

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 216**

51 Int. Cl.:

H01B 1/20 (2006.01)

F42D 1/045 (2006.01)

H01B 13/00 (2006.01)

C06C 5/06 (2006.01)

H01B 5/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2007 E 07784639 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 2041758**

54 Título: **Elemento conductor eléctrico**

30 Prioridad:

13.07.2006 AU 2006903773

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

24.11.2014

73 Titular/es:

**ORICA EXPLOSIVES TECHNOLOGY PTY LTD
(50.0%)**

1 Nicholson Street

Melbourne, VIC 3000 , AU y

**COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL
RESEARCH ORGANISATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

KAY, DAVID, BRIAN;

APPLEBY, RODNEY, WAYNE;

GOODRIDGE, RICHARD, JOHN;

WU, DONG, YANG;

BATEMAN, STUART, ARTHUR y

DELL'OLIO, CARMELO

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 523 216 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

Elemento conductor eléctrico

5 La presente invención se refiere a un elemento conductor eléctrico que es adecuado para la comunicación de señales de accionamiento eléctricas a un detonador. La presente invención también se refiere a la fabricación de un elemento conductor de este tipo y a su uso en un sistema de voladura. La presente invención se refiere además a un procedimiento de voladura usando el elemento conductor y a un sistema de voladura que comprende un elemento conductor de este tipo.

10 En operaciones de voladura comerciales, tales como en minas y canteras, se inician grandes volúmenes de explosivos (de trabajo) usando una serie de detonadores. Típicamente, se posiciona el detonador en un barreno y a continuación se carga alrededor de él un explosivo de trabajo. Los detonadores consisten típicamente en un cartucho de metal pequeño que contiene una cantidad de material explosivo. La detonación de este material explosivo se produce en respuesta a la aplicación de una señal de iniciación apropiada y proporciona la energía necesaria para iniciar la detonación de los explosivos de trabajo.

15 Los detonadores se pueden clasificar como de carácter no eléctrico, eléctrico o electrónico. Los detonadores no eléctricos se pueden iniciar por la aplicación de una onda de choque de energía relativamente baja al material explosivo en el detonador. La onda de choque se genera de forma convencional usando un tubo de choque y esto toma la forma de un tubo de plástico hueco que se reviste sobre su superficie interna con un material reactivo. Normalmente, el tubo se reviste con una capa externa fuerte que proporciona propiedades abrasivas y de tracción superiores y resistencia al aceite. Por lo tanto, los tubos de choque son físicamente resistentes y muy adecuados para su uso en el tipo de entornos difíciles encontrados típicamente en las aplicaciones de voladura.

25 En los detonadores eléctricos y electrónicos, la iniciación tiene lugar por la transmisión al detonador de una señal eléctrica apropiada. Esta señal se genera en un dispositivo de voladura (caja de voladura) y se comunica con el detonador por conductores a base de cobre (alambres). Con los detonadores electrónicos, típicamente también se usa un registrador de datos durante el proceso de conectar los detonadores con el fin de asignar tiempos de retardo de detonación y realizar funciones de prueba. Normalmente, las comunicaciones entre el registrador y el detonador también tienen lugar por conductores de alambre metálico de cobre (por ejemplo, cobre o acero). La integridad de las señales eléctricas transmitidas al detonador durante su uso es fundamental para el accionamiento correcto del detonador. Hasta la fecha, sin embargo, dichos sistemas conductores no han podido reproducir en un formato sencillo la solidez de los tubos de choque. Aunque, en general, los conductores de alambre de cobre metálicos presentan un rendimiento mecánico útil (por ejemplo resistencia a la abrasión, combinación en frío y flexibilidad) y requisitos de estabilidad ambiental (por ejemplo, resistencia al agua, petróleo del ártico (artic oil), nitrato de amonio y UV), sería deseable proporcionar un alambre de señal que tenga una mejora en sus propiedades, en especial propiedades de resistencia bajo carga y alargamiento. Considerando que los detonadores pueden estar suspendidos por un alambre de señal unos 100 m por un barreno, es necesario que el alambre de señal sea suficientemente resistente para superar los golpes de rocas que caen y el proceso de carga del barreno con explosivos y relleno con derivados. Los conductores de alambre metálico convencionales tienden a tener una solidez limitada y ocasionalmente se pueden romper dando como resultado una acción de reparación costosa para recuperar el detonador antes de o bien después de la secuencia de voladura. Este problema se puede mitigar empleando técnicas de carga especial y/o tasas de carga reducidas para el explosivo de trabajo, pero esto se puede añadir al coste y a la complejidad de un accionamiento de voladura. El uso de conductores de alambre metálico multitrenzado, que ofrecen vías conductoras múltiples y alternativas en el caso de daño mecánico en el alambre, puede aliviar el problema. Sin embargo, dichos alambres también pueden tener propiedades físicas/mecánicas relativamente malas y su uso puede ser costoso.

30 En este contexto, sería deseable proporcionar medios para transmitir señales de accionamiento eléctricas a un detonador que tiene el tipo de solidez física asociada con los sistemas a base de plástico empleados de forma convencional para los detonadores no eléctricos y que retiene la funcionalidad cuando se somete al tipo de condiciones demandadas que se encuentran en un accionamiento de voladura. Por ejemplo, es probable que el uso implique la carga por impacto y por tracción. También sería particularmente deseable proporcionar medios de transmisión de señal en un coste que sea al menos equivalente a, y preferentemente menor que, el coste de los sistemas conductores con alambre de cobre convencionales.

35 En consecuencia, en un modo de realización, la presente invención proporciona un elemento conductor eléctrico adecuado para la transmisión de una señal de accionamiento eléctrica a un detonador eléctrico o electrónico, en el que el elemento conductor eléctrico comprende un elemento conductor para la transmisión de la señal de accionamiento eléctrica y una cubierta externa dispuesta sobre el elemento conductor que está en forma de alambre y que comprende un relleno conductor que se dispersa de forma homogénea en una matriz polimérica extrudida y que está presente en una forma y concentración que proporcione múltiples vías conductoras para la transmisión de una señal de accionamiento eléctrica a través del elemento conductor, en el que el elemento conductor tiene una conductividad eléctrica de al menos 10^9 S/cm, y en el que el relleno conductor comprende fibras conductoras que tienen un proporción de aspecto de desde 200 a 1000.

La presente invención se basa en el uso de un material compuesto para proporcionar un elemento conductor que tiene propiedades físicas/mecánicas y propiedades de conducción eléctrica deseables para su uso en un accionamiento de voladura para la transmisión de una señal de accionamiento eléctrica a un detonador. Se apreciará del análisis anterior que el elemento conductor de la invención está destinado para su uso con un detonador eléctrico o electrónico convencional. De esto se deduce que el elemento conductor debe tener características de conducción eléctrica adecuadas para la transmisión de señales de accionamiento eléctricas que se requieren para más controlar la funcionalidad de dichos detonadores. La complejidad de estas señales de accionamiento puede variar de entre estos diferentes tipos de detonador y, posiblemente, de entre diferentes diseños de detonador del mismo tipo. El alambre conductor de la invención se puede diseñar en consecuencia.

En su forma más simple, por ejemplo, cuando se usa junto con un detonador eléctrico, se puede requerir que el elemento conductor lleve una señal eléctrica que controle la funcionalidad del detonador basada simplemente en alguna señal eléctrica umbral. Por otra parte, cuando se están usando detonadores electrónicos, se pueden requerir señales eléctricas más complejas con el fin de diferenciar la funcionalidad del detonador destinada. En este caso, se puede requerir que el elemento conductor lleve una señal digital de una forma de onda particular (por ejemplo cuadrada, triangular) y/o corriente, sin pérdida indebida de integridad y resolución de la señal.

El elemento conductor de la invención también debe tener la capacidad para permitir una transmisión de señales eléctricas apropiadas a lo largo de distancias posiblemente grandes, tales como varios cientos de metros, sin consumo de potencia indebido ni pérdida de integridad y resolución de señal. Las características del elemento conductor también se pueden diseñar teniendo esto en cuenta. Por ejemplo, es probable que las características conductoras de un elemento que está destinado a usarse en longitudes largas sean diferentes de las de un elemento que está destinado a usarse sólo en longitudes más cortas.

Es otro requisito que el elemento conductor sea compatible con las unidades de control existentes, tales como dispositivos de voladura y registradores, usadas en el campo, puesto que el alambre conductor está destinado a ser un reemplazo directo de un conductor a base de alambre de cobre convencional. Por tanto, el elemento conductor debe ser operativo en el tipo de niveles de salida de potencia de un equipo convencional. Por ejemplo:

- Voltaje < 30 V
- Corriente < 1000 mA
- Frecuencias en el intervalo de 10 Hz a 1 MHz pero típicamente 100 kHz
- Intervalo de temperatura de -60 °C a +80 °C

Se conoce la formulación de polímeros eléctricamente conductores para el propósito de proteger los componentes frente a la interferencia de ondas electromagnéticas. Sin embargo, se cree que ninguno de los polímeros conductores diseñados para esta función es útil en el contexto de la presente invención para la transmisión de señales de accionamiento eléctricas para controlar la funcionalidad de un detonador eléctrico o electrónico. Esto se debe, al menos, a que dichos polímeros conductores no podrían llevar señales de accionamiento eléctricas a lo largo de cualquier distancia significativa preservando a su vez la integridad y la resolución de la señal. Además, no es probable que estos polímeros conductores tengan las características físicas/mecánicas apropiadas para que sean lo suficientemente resistentes para su uso en un accionamiento de voladura.

Estas propiedades físicas/mecánicas del elemento conductor son en gran medida atribuibles al polímero usado como material de matriz, aunque el relleno conductor también puede contribuir a este aspecto. Las propiedades de conducción eléctrica del elemento conductor se proporcionan por el componente de relleno conductor. Esta se dispersa (se distribuye) de forma homogénea por toda la matriz polimérica de tal modo que proporcione múltiples vías conductoras para la transmisión de una señal de accionamiento eléctrica a través del elemento conductor. De esto se apreciará que la microestructura del elemento conductor es un aspecto importante de la presente invención. Por lo tanto, el relleno conductor se distribuye en la matriz polimérica en una forma y concentración que proporcione una red conductora interconectada (formada por el componente de relleno conductor). Es esta red la que proporciona vías conductoras para la transmisión de señales eléctricas. De forma deseable, esta red de vías conductoras se conserva aún cuando el alambre conductor se somete a los rigores de uso, tales como carga por tracción, de modo que la funcionalidad del elemento conductor se preservará en el campo. Esto quiere decir que sólo si se produce algún fallo masivo, tal como un corte completo del elemento conductor, se perderá la funcionalidad de transmisión de la señal.

