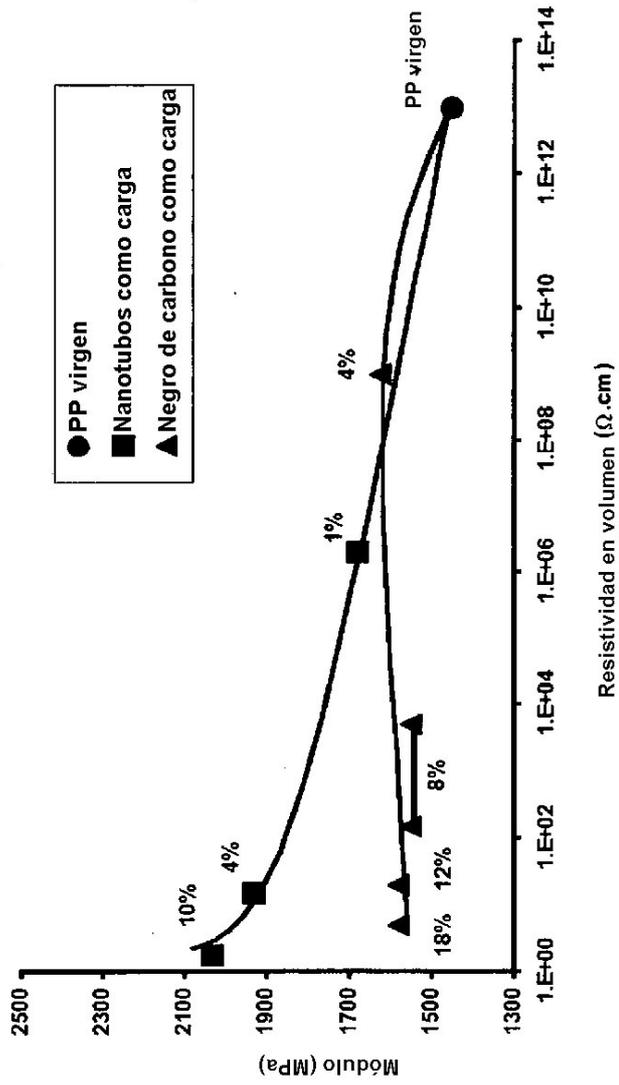


Figura 4

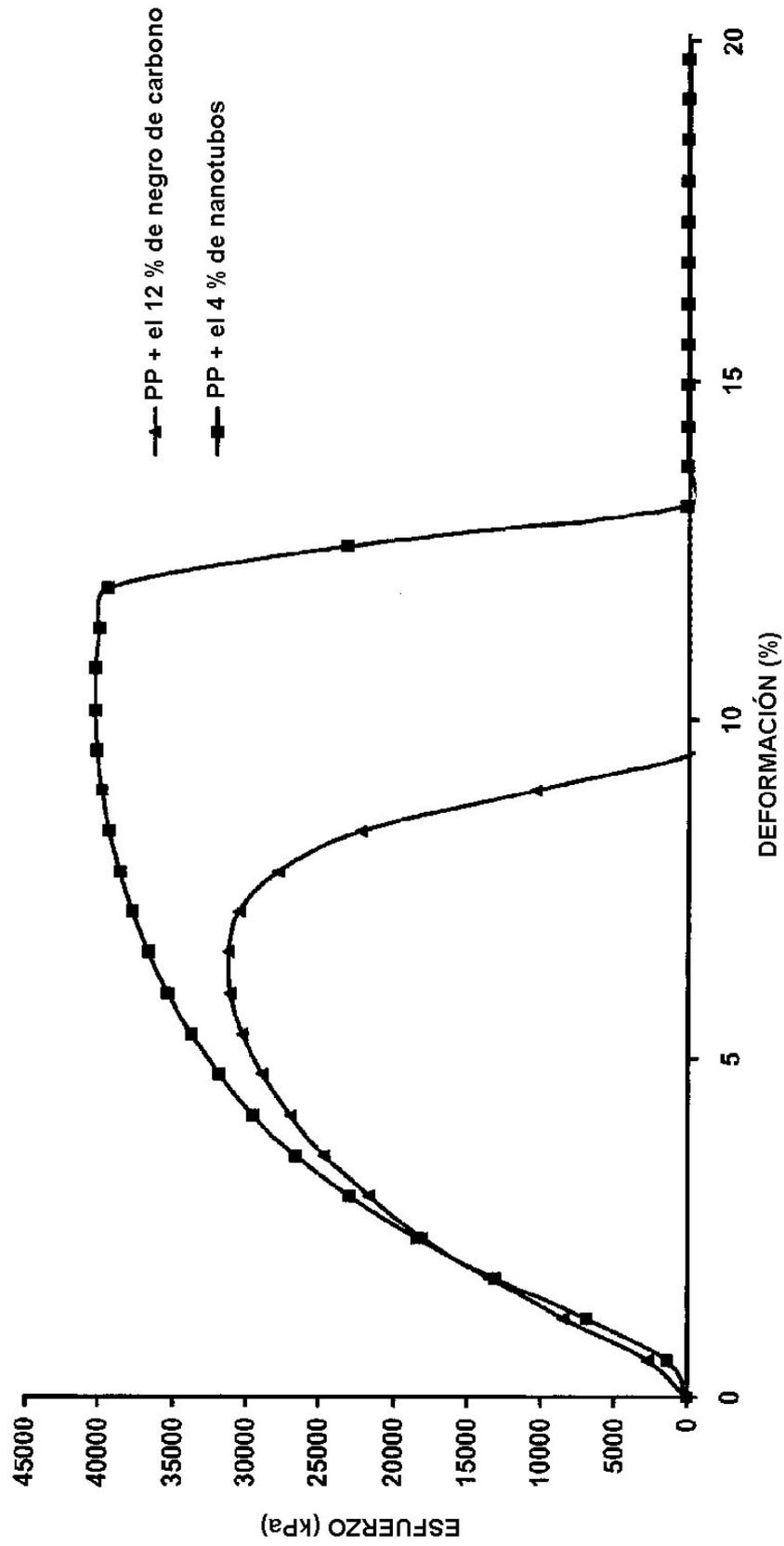


Figura 5