El relleno conductor comprende fibras conductoras de proporción de aspecto específica. El elemento conductor puede comprender además partículas conductoras y/o láminas conductoras. Están comercialmente disponibles especies útiles.

En la forma particulada, el relleno conductor puede estar particulado, tal como negro de carbón. También pueden ser

útiles los nanotubos de carbono. También pueden ser útiles las nanopartículas metálicas, tales como las nanopartículas de níquel. Típicamente, cuando están en forma particulada, el tamaño de partícula de el relleno conductor varía de 10 a 100 nm.

- 5 Cuando el relleno conductor toma la forma de láminas metálicas, los ejemplos incluyen aluminio, cobre, plata, níquel, magnesio, cromo, estaño, cinc, tantalio y aleaciones de dos o más de los mismos.

Como fibras, se pueden usar fibras metálicas incluyendo fibras formadas de aluminio, cobre, plata, níquel, magnesio, cromo, estaño, cinc, tantalio y aleaciones de dos o más de los mismos. También se pueden usar fibras de carbono.
10 También se pueden usar fibras de acero inoxidable, y esto puede ser preferente debido al hecho de que el acero inoxidable es relativamente inerte al tipo de productos químicos y pH que se encuentran típicamente en condiciones de voladura.

- 15 En general, las fibras tienen una longitud máxima (dirección más larga) de aproximadamente 10 mm, preferentemente de 5 mm o menos. La proporción de aspecto de las fibras (longitud dividido entre diámetro) es de aproximadamente 200 a aproximadamente 1000, preferentemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 750.

- 20 También se puede hacer uso de láminas o fibras revestidas de metal. Esto puede consistir en un núcleo metálico (por ejemplo, cobre) o un núcleo no metálico (por ejemplo, grafito, cerámico, mica, vidrio o polímero tal como KEVLAR™) revestido con una capa metálica, tal como plata, níquel, aluminio, cromo, estaño, plomo, cobre, oro, platino y similares, y aleaciones de los mismos tales como latón. A modo de ejemplo específico, se pueden usar láminas de vidrio revestidas de plata y láminas o fibras de cobre revestidas de plata. Las dimensiones de las láminas y fibras revestidas son como se denominan anteriormente para las láminas y fibras no revestidas. Normalmente, el grosor del revestimiento de metal sobre las láminas o fibras es de 0,1 a 2 μm.
25

Los ejemplos específicos de rellenos conductores pueden ser útiles en la práctica de la invención junto con sus propiedades se incluyen más adelante.

- 30 El polímero útil en la presente invención se puede seleccionar de una amplia variedad de materiales dependiendo de las características requeridas del alambre conductor, tal como resistencia a la tracción y resistencia al impacto. También se puede elegir el polímero para que proporcione resistencia química (aceite). Es preferente que el polímero y el relleno conductor sean compatibles entre sí y aquí puede ser deseable que exista un buen nivel de adhesión en el alambre conductor entre el polímero y el relleno conductor. Sin desear quedar limitado, se cree que
35 puede ser importante una buena unión interfacial entre estos componentes para lograr una conductividad eléctrica adecuada. El grado de compatibilidad entre el polímero y el relleno conductor también influirá en las propiedades físicas/mecánicas del alambre conductor. Si el polímero y el relleno conductor son incompatibles, puede ser difícil lograr una dispersión adecuada (homogénea) del relleno en la matriz polimérica y lograr la red conductora requerida. En la práctica, la eficacia de cualquier combinación de polímero y relleno conductor se puede determinar de forma
40 experimental.

- Puede ser posible mejorar la compatibilidad y procesabilidad de determinadas combinaciones del relleno conductor y el polímero a través del uso de agentes de encolado o acoplamiento adecuados. Los agentes útiles son conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, compuestos de silano y titanato. Cuando se usan dichos agentes, en general
45 se aplican al relleno conductor antes de su combinación con el polímero.

- El uso de determinados tipos de polímeros funcionalizados también puede ayudar a la dispersión del relleno conductor. Por ejemplo, en este aspecto puede ser útil un polímero de polietileno-maleico modificado por injerto. También puede ser el caso de que el relleno conductor esté adaptado para ayudar a la dispersión. Por lo tanto, se
50 pueden proporcionar fibras de acero inoxidable con un encolado de poliéster y esto potenciará la facilidad con la que las fibras se pueden dispersar en una matriz polimérica según se requiera.

- También se pueden obtener mejoras incorporando fases altamente conductoras en la matriz polimérica usando polímeros conductores o polímeros no compatibles que incorporan las fibras, rellenos etc., analizados anteriormente.
55

- El elemento conductor de la presente invención se proporciona en forma de un alambre. Por lo tanto, el polímero útil para la matriz polimérica se puede seleccionar de polímeros extrudibles, incluyendo homopolímeros y copolímeros/terpolímeros. Esto incluye polímeros que se pueden reticular después de la extrusión para proporcionar propiedades potenciadas, por ejemplo, dureza. Un experto en la técnica de la tecnología de polímeros estará familiarizado con los tipos de polímeros que pueden ser adecuados para su uso en la presente invención, aunque se
60 destacará que, normalmente, la eficacia de cualquier polímero particular (y relleno conductor) se confirmará de forma experimental.

- Los ejemplos de polímeros extrudibles (termoplásticos) adecuados que se pueden usar incluyen poliolefinas, tales como polietilenos, polipropilenos y olefinas cíclicas de baja y alta densidad, polímeros y copolímeros de vinilo tales como PVC y etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y combinaciones
65

de los mismos, policarbonatos, náilonos, tales como Nylon 11, poliésteres, sulfonas y cetonas de poli(éter de arileno), poli(éteres de fenileno), imidas de poliamida, poli(imidas de éter) y poliestirenos.

También puede ser útil emplear un ionómero como matriz polimérica. Existen numerosos ionómero, pero a modo de ejemplo, el ionómero puede ser Surlyn®. Este es un copolímero de etileno-ácido metacrílico en el que parte del ácido metacrílico se neutraliza con un ion metálico tal como cinc o sodio. Los iones, que imparten capacidad de reticulación al polímero pueden proporcionar beneficios tales como resistencia a la abrasión, termoformabilidad y compatibilidad/adhesión a metales. Se apreciará que la última propiedad, en particular, puede ser ventajosa en la práctica de la presente invención.

Es probable que la cantidad de relleno conductor presente en la matriz polimérica varíe entre diferentes tipos de relleno y con el uso destinado del alambre conductor. Aquí, se debe recordar que se cree que la conductividad eléctrica del elemento conductor es atribuible a la presencia de una red de relleno conductor en la matriz polimérica. La cantidad de relleno conductor requerida para lograr esta red, y para mantener la red cuando el elemento conductor se somete a los rigores de uso, probablemente variará entre diferentes rellenos conductores y posiblemente entre diferentes combinaciones de relleno conductor y polímero. La forma en la que se forma el alambre conductor también influenciará la formación de la red de relleno conductor requerida, como se analizará más adelante. Típicamente, la cantidad de relleno conductor incluida en la matriz polimérica será menor de un 50 % en peso, preferentemente menor de un 40 % en peso, más preferentemente menor de un 30 % en peso, en base al peso total del polímero y el relleno conductor. La cantidad de relleno conductor requerida para proporcionar las características conductoras deseables variará dependiendo de cosas como la matriz polimérica y la presencia de coaditivos conductores. De manera práctica, se han obtenido resultados útiles con cargas de relleno conductor de un 10 a un 20 % en peso.

El elemento conductor de la invención puede incluir dos o más tipos diferentes de relleno conductor dispersados de forma homogénea en la matriz polimérica. En este caso, normalmente, la cantidad total de relleno conductor es como se establece anteriormente. En este modo de realización, puede ser útil emplear el mismo tipo o un tipo diferente de relleno conductor que tiene proporciones de aspecto diferentes, y esto puede dar lugar a una mejora en la conductividad eléctrica.

En otro modo de realización de la invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de un elemento conductor eléctrico como se describe en el presente documento, procedimiento que comprende dispersar de forma homogénea un relleno conductor en una matriz polimérica extrudible para formar una combinación, y extrudir la combinación para formar un elemento conductor en forma de alambre, y proporcionar una cubierta externa sobre el elemento conductor en el que el relleno conductor está presente en la combinación en una forma y concentración, y la combinación se extrude de manera tal que en el elemento conductor extrudido el relleno conductor proporciona múltiples vías conductoras que permiten la transmisión de una señal de accionamiento eléctrica a través del elemento conductor extrudido, en el que el elemento conductor tiene una conductividad eléctrica de al menos 10° S/cm, y en el que el relleno conductor comprende fibras conductoras que tienen una proporción de aspecto de desde 200 a 1000.

El elemento conductor toma la forma de un alambre y éste se puede formar por extrusión a través de un troquel adecuado de una combinación de polímero y relleno conductor. En este caso se ha descubierto que es probable que el modo en el que se lleva a cabo la extrusión inflencie la formación de la red de relleno conductor requerida. Sin quedar vinculado a teoría alguna, se cree que los parámetros de extrusión (diseño del husillo, temperatura de extrusión, temperatura del troquel, etc.) se deben seleccionar y controlar con el fin de lograr la red de relleno conductor que se cree que es importante. De hecho, la selección de las condiciones de extrusión pueden ser críticas para una conducción óptima de una señal ya que las condiciones incorrectas pueden dañar el relleno conductor afectando de este modo a la capacidad para formar una red suficiente. Se ha descubierto que las fibras conductoras pueden ser especialmente propensas al daño en este aspecto. Por lo tanto, cuando se forma un alambre conductor que incluye un relleno conductor en forma de fibras, se puede usar una extrusora de un husillo o de doble husillo. Sin embargo, se cree que una extrusora de un husillo puede ofrecer el mejor equilibrio entre el daño en las fibras y la conducción de señal resultante. En la práctica de la invención, puede que sea necesario, por tanto, manipular las condiciones de extrusión con el fin de lograr resultados óptimos. También será necesario tener en cuenta el efecto de la inclusión de relleno conductor sobre el procesamiento (extrusión) y las características finales del polímero.

También se pueden usar otros procedimientos de producción de filamentos o fibras, tales como solución o hilado por fusión.

El elemento conductor de la invención incluye una cubierta externa. Este se puede coextrudir con la combinación de polímero y relleno conductor y es de material convencional. La cubierta puede proporcionar soporte mecánico adicional, aislamiento eléctrico, protección ambiental y resistencia a la abrasión. En general, los elementos conductores de la presente invención, incluyendo cualquier cubierta externa, tendrán un diámetro aproximadamente igual a los sistemas conductores de alambre de cobre existentes de modo que los alambres conductores se puedan usar de inmediato sin necesidad de modificar los conectores, etc., usados en los sistemas de voladura convencionales. En general, el diámetro de la porción conductora del elemento conductor será de aproximadamente

0,6 a 2,0 mm.

Sin embargo, la invención no está limitada a las extrusiones de doble filamento de la "figura 8" tradicionales vistas en las aplicaciones de alambre típicas. Las capas conductoras se pueden extrudir en capas concéntricas de material conductor y material aislante o se pueden extrudir en multitud de formas y patrones, tanto de un único núcleo como de múltiples núcleos.

De forma deseable, el elemento conductor de la invención será tan barato, o más barato, que los conductores a base de alambre metálico existentes. Los elementos conductores de acuerdo con la presente invención también pueden proporcionar propiedades superiores a los conductores de alambre metálico. Por ejemplo, además de los beneficios ya descritos, los elementos conductores de acuerdo con la presente invención pueden proporcionar una mejora en el bobinado, reducción en el peso para cuestiones de manejo manual y facilidad de sujeción a la abrazadera.

Para proporcionar resistencia mecánica en las aplicaciones de demanda, se puede incluir, por ejemplo, un miembro de resistencia, tal como un filamento de nailon, un filamento de poliolefina tensado o fibra metálica. De forma ideal, este filamento tendría propiedades mecánicas superiores a los filamentos conductores y actúa como miembro protector que lleva cualquier carga en lugar del filamento conductor.

La conductividad eléctrica de un elemento conductor de acuerdo con la presente invención puede variar dependiendo de la distancia destinada sobre la que se va a transmitir una señal de accionamiento eléctrica. Por ejemplo, una conductividad eléctrica de aproximadamente 10^2 S/cm puede ser adecuada para soportar una transmisión de señal a lo largo de una distancia de hasta 100 m. Cabe destacar, sin embargo, que la conductividad eléctrica del elemento conductor puede variar bajo una carga física y, por tanto, la conductividad eléctrica se debe evaluar teniendo esto en cuenta. La conductividad eléctrica referida es la conductividad eléctrica del elemento conductor cuando está en uso, es decir teniendo en cuenta cosas como la carga por tracción del alambre que es probable que se encuentre en la práctica. En general, la conductividad eléctrica es de 10^0 a 10^2 S/cm, preferentemente de 10^1 a 10^2 S/cm, determinada por la metodología descrita a continuación bajo el encabezado "Medidas de conductividad".

De forma deseable, el elemento conductor de la invención no presenta ninguna pérdida de señal significativa a lo largo de una distancia de 100 m. En la práctica, esto se puede evaluar si el alambre conductor retiene o no la capacidad que lleva la señal para controlar el accionamiento del detonador usando equipo de generación de señal (control) y suministros de potencia convencionales.

Como se indica anteriormente, el elemento conductor está destinado a ser físicamente resistente, en especial bajo una carga por tracción. Típicamente, el alambre conductor presenta un alargamiento de rotura de al menos un 30 %, por ejemplo de un 30 a un 100 %, como se determina por la metodología descrita a continuación bajo el encabezado "Propiedades de tracción".

La presente invención también proporciona el uso de un elemento conductor de acuerdo con la invención como se describe en el presente documento en un sistema de voladura para transmitir señales de accionamiento eléctricas a un detonador eléctrico o electrónico. En este modo de realización de la invención, los conductores de alambre metálico usados comúnmente en sistemas de voladura para la transmisión de señales de accionamiento eléctricas se pueden reemplazar con elementos conductores de acuerdo con la presente invención. Los elementos conductores se pueden conectar a componentes de voladura convencionales, tales como dispositivos de voladura, registradores y detonadores usando conectores, adaptadores, y similares existentes. Las señales eléctricas que se transmiten a través de los elementos conductores son de la forma habitual requerida para controlar la funcionalidad del detonador. En un modo de realización preferente de la invención, el detonador es un detonador electrónico y el elemento conductor se usa para llevar una variedad de señales eléctricas que diferenciarán la funcionalidad del detonador.

En otro modo de realización, la presente invención proporciona un sistema de voladura que comprende equipo de control y un detonador, en el que el equipo de control está en comunicación de señal eléctrica con el detonador por un elemento conductor de acuerdo con la presente invención. El equipo de control puede ser cualquier dispositivo, tal como un dispositivo de voladura o registrador, que se requiere para comunicar las señales eléctricas a un detonador para controlar la funcionalidad del detonador. Invariablemente, el elemento conductor tomará la forma de un alambre. Preferentemente, el detonador es un detonador electrónico, caso en el que el equipo de control puede ser un dispositivo de voladura y/o registrador.

Los modos de realización de la presente invención se ilustran en los siguientes ejemplos no limitantes.

En los siguientes ejemplos, se hace referencia a los diversos polímeros y rellenos conductores. Se da una descripción general de estos en la siguiente tabla, dando la tabla a continuación detalles adicionales, como las propiedades de los materiales.

ES 2 523 216 T3

DESCRIPCIÓN GENERAL DE MATERIALES Y PROVEEDORES

Material	Calidad(es)	Proveedor
Polímeros		
Nylon 12	9005	Degussa
LLDPE	LL920	Qenos
HDPE	3690	Qenos
EVA	Ultracen (22 %VA)	Tosoh Corporation
Surlyn	9970, 8940, 9945, 8945 9650, 9520	Dupont
Relleno conductor de principio		
Fibra de acero inoxidable	C12E, C16E	BEKAERT
Co-relleno conductor		
Negro de carbón	Printex XE 2B	Degussa
VGCF	PR24-HT	Applied Sciences
Nanopartícula de níquel	123, 110, 225, 210	INCO
Lámina de cobre revestida con Ag	SC230F9.5 y SGF40F35	Potters Industries
Fibra de vidrio revestida con Ag	SF82TF20 y SF82TF20	Potters industries
Lámina de vidrio revestida con Ag	SGF40F35 y SGF15F35	Potters Industries
Nanotubos de carbono en Nylon 12	MB4220	Hyperion Catalyst
Polialanina	DX	Panipol

RELLENO CONDUCTOR - PROPIEDADES CLAVE

5

Relleno conductor	Descripción	Conductividad (S/cm)	% metal Ag	Forma proporción / de aspecto	Promedio de tamaño de partícula (micrómetros)
μ-fibra acero inoxidable	Gr75/C12E -	10 ⁴	-	Fibra	12 (diámetro)
	75 % de fibra de acero inoxidable, tamaño: poliéster termoplástico			500	
	Revestimiento: ionómero Zn etileno-ácido acrílico				
	Gr75/C16E				
	75 % de fibra de acero inoxidable, tamaño: PA 12				
	Revestimiento: ionómero Zn etileno-ácido acrílico				
SF82TF20	Fibra de vidrio revestida con plata	6,3 X 10 ⁵	20	Fibras tubulares	130
SF82TF8	Fibra de vidrio revestida con plata	2,9 X 10 ⁵	8	Fibras tubulares	130
SC230F9.5	Lámina de cobre revestida con plata	1,0 X 10 ⁶	9,5	Lámina	27

ES 2 523 216 T3

SC350F12	Lámina de cobre revestida con plata	5,0 X 10 ⁵	13	Lámina	67
SGF40F35	Lámina de vidrio revestida con plata		35	Lámina	40
SGF15F35	Lámina de vidrio revestida con plata	35	35	Lámina	15
Fibra de carbono		10 ²		10-30	75000 nm
Negro de carbón (CB)	-	10 ³	-	Esférica	30-100 nm
VGCF grafitizado	-	10 ⁴	-	Fibra 100-1000	60 - 200 nm
Nanotubos de carbono	-	10 ⁴	-	Fibra 100-1000	10 nm
Nanopartículas de níquel	-	10 ⁵	-	varios	50-1000 nm
MB4220	Nylon 12 con nanotubos fibrilares (15 %)	1 x 10 ⁻² (104)	-	N/D	Resina rellena
Panipol	Calidad de extrusión de polianilina conductora en HDPE	x 10 ⁻³	-	N/D	Resina rellena

COMPOSICIÓN

- 5 La combinación del polímero y el/los relleno(s) conductor(es) se llevó a cabo principalmente usando una extrusora de un husillo Axxon equipada con un husillo de 18 mm y una proporción L:D de 38:1. Sin embargo, muchas combinaciones se compusieron previamente usando una extrusora contrarrotatoria doble husillo (HAAKE / Berstoff; 25 mm, 36:1). Los perfiles de extrusión y las condiciones para todos los aditivos sometidos a prueba en las respectivas matrices poliméricas se enumeran a continuación en la siguiente tabla para sus condiciones estándar "recomendadas por Dupont".

10

Matriz	Velocidad de husillo (rpm)	Perfil de temperatura					
		Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6
Nylon 12 - Vestamid 9005P	216	210	200	190	180	180	180
LLDPE -LL820	216	180	180	170	170	170	170
EVA - UE633	216	120	130	140	150	150	150
HDPE - HD3690	216	160	165	170	170	170	170
Surlyn 9970	216	150	150	150	150	150	150
Surlyn 8940	216	150	175	175	175	175	175
Surlyn 9945	216	150	175	175	175	175	175
Surlyn 9650	216	150	175	175	175	175	175
Surlyn 9520	216	150	175	175	175	175	200

MOLDEADO POR INYECCIÓN

- 15 El moldeo por inyección de muestras de material para la prueba mecánica se realizó en un moldeador de inyección Battenfeld BA 800 CDC empleando las condiciones enumeradas a continuación en las siguientes tablas.

Polímero	Perfil de temperatura (°C)					Tiempo enfriamiento (s)	de	Temporizador seguimiento (s)	de	Vol (cm ³)
	Fusión	Boquilla	Zona 1	Zona 2	Zona 3					
Surlyn - Surlyn 9970	185	185	185	185	175	50		10		15

ES 2 523 216 T3

Polímero	Perfil de temperatura (°C)					Tiempo de enfriamiento (s)	de Temporizador de seguimiento (s)	de Vol (cm ³)
	Fusión	Boquilla	Zona 1	Zona 2	Zona 3			
Surlyn - Surlyn 8940	185	185	185	185	175	50	10	15
Surlyn - Surlyn 9650	195	195	195	195	185	50	10	15
Surlyn - Surlyn 9945	185	185	185	185	175	50	10	15
Surlyn - Surlyn 9520	195	195	195	195	185	50	10	15

Polímero	Presión de cavidad (bar)	de Presión de inyección (bar)	Presión de mantenimiento - HP (bar)							
			Punto de perfil	1	2	3	4	5	6	Tiempo de HP (s)
				Tiempo (s)	0	2	4	6	8	
Surlyn - Surlyn 9970	250	600		800	700	600	550	500	400	0
Surlyn - Surlyn 8940	300	800		900	800	700	650	600	500	0
Surlyn - Surlyn 9650	300	1000		800	700	600	550	500	400	0
Surlyn - Surlyn 9945	350	900		950	850	750	700	650	550	0
Surlyn - Surlyn 9520	350	1100		900	800	700	650	600	500	0

MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD

- 5 Se sometió a prueba la conductividad directamente en alambre extrudido (longitudes de 10 m) por medio de un procedimiento de dos sondas. Se midieron los valores de conductividad de volumen entre dos cintas pintadas con plata sobre los bordes de cada lado de la muestra. Se realizaron las medidas usando el mismo multímetro en cada muestra. Las dimensiones de la muestra se midieron con precisión usando un micrómetro y se calculó la resistencia de volumen aparente a partir de las dimensiones y la resistencia de la muestra usando la ecuación dada a continuación.

$$\text{Conductividad de volumen (S/cm)} = (10 * L) / (R * (r^2) * \pi)$$

en la que:

- 15 L = Longitud del filamento cortado (mm)
- R = Resistencia registrada en el multímetro (Ω)
- 20 r = Radio del filamento cortado (mm)

PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS

Propiedades de tracción

- 25 Se evaluaron las propiedades de tracción usando un aparato de prueba de tracción Instron (5565) utilizando una celda de carga de 30 kN, tasa de tensión de 50 mm/min y 5 repeticiones por muestra según ASTM D638. Se usó un extensómetro externo para las medidas de módulo independientes según ASTM D5938.
- 30 Después del moldeado por inyección, se almacenaron las muestras durante 24 horas en recipientes desecados y se sometieron a prueba "secas" como moldeo. En general, la desviación estándar fue menor de un 2 % para los resultados de módulo y resistencia.

Las propiedades mecánicas de los materiales en forma de filamento se completaron de forma análoga realizando una corrección posterior de las dimensiones del material.

5 RESISTENCIA AL IMPACTO

Se determinó la resistencia al impacto usando un probador de impacto instrumentado Radmana ITR 2000, modo Izod, tasa de tensión por impacto, $3,5 \pm 0,2$ m/s, 10 repeticiones por muestra, según ASTM 256. Después del moldeo por inyección, se almacenaron las muestras durante 24 horas en recipientes desecados, entallados de acuerdo con el estándar ASTM 256 y se sometieron a prueba "secas" como moldeo. La desviación estándar en los resultados medidos, en general, fue menor de un 8 %.

ÍNDICE DE FLUIDEZ

15 Se completó la prueba del MFI de acuerdo con ASTM D1238 empleando una carga de 5,0 kg usando un aparato Davenport Melt Flow Indexer. Se usó un troquel estándar para las matrices sometidas a prueba a las siguientes temperaturas.

Matriz polimérica	Temperatura de unidad (°C)
Nylon 12 - Vestamid 9005P	230
HDPE - HD3690	190
LLDPE - LL820	190
EVA - UE633	190
Surlyn - Surlyn 9970	190

20 TENSADO DEL FILAMENTO

Se tensó (se alargó) el granulado extrudido usando un aparato de prueba de tracción Instron para simular el efecto de la orientación durante la fabricación sobre la conductividad del material (de 50 a 200 mm/min). Se completó la simulación de tensado en caliente en una cámara ambiental. Se sometieron a prueba cinco especímenes cada uno de 50 mm de longitud para determinar la conductividad, se tensaron hasta un alargamiento de un 100 % (o tensión máxima para la mezcla HDPE y PE), a continuación se volvió a medir finalmente para determinar la conductividad. De forma alternativa, se realizó una medida de la conductividad "en línea" durante el experimento conectando el registrador de datos al multímetro para registrar la conductividad con alargamiento en tiempo real. Esta metodología simuló la carga y por tanto la extensión del alambre durante la aplicación en el campo. Con estos últimos experimentos, se realizó un mínimo de 8 repeticiones por muestra.

Ejemplo 1 - Alambres compuestos conductores de HDPE

Se realizó una evaluación de materiales compuestos a base de acero inoxidable - HDPE. En el primer caso, se investigó la variación en la conductividad del material compuesto con diferentes longitudes de fibra de acero inoxidable iniciales (figura 1). Los resultados indicaron que (1) una carga de acero inoxidable mayor da lugar a una mejora en los valores de conductividad y (2) se pudo lograr una mejora en los valores de conductividad para cargas similares usando haces de fibras de acero inoxidable que se cortaron en longitudes más grandes. Se cree que estos resultados se deben al hecho de que mayores cargas incrementan el número de vías conductoras dentro de la matriz polimérica y el número de contactos eléctricos íntimos que dan lugar a menos bloques resistivos.

Además, se pensó que al empezar con fibras más largas se proporcionaban materiales compuestos con una distribución de proporción de aspecto mayor después de la composición. Se apoyó esta hipótesis por observaciones visuales que demuestran que la distribución de longitud de la fibra de acero inoxidable era un parámetro crítico que influencia la conductividad global del material compuesto. Después de dos pasos a través de la extrusora, la proporción de aspecto de la fibra de acero inoxidable se redujo en gran medida y a su vez, también se redujo la conductividad del material compuesto. De hecho, al empezar con longitudes de fibra de acero inoxidable de 3 mm se proporcionaron valores de conductividad menores en comparación con el uso de fibras de acero inoxidable que tienen longitudes de partida de 5 mm o 6 mm.

Se completó el análisis de tomografía con rayos X en los materiales compuestos para obtener una mayor comprensión de la estructura de la red de acero inoxidable. Los resultados de tomografía proporcionaron una visualización detallada de la red de fibra de acero inoxidable dentro del material compuesto. Las imágenes sugieren que no sólo se requerían fibras de acero inoxidable más grandes dentro de la matriz sino que además pequeños fragmentos de acero inoxidable se añadieron significativamente a la estructura de red global uniendo eficazmente las fibras más grandes juntas para reducir la resistencia entre fibras provocada por la matriz de HDPE altamente

resistiva.

Ejemplo 2 - Alambres compuestos conductores de HDPE

- 5 Se investigó el efecto de elementos conductores de proporción de aspecto menor secundarios (por ejemplo, cobre revestido de plata) como medio de mejora de la estructura de red proporcionada por las fibras de acero inoxidable y por tanto, la conductividad global del sistema. La figura 2 ilustra el efecto de diferentes elementos secundarios (y concentraciones) a una carga de acero inoxidable de un 10 % en peso constante. Se prefirieron elementos revestidos con plata debido a su conductividad intrínseca alta. Los resultados de conductividad de los materiales compuestos que incorporan estos elementos secundarios sugieren que son los mejores empleados a una carga ≤ 1 % en peso con fibra de cobre revestida con plata (SC230F9.5) y fibra de vidrio revestida con plata (SC82TF20) proporcionando de algún modo resultados superiores a la lámina de vidrio revestida con plata (SGF40F35 y SGF15F35).
- 10
- 15 Los resultados de tomografía de rayos X 2D a partir de los materiales compuestos de acero inoxidable-HDPE que incorporan cobre revestido con plata al 0,5 % en peso sugieren que los elementos secundarios (bajo condiciones de procesamiento apropiadas) tendían a dispersarse entre las fibras de acero inoxidable y no se aglomeraban, por tanto, añadiendo a la integridad y conductividad de la red.
- 20 De forma interesante, a mayores cargas de los aditivos revestidos con plata, se descubrieron menores conductividades. Posiblemente esto se debía a las condiciones de extrusión no óptimas que dan lugar a una distribución no óptima de los elementos y/o molienda excesiva y por tanto, reducción de tamaño del acero inoxidable antes de la plastificación de la matriz en la extrusora. También puede ser el caso que, en el caso de vidrio revestido con plata (SF82TF20) la fractura de la fibra de vidrio podría dar lugar a una distribución de pequeños fragmentos (esto explicaría por qué se puede tolerar una mayor carga de este relleno).
- 25

La figura 3 ilustra el efecto del tamaño del elemento secundario y la conductividad inherente. Se descubrió que al disminuir el porcentaje de plata por microfibra de vidrio (de un 20 a un 8 %) se reducía significativamente la conductividad mientras que reducción en el tamaño de partícula de un promedio de 40 a 15 μm con lámina de vidrio da lugar sólo a un incremento menor en la conductividad, quizás debido a la naturaleza quebradiza del material que supuestamente se fragmenta bajo las condiciones del procesamiento. Se emplearon razones similares para las partículas revestidas con plata en las que se descubrió que un incremento en el tamaño de partícula (de 27 a 67 μm) y una reducción en la conductividad intrínseca da lugar a una disminución global en la conductividad del material compuesto.

30

- 35 También se descubrió que los elementos secundarios eran eficaces en la mejora de los niveles de conductividad de los materiales compuestos de HDPE con mayores cargas de acero inoxidable y una mayor proporción de aspecto de fibra inicial (véase la figura 4). El husillo de alto cizallamiento redujo la proporción de aspecto de la fibra de acero inoxidable durante su composición y, por tanto, comenzar con fibras más grandes da lugar a un promedio de distribución mayor después de la composición y a mayores conductividades. Por un lado, puesto que se incrementó el porcentaje de acero inoxidable, el empaquetado/densidad de fibra también se debe incrementar, forzando esencialmente a que las fibras interactúen más fuertemente y, por tanto, mejora la conductividad a través del tacto de la fibra, contactos cercanos, etc. Sin embargo, el acero inoxidable tiene una densidad significativa y un 20 % en peso corresponde sólo a un 1,9 % en volumen una vez que se considera el revestimiento de acero inoxidable y el tamaño. Se cree que es por esto que los elementos secundarios mejoran activamente la red aún cuando se usan cargas de acero inoxidable aparentes "altas".
- 40
- 45

Ejemplo 3

- 50 Se realizó una evaluación preliminar de las variables del procesamiento incluyendo la velocidad del husillo y el perfil de temperatura para los sistemas a base de HDPE prometedores, con los resultados presentados en la figura 5.

En todos los casos no se indicó ninguna mejora en el rendimiento. La disminución de las temperaturas usadas para la composición bien generalizada o bien en la cara del troquel para incrementar la presión posterior y el cizallamiento eficaz proporcionó una reducción correspondiente en la conductividad supuestamente debida a una reducción en la proporción de aspecto del acero inoxidable. De forma interesante, al incrementar la temperatura para reducir la presión posterior y mejorar la reología del sistema tampoco mejoró la conductividad del sistema ni por encima ni por debajo de las condiciones estándar. Considerando la naturaleza de alto cizallamiento de la configuración del husillo usada, estos resultados son de algún modo sorprendentes, puesto que, en teoría, mayores perfiles de temperatura deberían tener (i) plastificación acelerada y molienda reducida de los elementos metálicos en las primeras zonas de la extrusora, (ii) viscosidad en fundido reducida y, por tanto, tasa de cizallamiento eficaz y (iii) mejora del flujo de materiales a través de troquel. Sin embargo, al mismo tiempo es posible que se requiera una determinada cantidad de viscosidad para mantener la "estructura" de los sistemas a través de la cara del troquel y, por tanto, la estructura de la red de acero inoxidable se puede haber modificado por un sistema compuesto demasiado "fluido".

55

60

- 65 También se investigó el efecto de la velocidad del husillo en ambos perfiles de temperatura estándar y mayor

temperatura. En términos generales, el incremento en la velocidad del husillo de 220 a 360 rpm proporcionó menores conductividades, tal como se esperaba. Sin embargo, la reducción de la velocidad del husillo no proporcionó el beneficio anticipado, aunque la caída de la conductividad era mucho menor para sistemas que no incorporan elementos secundarios y probablemente dentro de la reproducibilidad experimental del sistema.

5 Ejemplo 4

10 En la siguiente tabla se proporcionan los resultados del rendimiento mecánico de materiales compuestos seleccionados completados en muestras de material moldeadas por inyección de tipo ASTM (no el propio alambre extrudido).

Peso de carga de aditivo (Vol)	MFI (g/10 min)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)	Módulo (MPa)	Impacto (kJ/m ²)
Virgin HDPE	91	22	86	583	1,5
15 % (1,4 %) 5 mm de acero inoxidable	24	21	22	657	1,6
15 % de acero inoxidable + 0,5 % de SF82TF20	18	20	30	607	1,8
15 % de acero inoxidable + 0,5 % de SC230F9.5	19	22	30	668	1,9
15 % (1,4 %) 6 mm de acero inoxidable	10	22	32	668	1,9
15 % de acero inoxidable + 0,5 % de SF82TF20	9	21	29	695	1,9
15 % de acero inoxidable + 0,5 % de SC230F9.5	14	21	31	699	2,0
20 % (1,4 %) 5 mm de acero inoxidable	12	21	20	702	1,7

15 Aunque los materiales compuestos que incorporan diferentes cargas de acero inoxidable y opcionalmente elementos secundarios incrementaron los valores de MFI tal como se podía anticipar, la incorporación de las fibras tuvo, sorprendentemente, muy poco impacto sobre la resistencia a la tracción y el módulo de los sistemas, lo que podría resultar de los porcentajes de volumen muy bajos añadidos. Además, en conjunto, se mejoraron las resistencias al impacto supuestamente debido a la presencia de fibras que actúan como tapones de grita y que disipan la energía a través de los mecanismos de retirada de fibra y que extienden las longitudes de las vías de propagación de grietas que también se podría predecir en base a los resultados de tomografía de rayos X.

20 Sin embargo, los valores de alargamiento de rotura se redujeron significativamente. Esta reducción en el rendimiento se consideró significativa para los requisitos de aplicación puesto que uno de los mecanismos de absorción del impacto en servicio sería para que el alambre se estire bajo carga sin fractura. Esto da como resultado, unido a otras observaciones, que los materiales compuestos a base de HDPE alargados se convierten en no conductores, 25 supuestamente debido a malas interacciones de la matriz de relleno (como se sugiere por los otros resultados del rendimiento mecánico) y el rendimiento del plástico alejado de las fibras para formar un bloque de alta resistencia dio lugar a una investigación breve posterior de las combinaciones de poliolefina en un intento de mejorar la respuesta electromecánica de los materiales.

30 Ejemplo 5 - Combinaciones de poliolefina

35 La combinación de polímeros es una técnica bien conocida utilizada comercialmente para ajustar las propiedades de un sistema polimérico a los requisitos de una aplicación. Se investigaron las combinaciones que comprenden HDPE (i) como un medio de situar preferencialmente los elementos conductores en una fase de la combinación para reducir su concentración umbral de percolación (ii) como un medio de mejorar la capacidad de "tensado" para propósitos de orientación y (iii) para mejorar las propiedades mecánicas incluyendo las características de absorción de energía de los materiales compuestos de HDPE a través de la capacidad de los materiales para alargarse sin fractura.

La figura 6 proporciona valores de conductividad para combinaciones de HDPE que incorporan un 10 % en peso de acero inoxidable y elementos conductores a base de nanotubos de carbono (CN, MB4220) y el polímero intrínsecamente conductor (ICP) polianilina comercializado como Panipol. Se adquirieron los nanotubos como un lote maestro en PA12 (Nylon 12) y como tales, se produjo un material de dos fases con HDPE debido a su incompatibilidad. Con Panipol, se adquirió el ICP como un lote maestro de HDPE y el fabricante alegó que al "rebajarlo" con más HDPE el material formaría una red interpenetrante. El concepto era que una red interpenetrante conductora sería más eficaz en la unión de las fibras de acero inoxidable y en la mejora de la conductividad del sistema. En todos los casos, se eligió la carga de Panipol y MB4220 para lograr un nivel comparable de elemento secundario, sin embargo, aunque sólo se llevó a cabo una investigación preliminar, no se indicó ninguna mejora en el rendimiento aún cuando se añadieron compatibilizantes (Surlyn y polietileno-g-anhídrido maleico (PE-g-Mah)) en el sistema para mejorar la compatibilidad y la interacción entre las fases y las fibras de acero inoxidable.

Sin embargo, se descubrió que las combinaciones de poliolefina eran eficaces en la mejora del comportamiento electromecánico del sistema compuesto de HDPE. Aunque la mejora en la adhesión a la matriz de fibra a través de la introducción de un compatibilizante, por ejemplo, era una opción considerada para retener la conductividad después del alargamiento, la observación de que los materiales compuestos a base de LDPE condujeron después del alargamiento proporcionó una opción alternativa y quizás más barata para mejorar estas características. Supuestamente, este resultado se produjo debido a las ramificaciones de peso molecular más largas en la estructura de LDPE en comparación con HDPE.

Los resultados de conductividad para varias formulaciones de las combinaciones antes y después del alargamiento (usando las técnicas INSTRON bajo condiciones ambientales) se proporcionan en la figura 7. Bajo las condiciones de prueba, los materiales compuestos a base de HDPE tuvieron sólo un capacidad de tensado baja y se volvieron no conductores después del experimento. A pesar del descenso de más de un orden de magnitud en la conductividad, los materiales compuestos de LDPE retuvieron al menos parte de la conductividad y un potencial de proporción de tensado superior. De forma interesante, aún con proporciones de combinación bajas, la introducción de LDPE mejoró significativamente la capacidad de tensado aproximadamente a los mismos valores de LDPE en aislamiento y parte de la conductividad, proporcionando por tanto una vía potencial de mejora del rendimiento de los materiales compuestos a base de HDPE.

Ejemplo 6 - Impacto del diseño del husillo sobre el rendimiento

Se ha observado que la conductividad de un plástico relleno con elementos conductores es en gran medida dependiente no sólo de la conductividad intrínseca, la proporción de aspecto y la morfología de los aditivos, sino también de la distribución de la red y del número de contactos cercanos dentro de la matriz. El procedimiento y las condiciones usadas para mezclar (combinar) los aditivos en el plástico son, por tanto, de importancia. Los resultados de conductividad presentados anteriormente ilustran que las partículas de relleno con proporción de aspecto diferente pueden actuar sinérgicamente para mejorar la conductividad si se distribuyen apropiadamente. Los resultados de tomografía de rayos X y SEM soportan este resultado puesto que bajo condiciones de composición apropiadas, los elementos con menor proporción de aspecto, tales como cobre revestido con plata, parece que se orientan por sí mismos al menos parcialmente entre las microfibras de acero inoxidable actuando como un puente conductor para reducir la resistencia entre fibras y para mejorar la conductividad global del sistema. De forma similar, el diseño del husillo y las condiciones de procesamiento tienen un impacto sobre la proporción de aspecto (distribución de la proporción) de la microfibra de acero inoxidable usada como elemento conductor primario y el modo en el que se distribuyen en toda la matriz. Este ejemplo explora este último punto con vistas a vincular el diseño del husillo a la microestructura y, por tanto, la conductividad de los materiales compuestos conductores rellenos con acero inoxidable.

Se ha descubierto que sólo se pudieron preparar materiales compuestos de baja conductividad con microfibras de acero inoxidable bajo condiciones de muy alto cizallamiento tales como las proporcionadas por la extrusión de doble husillo empleando una configuración de husillo "A" proporcionada en la figura 8. El resultado anterior se atribuyó a la rotura de la proporción de aspecto de la fibra debido al cizallamiento mientras que el último resultado se atribuyó a un mezclado inferior y, por tanto, a la distribución de fibra dentro de la matriz puesto que el husillo A estaba desprovisto esencialmente de elementos de mezclado dedicados. Los últimos resultados indican que no sólo las fibras no estaban uniformemente distribuidas dentro de la matriz sino que tampoco su proporción de aspecto se redujo, de hecho, puesto que el husillo tenía roscas de husillo de poca profundidad en la sección de alimentación que puede que hayan dado lugar a una molienda excesiva de la formulación antes de la plastificación de la matriz.

Se obtuvieron resultados prometedores a partir de los materiales compuestos preparados por las formulaciones de composición con el diseño de husillo de "mayor cizallamiento" C como se muestra en la figura 8. Este husillo incorporaba características de mezclado tanto distributivas como dispersivas en forma de bloques de mezclado de Maddock y Porcupine y roscas más profundas en la zona de alimentación. Sin embargo, se estimó que los canales agresivos (estrechos y poco profundos) de los elementos de mezclado se podían mejorar y ajustar más estrechamente a las propiedades inherentes de las formulaciones prometedoras. Aunque no se completó el análisis de flujo detallado, se fabricó un nuevo husillo en base a las características de las formulaciones más prometedoras con vistas a retener la proporción de aspecto de la microfibra de acero inoxidable mientras que aún se garantiza una

distribución adecuada de las fibras u otros elementos dentro de la matriz huésped. Por tanto, se modificó el diseño para incorporar:

- 5 a) elementos de mezclado con canales más amplios menos agresivos como se muestra para el diseño B en la figura 9
- b) ranuras más profundas alrededor de la fase de ventilación para mejorar la proporción de bombo eficaz
- 10 c) roscas de husillo más profundas en la sección de alimentación para reducir la trituración / molienda de los materiales antes de la plastificación de la matriz original
- d) acabado de cromo duro para mejorar el flujo de material sobre las roscas

15 Estas alteraciones junto con refinamientos en las condiciones del procesamiento proporcionaron la subida escalonada en la conductividad por encima de la que se puede lograr con la optimización de la formulación del material solo cuando se compone con un husillo de alto cizallamiento.

20 Se obtuvieron distribuciones de longitud de fibra comparativas tomadas de materiales compuestos de Surlyn extrudidos a través de un troquel de 1 mm usando las tres configuraciones de husillo diferentes. Existían diferencias obvias entre las distribuciones de fibra que representan la diferencia observada en los valores de conductividad. Las distribuciones de fibra con un promedio de longitud mayor, tales como las obtenidas a partir de un husillo de cizallamiento medio proporcionaron los mejores valores de conductividad. Teniendo en cuenta el perfil suave del husillo de "bajo cizallamiento", la distribución de fibra muy corta indicada se explicó, de forma sorprendente y potencial, por (i) el acabado de la superficie no estaba cromado y, por tanto, las propiedades de flujo a lo largo de su superficie eran diferentes de los otros husillos y (ii) el perfil poco profundo de los elementos de husillo en el cuello, lo que supuestamente da lugar a una molienda significativa de los elementos conductores y, por tanto, a una reducción en la proporción de aspecto antes de la plastificación de la matriz. Los resultados de microscopía transversal previos (no mostrados) también han indicado que la distribución a granel real de los elementos conductores en toda la matriz no era tan uniforme como cuando las formulaciones se compusieron con los otros diseños de husillo.

30 Las condiciones de procesamiento tales como la velocidad del husillo en la extrusora y el perfil de temperatura desempeñan un papel en términos de optimización del rendimiento de una formulación dada. La retención de la proporción de aspecto de acero inoxidable se puede considerar fundamentalmente como uno de los factores más críticos en la determinación de la magnitud global de la conductividad de los sistemas y dicta las vías que están disponibles para la fabricación del alambre de material compuesto. Por ejemplo, se ha descubierto que la conductividad de los materiales compuestos moldeados por inyección es mucho menor que las bolitas extrudidas a partir de las que se derivaron, supuestamente debido a una pérdida de orientación/alineación pero también previsiblemente debido a la reducción de la proporción de aspecto de fibra.

40 La producción del núcleo de material compuesto conductor se debe completar, preferentemente, por composición directa en un alambre continuo no por medio de una técnica de rebajado del lote maestro con el fin de retener la proporción de aspecto de fibra y fijar en el sistema (en una etapa) la estructura de red "óptima" de los elementos conductores presentes. El proceso de fabricación del "sistema de alambre completo" se podía completar usando técnicas de coextrusión para aplicar el aislamiento al núcleo conductor durante su fabricación o, de forma alternativa, por medio de un proceso de "revestimiento de alambre" de una forma de algún modo similar a cómo se produce el alambre convencional en la actualidad. Este último proceso, aunque es potencialmente más barato, tiene varias etapas de manejo no deseables que pueden introducir defectos en el sistema y como tal es preferente el proceso de fabricación anterior.

50 Ejemplo 7 - Alambres compuestos conductores de Surlyn

Se realizó la selección para alambre compuesto a base de Surlyn en base a sus propiedades mecánicas superiores con determinados grados de alargado (por ejemplo, orientación) en proporciones mayores de 2:1 mientras que se mantienen conductividades altas. Se llevó a cabo la formulación y la optimización de la fabricación empleando el diseño de husillo de alto cizallamiento analizado anteriormente. Sin embargo, teniendo en cuenta que se proporcionó una mejora de subida escalonada en la conductividad por materiales compuestos con el diseño de husillo de cizallamiento medio analizado anteriormente, se repitió gran parte del trabajo de optimización sobre el desarrollo de los materiales compuestos conductores a base de Surlyn preparados usando este diseño y realizando comparaciones ilustrativas con los materiales compuestos usando el husillo de alto cizallamiento basado en el trabajo anterior.

Selección por calidad de Surlyn

65 Están disponibles una variedad de diferentes calidades de Surlyn de Dupont que varían en el contenido en ácido acrílico, extensión de la neutralización y la naturaleza del contraíón. Estas variables modifican las propiedades mecánicas y físicas incluyendo el índice de fluidez.

La figura 10 explica brevemente la conductividad de diferentes calidades de Surlyn con concentraciones de acero inoxidable. Al 10 % en peso, los materiales estaban cerca de su valor umbral de percolación y, como tales, los resultados son razonablemente bajos y variables. Sin embargo, a cargas mayores, los valores de conductividad eran más reproducibles y las tendencias evidentes. Cuando se comparan los materiales cargados de acero inoxidable del 20 % en peso, en general, las calidades de Surlyn con niveles de neutralización bajos (por ejemplo: 9970 y 8940) dan lugar a materiales compuestos con menores conductividades, mientras que niveles altos de neutralización (por ejemplo: 9520) proporcionaron una mejora en los valores de conductividad. En el caso en el que los niveles de neutralización eran de algún modo similares (por ejemplo: 9650 y 9945) y la cantidad del contenido en ácido parecía tener algo de impacto en esas cantidades de ácido mayores proporcionaron mayores conductividades, lo que podría estar relacionado con la resistencia iónica global del material (por ejemplo, carácter iónico global proporcional al contenido en ácido y al grado de neutralización). Al comparar los resultados para las calidades neutralizadas de cinc y sodio (9945, 8945, respectivamente) con valores de MFI, contenido en ácido y grados de neutralización similares, se proporcionó alguna ventaja por la neutralización de cinc. Se desconoce si este resultado es debido en parte a las propiedades conductoras inherentes del cinc en comparación con el sodio.

En base a los resultados empleando HDPE como la matriz y a los bajos porcentajes de los elementos secundarios, también se evaluaron el cobre revestido con plata (SF230F9.5) y el vidrio revestido con plata (SF82TF20) con las diferentes calidades de Surlyn (figura 11). En todos los casos, los elementos secundarios proporcionaron ventajas supuestamente, por la reducción de la resistencia entre las microfibras de acero inoxidable como se analiza previamente, proporcionando la varilla de vidrio revestido con plata la mejor ventaja. Se indicó una variabilidad en algún resultado, por ejemplo, los valores de conductividad para Surlyn 9650 que contenía sólo acero inoxidable eran menores de lo esperado. Como comentario general, aunque se llevaron a cabo medidas de la conductividad en longitudes de 10 m para nivelar la variabilidad de la formulación, la configuración de alimentación de la extrusora no se optimizó y, como tal, se podría anticipar una incertidumbre del orden de un 10 % en la conductividad global en base a la variabilidad de alimentación sola. Se pensó que el incremento brusco en la conductividad indicado para fibras de vidrio revestido con plata que contiene Surlyn 9650 era real y un punto sinérgico que merecía mayor investigación.

Los resultados de conductividad indicaron que la calidad de Surlyn particular empleada desempeñó un papel importante en la determinación de la conductividad global del material compuesto de acero inoxidable. Esta observación puede (1) vincular en contenido en ácido de Surlyn, el grado de neutralización y contracción con el nivel de interacción intramolecular del acero inoxidable y, por tanto, formar una red, (2) estar relacionada con MFI y, por tanto, con el procesamiento o (3) soportar un mecanismo iónico paralelo entre las fibras de acero inoxidable y la matriz. En cualquier caso, se indicó que las calidades de Surlyn grades con un mayor nivel de neutralización proporcionaron conductividades superiores y se investigó además el potencial para optimizar cualquier mecanismo iónico paralelo. En el primero de dos experimentos, se añadió cloruro de cobre a la matriz a bajas cargas para evaluar si la presencia elevaba los valores de conductividad adicionalmente pero se descubrió que era infructuoso ya que se descubrió que la conductividad disminuía con el incremento de las cargas de CuCl_2 .

En un segundo experimento, se añadieron estearato de cinc y calcio (coadyuvantes de procesamiento comunes) por separado a niveles de un 0,25 % a un 2 % en peso para el Surlyn neutralizado de Zn de calidad 9650. En ambas ocasiones, sin embargo, no se indicó ninguna mejora en la conductividad ya que estos valores disminuían de forma casi lineal con la concentración alta de los agentes de procesamiento. Existía la posibilidad de que los coadyuvantes de procesamiento disminuyeran el MFI eficaz de los sistemas compuestos dando lugar a redes de acero inoxidable inferiores, sin embargo, se consideró que la investigación adicional de esto estaba fuera del alcance del proyecto y se cesó potencialmente debido a los resultados de CuCl_2 .

Los resultados de los experimentos de orientación del modelo se proporcionan en la figura 12 para tasas de tensión de 200 mm/min. Como se describe en la literatura de Dupont, las calidades de Surlyn con mayor contenido en ácido para niveles de neutralización equivalentes se sabe que proporcionan una reducción en los valores de alargamiento de rotura. Esta tendencia continuaba con los sistemas compuestos de acero inoxidable. Por ejemplo, los materiales compuestos de Surlyn 9650 (y 9520 no mostrado) que contienen un 20 % de acero inoxidable proporcionaron una capacidad de alargamiento de un 100 % mientras que retenían valores de conductividad excelentes después de la orientación. Este resultado estaba en marcado contraste con los sistemas compuestos a base de HDPE analizados anteriormente. Otras calidades de Surlyn, en particular las de la serie 8000 (neutralizado con sodio) proporcionaron niveles mucho menores de alargamientos antes de la fractura y, como tales, no se cree que sean útiles en la presente invención.

También se evaluó el tensado en caliente para sistemas prometedores compuestos usando el husillo de alto cizallamiento, los resultados de este estudio se presentan en la figura 13. En la evaluación de los resultados presentados, se deben comparar los puntos de datos específicos para proporcionar un cambio de porcentaje en la conductividad, por ejemplo el valor específico antes y después del alargamiento. Se proporciona esta advertencia puesto que la prueba era difícil de realizar y se completaron las medidas iniciales en muestras pequeñas (longitudes distintas de 10 m), que proporcionaron de forma invariable algo de consistencia en términos de su magnitud global. Sin embargo, para los conjuntos de datos de tensado en condiciones de temperatura elevada, la reducción en la

conductividad fue de un $59 \pm 6 \%$, mientras que, los de tensado en condiciones ambientales fueron de un $71 \pm 5 \%$ lo que indica que se produjo algún beneficio en el proceso de tensado en caliente. Además, dentro del error experimental (en particular para materiales que incorporan un 20 % en peso de acero inoxidable) el descenso de porcentaje en la conductividad no parecía depender de la calidad de Surlyn empleado.

Las formulaciones más prometedoras en términos de producción de un producto comercial se proporcionaron por muestras compuestas con el diseño de husillo de cizallamiento medio analizado anteriormente. La mejora de subida escalonada en la conductividad proporcionada por el diseño (nuevo husillo) y la retención de fibras de proporción de aspecto mayor se ilustra en la figura 14. Ambas calidades 9520 y 9650 de Surlyn mostraron una marcada mejora en los valores de conductividad.

Los elementos secundarios más prometedores descubiertos durante las investigaciones de HDPE fueron microfibra de vidrio revestido de plata y también se investigó el cobre con alto contenido en plata. De forma interesante, una formulación de elementos secundarios de un 20 % de acero inoxidable, 0,5 % fibra de vidrio revestida de plata de nuevo proporcionó resultados mayores de lo que se podría haber esperado alcanzando valores de conductividad por encima de 150 S/cm alrededor del objetivo de conductividad planteado como hipótesis para el proyecto y mayores que los materiales compuestos que incorporan un 30 % en peso de acero inoxidable (2,8 % en volumen, ~80 S/cm). Este resultado sinérgico quizás era debido a alguna estructura de red crítica que se formó bajo condiciones de procesamiento empleadas, puede que a través de una determinada fractura del vidrio revestido de plata en partículas de forma únicas. En incremento en las cargas del elemento secundario (figura 15) no parecía que proporcionara una ventaja significativamente mayor que el acero inoxidable solo.

Aunque con los materiales compuestos conductores a base de HDPE se demostró que el incremento de la longitud de fibra de acero inoxidable inicial de 5 mm a 6 mm proporcionó una mejora significativa en la conductividad, los mismos resultados no se pudieron repetir para los compuestos de Surlyn 9650 y 9520 cuando se procesaron usando un diseño de husillo de alto cizallamiento (figura 16) o de cizallamiento medio (figura 17). A cargas de fibra bajas (figura 16) se indicó una mejora menor en la conductividad, quizás a través de la retención de la proporción de aspecto. A cargas de acero inoxidable mayores, sin embargo, esta ventaja disminuyó con las longitudes de corte inicial altas (6 mm) proporcionando una reducción en el rendimiento. Estos resultados sugirieron algo comprometedor de la estructura de red conductora cuando se emplearon fibras más largas o quizás algunas cuestiones de composición y molienda de las fibras en las fases tempranas del mezclado. Es previsible que una extrusora más grande con roscas más profundas puede que no muestre el efecto y quizás alguna ventaja se pueda derivar de las fibras de acero inoxidable con proporciones de aspecto de partida mayores. De forma similar, la composición de fibras de acero inoxidable de 6 mm con el husillo de cizallamiento medio no proporcionó una ventaja sobre la longitud de corte de 5 mm, y además, el efecto sinérgico indicado con la formulación de un 20 % en peso de acero inoxidable, 0,5 % de fibra de vidrio revestida de plata no se repitió cuando se emplearon longitudes de corte de 6 mm.

Antes de que se desarrollara el husillo de cizallamiento medio se evaluaron múltiples pasos de composición en términos básicos para evaluar si una mejor dispersión de cobre y vidrio revestido de plata y cobre podría ayudar a mejorar su capacidad para unir las fibras de acero inoxidable cuando se emplean a cargas altas. En estos casos, los elementos secundarios se compusieron en primer lugar usando la extrusora de un husillo (husillo de alto cizallamiento) se formaron bolitas del material, se secó y a continuación se completó un segundo paso (de nuevo, husillo de alto cizallamiento) para incorporar (y por tanto preservar la proporción de aspecto de) las microfibras de acero inoxidable. Previamente se descubrió que a cargas muy altas de acero inoxidable (30 % en peso) los elementos secundarios no proporcionaron un beneficio adicional como el proporcionado a cargas menores (20 % en peso). Considerando que las cargas en porcentaje de volumen real eran realmente pequeñas (2,8 y 1,9 % en volumen, respectivamente) el resultado era de algún modo sorprendente y se pensó que las limitaciones del procesamiento podían ser responsables, quizás el valor de MFI bajo observado a cargas de acero inoxidable altas desempeñaba un papel en la dispersión o quizás el sistema había alcanzado un valor limitante. Para someter a prueba el primer concepto, se investigó la predispersión de los elementos secundarios para "construir una estructura" antes de la adición del acero inoxidable.

La siguiente tabla compara los resultados para un único paso y múltiples pasos de dichos sistemas (husillo de alto cizallamiento) empleando vidrio revestido de plata (SF82TF20) cobre revestido de plata (SC2309.5) y negro de carbón. En estos casos, el mejor rendimiento se indicó para el cobre revestido de plata para dos pasos. Se asumió que en el caso del vidrio revestido de plata, dos etapas de procesamiento pueden triturar activamente el material y las imágenes SEM (no mostrado) sugieren que el revestimiento con plata no se adhería fuertemente a su superficie. Cuando se empleó negro de carbón (CB), su conductividad inherente baja junto con su carga baja (por debajo de su valor umbral de percolación cuando se usa en aislamiento) probablemente explica por qué no se indicó ninguna mejora. Sin embargo, el cobre revestido de plata proporcionó un beneficio menor supuestamente porque (i) es mecánicamente resistente, (ii) no tenía una proporción de aspecto inherente y por tanto no era propenso a una reducción de la proporción de aspecto y (iii) supuestamente la adhesión plata - cobre era fuerte y podía superar múltiples historiales de cizallamiento.

Las conductividades de materiales compuestos preparadas por extrusión en dos pasos, el paso uno para dispersar

el elemento secundario y el paso dos para añadir el acero inoxidable, se compararon con los procedimientos de un único paso.

Formulación	Conductividad S/cm
Surlyn 9520 + 30 % en peso de acero inoxidable	23
Surlyn 9520 + 1 % SF82TF20 (paso 1)+ 30 % en peso de acero inoxidable (paso 2)	21
Surlyn 9520 + 1 % SF82TF20+ 30 % en peso de acero inoxidable (paso 1)	16
Surlyn 9520 + 1 % SC2309.5 (paso 1)+ 30 % en peso de acero inoxidable (paso 2)	36
Surlyn 9520 + 1 % SC2309.5 + 30 % en peso de acero inoxidable (paso 1)	22
Surlyn 9520 +2 % CB (paso 1) + acero inoxidable (paso 2)	24
Surlyn 9520 + 2 % CB % en peso de acero inoxidable (paso 1)	23

5 El resultado de conductividad para un 30 % en peso de acero inoxidable, 1 % de cobre revestido de plata preparado por dos pasos de extrusión representa el mejor valor de conductividad registrado usando el "diseño de husillo de alto cizallamiento" a 36 S/cm. Para su comparación, 20 % en peso de acero inoxidable y 0,5 % en peso de vidrio revestido de plata proporcionó valores de conductividad de ~150 S/cm cuando se preparó en un paso de composición usando el husillo de cizallamiento medio (figura 14). Como se analizará más adelante, la capacidad para emplear cargas de aditivos menores tiene un beneficio significativo en términos de coste global para el producto y con las propiedades mecánicas y físicas resultantes. Sin embargo, una conductividad de 36 S/cm pudo llevar una energía eléctrica suficiente para encender una bombilla de 3 V a continuación.

Combinaciones de Surlyn

15 Se demostró que la combinación de polímeros para mejorar el rendimiento global del sistema compuesto de polímero proporciona alguna ventaja para materiales a base de HDPE como medio de mejorar su comportamiento electromecánico. Se realizaron experimentos similares con Surlyn, en primer lugar por la introducción fases que contenían (i) nanotubos de carbono (CN) dispersados en Nylon12 (MB4220) y (ii) polianilina intrínsecamente conductora Panipol (en HDPE) por medio de procesamiento de doble husillo. Fue necesario un mezclado intensivo para formar la combinación mientras se incorporaba el acero inoxidable en una segunda etapa por medio de procedimientos de extrusión de un husillo (husillo de alto cizallamiento) para retener la proporción de aspecto de fibra (véase la siguiente tabla). En ambos ejemplos, la carga específica de polianilina y nanotubos de carbono se mantuvo constante. Aunque se siguió una vía potencialmente costosa en términos de coste de la polianilina y los aditivos de nanotubos de carbono solos, se indicaron mejoras significativas en la conductividad y se especuló que la mejora en la conductividad se debía a una reducción en la resistencia entre fibras a través de la incorporación de la fase secundaria.

Conductividades de combinaciones de Surlyn (9970)

Formulación	Conductividad S/cm
Surlyn + 15 % acero inoxidable	0,7
Surlyn + 15 % acero inoxidable + 30 % MB4220	4,5
Surlyn + 15 % acero inoxidable + 6 % Panipol	2,4

30 Se completó el análisis SEM para verificar ese punto. Al comparar la incorporación del dominio de fase de Panipol (polianilina en HDPE) en la matriz de Surlyn no parecía que proporcionara una estructura de dos fases y por tanto la red interpenetrante de HDPE - Surlyn - Panipol no se identificó fácilmente. Cuando se dispersaron MB4220 (CN en Nylon12) en Surlyn, sin embargo, SEM indicó que se formó una estructura de dos fases y que los nanotubos parecía que se orientaban preferencialmente en la fase de Nylon. Como tal, se podría esperar que las fases de Nylon12 tienen una conductividad razonablemente alta. Bajo gran aumento, los dominios de CN-Nylon12 unían claramente las fibras de acero inoxidable, lo que sin duda dio como resultado una mejora de tres cuartos de magnitud en la conductividad para el sistema. De forma interesante, la incorporación del aditivo MB4220 en materiales compuestos de acero inoxidable - Nylon 12 análogos no proporcionó niveles significativos de mejora supuestamente debido a que los nanotubos se dispersaron por toda la matriz y por tanto por debajo de una concentración crítica (percolación) para proporcionar una mejora en la conexión eléctrica entre las fibras de acero inoxidable.

45 En base a los resultados prometedores para las combinaciones de CN se investigó una metodología similar (por ejemplo, formación de combinación por medio de extrusión TS seguido de dispersión de acero inoxidable por medio de un segundo ciclo de extrusión de un husillo - husillo de alto cizallamiento) con negro de carbón como elemento secundario debido a su precio considerablemente inferior. En ese caso, la dispersión inicial de CB se completó empleando una extrusión de un husillo puesto que el trabajo previo había demostrado que se podían lograr una red

superior y por tanto conductividades superior usando esa metodología. La adición de negro de carbón por medio de un proceso de dos etapas en HDPE o bien Nylon12 proporcionó una mejora en la conductividad del material sobre y por encima de la proporcionada por la incorporación directa en la matriz de Surlyn bajo el mismo proceso de dos etapas (figura 18).

5 La incorporación de un 0,8 % en peso de CB en Surlyn no proporcionó diferencias en la conductividad con la proporcionada por el acero inoxidable solo, supuestamente debido al hecho de que la carga global era demasiado baja para unir de forma conductora las fibras de acero inoxidable juntas (resultados de CN en Nylon12 puro). Sin embargo, cuando se combinó CB en primer lugar en HDPE o Nylon12 y posteriormente se usó para formar combinaciones con 9650, dio como resultado mejoras drásticas en la conductividad. Por ejemplo, un 4 % en peso de CB en HDPE combinado en una proporción de un 20 % en Surlyn 9650 (0,8 % de concentración de CB eficaz) antes de la adición de las fibras de acero inoxidable (20 % en peso) mejoró la conductividad de 8 a más de 20 S/cm mientras que CB dispersado en primer lugar en Nylon12 antes de la combinación con Surlyn dio una conductividad de 16 S/cm. A pesar de una metodología compleja, los resultados de conductividad eran superiores a las formulaciones que incorporan un 0,5 % de aditivos revestidos de plata a una carga similar de acero inoxidable. El análisis de SEM de superficies fracturadas, similar a los resultados presentados anteriormente para los nanotubos de carbono, apoyó la localización preferencial de CB en la fase menor, elevando por su concentración eficaz por encima de la requerida para percolación (supuestamente) para proporcionar vías eléctricas adicionales para conectar las fibras de acero inoxidable.

20 Se logró una mejora en los valores de conductividad usando combinaciones de Surlyn cuando se compusieron las formulaciones con el "husillo de alto cizallamiento" de la extrusora de un husillo. Estas tendencias no se repitieron cuando se empleó el husillo de cizallamiento medio. En este último caso, los materiales de referencia que incorporan solo acero inoxidable tenían conductividades significativamente mayores (42 con relación a 8 S/cm) con este valor mucho mayor que las mejores "combinaciones" preparadas usando el diseño se "husillo de alto cizallamiento" en la etapa de composición final.

30 Puesto que la composición usando el diseño se husillo de cizallamiento medio proporcionó dichos valores de conductividad altos, se estimó que la conductividad inherente de CB era demasiado baja para realizar una diferencia significativa y por tanto se evaluaron de nuevo las nanopartículas de níquel que también forman una estructura de tipo cadena usando una carga de un 2 % en volumen (figura 19). Sin embargo, no se indicó ninguna mejora en el rendimiento. Considerando que la red de acero inoxidable en sí misma proporciona una conductividad muy alta, se especuló que las vía conductoras estaban bien establecidas y que la introducción de fases de conductividad variable no proporcionaba un beneficio adicional a diferencia de las concentraciones muy pequeñas de los elementos muy altamente conductores tales como el vidrio y cobre revestido de plata que aún podían proporcionar algún beneficio en términos de disminución de la resistencia entre fibras entre las fibras de acero inoxidable. De hecho, esa hipótesis estaba de algún modo soportada por el único sistema que podía elevar la conductividad en las combinaciones que era el que incorporaba cobre revestido de plata durante las múltiples etapas de extrusión (re: resultado presente en la tabla 2) que proporcionó una conductividad de aproximadamente 58 S/cm cuando se incorporó en Nylon 12 antes de la composición en Surlyn 9650. El vidrio revestido de plata no se usó en ese estudio puesto que los resultados previos habían indicado que era susceptible de degradación mecánica durante múltiples ciclos de procesamiento.

45 Considerando el coste de fabricación asociado con múltiples fases de la precomposición y el hecho de que se pudieron obtener resultados superiores usando el diseño de husillo de cizallamiento medio (véase la figura 13) con sólo un paso de composición, las tecnologías de combinación puede que no sean preferentes. Utilizando el husillo medio, el diseño proporcionó el potencial para componer y formar directamente un núcleo conductor para la modificación en un sistema de alambre completo por medio de un proceso de sobrerrevestimiento secundario o bien, más preferentemente, por procedimientos de co-extrusión simultánea.

50 *Condiciones de procesamiento del refinamiento y la producción de alambres finos*

Para este punto, se prepararon todos los alambres compuestos conductores a un diámetro de filamento de 3 mm y se completó la prueba de conductividad en longitudes de 10 m, sin embargo, para determinadas aplicaciones, por ejemplo, para su uso junto con un sistema de detonador electrónico se pueden requerir diámetros de filamento preferentemente de menos de 1 mm y óptimamente alrededor de 0,7 mm de diámetro para una aplicación práctica.

60 La optimización preliminar de las condiciones de procesamiento usadas para preparar los alambres de diámetro de 3 mm más grandes se completó usando el husillo de alto cizallamiento y esto se transfirió directamente al husillo de cizallamiento medio sin modificación adicional. Se descubrió que el incremento del perfil de temperatura de perfil "150 zona 1, 175 °C plano" para Surlyn 9650 y "150 zona 1, 175 plano y 200 °C troquel" para Surlyn 9520 que reflejan sus valores de MFI respectivos de 5,0 y 1,1 g/10ml respectivamente (190 °C/16 Kg) para un perfil de 275 zona 1 y 225 °C troquel, proporcionó una ventaja en términos de mejora de los resultados de conductividad en comparación con los otros perfiles explorados (por ejemplo 250 plano - 15 S/cm, 275 / 225 °C perfil 27 S/cm. Nota: en todos los casos la sección de cuello se enfrió con agua para prevenir el bloqueo de preplastificación). Estos perfiles reflejan la reducción en la viscosidad indicada cuando se formaron los materiales compuestos de acero

inoxidable. Además, el perfil probablemente incrementó la tasa de plastificación y por tanto redujo la molienda mecánica y supuestamente la reducción en la proporción de aspecto de las fibras de acero inoxidable mientras que el refrigerador del troquel ayudó en el arrastre y mezclado dispersivo. Se descubrió que el rendimiento tenía mucho menos impacto en la velocidad del husillo y por tanto en la tasa a la que el material se transfiere a través del barril.

5 Las velocidades de husillo altas (por ejemplo, 216 rpm) se pudieron tolerar sin presiones posteriores altas, aunque se reconoce que serían necesarias velocidades de husillo mucho menores para extrusoras de mayor diámetro.

Los alambres con diámetro más fino se produjeron usando la configuración de husillo de cizallamiento medio analizada anteriormente y troqueles de latón de prototipo para un tiempo de respuesta rápido. Cabe destacar que se consideró que la producción de filamentos finos, en particular los inferiores e 1 mm de diámetro, estaba en el límite de la especificación de la extrusora. En estos casos, la velocidad del husillo se tuvo que reducir drásticamente para minimizar la presión posterior. De forma importante, las condiciones que se descubrió que proporcionaban las mayores conductividades no eran necesariamente las mejores para la estabilidad del filamento (procesamiento) y por tanto fue necesaria una compensación entre el rendimiento y la recogida de los filamentos de mayor longitud.

10

Los resultados para los experimentos de optimización de las condiciones de procesamiento para la preparación de materiales compuestos de Surlyn - 20 % en peso de acero inoxidable a un diámetro de 1 mm se proporcionan en la figura 20. Las condiciones de procesamiento estándar para las dos calidades de Surlyn seleccionadas se proporcionan anteriormente. No queda claro por qué para perfiles de temperatura análogos, de forma ocasional, determinadas velocidades de husillo proporcionaban conductividades bajas (por ejemplo: 72 rpm Surlyn 9650, temperaturas estándar), aunque los problemas en términos de filtración de los aditivos en la cara del troquel y la compensación de inconsistencias que dan lugar a la falta de homogeneidad del filamento pueden contribuir a esos resultados erróneos. En términos de maximización de la conductividad, en general, se proporcionó un mejor rendimiento por las temperaturas de procesamiento estándar o las ligeramente elevadas. Un perfil de temperatura demasiado bajo proporcionó una presión de fundido excesiva, mientras que las temperaturas altas tendieron a filtrar las fibras de acero inoxidable con el tiempo debido a la menor viscosidad del sistema y los niveles moderados de la adhesión interfacial entre las fibras y la matriz.

15
20
25

En la práctica, es importante ajustar las condiciones de procesamiento para hacer coincidir las características inherentes de la formulación y el diseño de la extrusora. Al extrudir a través del troquel de 1 mm a 108 rpm se incrementó la presión posterior y se proporcionaron valores de conductividad menores en comparación con velocidades de husillo de 25 rpm. Aunque no se completó el análisis de imagen, la evaluación de las fibras de acero inoxidable después de la extrusión de las muestras y la pirólisis para retirar la matriz de Surlyn no mostró diferencias evidentes en la proporción de aspecto de fibra, mostrando ambas muestras una distribución de longitudes de fibra mayores. Como tal, el orden de diferencia de magnitud en la conductividad debe resultar en gran medida de la calidad de la estructura de red conductora producida, tanto en términos de conexiones eléctricas así como en una macroescala por medio de la variación en la formulación en toda la longitud de los alambres.

30
35

La siguiente tabla ilustra el impacto del tamaño de apertura del troquel y la velocidad de husillo sobre la presión posterior de la extrusora para Surlyn que contiene un 20 % en peso de acero inoxidable.

40

Condiciones	Presión posterior Psi
216 rpm, 3 mm de troquel	1950
25 rpm, 1 mm de troquel	2000
54 rpm, 1 mm de troquel	2502
72 rpm, 1 mm de troquel	2816
108 rpm, 1 mm de troquel	3118

En la figura 21 se proporciona una comparación entre los valores de conductividad de varias formulaciones de Surlyn compuestas a través de troqueles de 3 mm y 1 mm de diámetro empleando el diseño de husillo de cizallamiento medio y las mejores condiciones de procesamiento determinadas para la formulación. Aunque dentro del error experimental, las tendencias de conductividad eran similares entre los troqueles de 3 mm y 1 mm, el último proporcionó de forma consistente conductividades marginalmente inferiores. Aunque, sorprendentemente, incluso se pudo extrudir un 30 % en peso de acero inoxidable a través del troquel de 1 mm, la conductividad fue mucho menor de la esperada en base a los resultados de un 20 % en peso de carga y en la retirada del troquel, se produjo alguna filtración de acero inoxidable. El brusco efecto sinérgico indicado en las formulaciones que contenían fibra de vidrio revestido de plata y 20 % en peso de acero inoxidable en diámetros de filamento de 3 mm no fue tan espectacular cuando se procesó el sistema a través de una abertura de 1 mm. Sin embargo, se pueden lograr otras mejoras en la conductividad y la consistencia del filamento de un alambre de 1 mm a través de un equipo de procesamiento apropiadamente modificado y configurado. En particular, la presión posterior de extrusión y el diseño del troquel tienen el potencial para alterar la estructura de red conductora, si no la distribución de la proporción de aspecto de

45
50
55

fibra, y el control sobre estos diseños debe proporcionar una mejora en el rendimiento global y un producto más resistente.

5 Considerando los resultados prometedores obtenidos de un troquel de 1 mm, se fabricaron una serie de troqueles (de nuevo sin análisis de flujo detallado) para evaluar en términos generales cuál era el valor limitante del diámetro de filamento para materiales compuestos de Surlyn a base de acero inoxidable. La figura 21 proporciona detalles sobre ese valor limitante. La extrusión de materiales compuestos de Surlyn a través de un troquel de 0,5 mm de diámetro fue complicada y tediosa. Para el Surlyn 9650, los filamentos de 10 m se pudieron producir con cargas de hasta un 15 % en peso de acero inoxidable aunque el sistema no era estable y el troquel se bloqueaba periódicamente. Como se indica por las diferentes longitudes de filamento medidas, la formulación no se produjo de forma homogénea en función del tiempo con longitudes mayores proporcionando conductividades mucho menores que las medidas a lo largo de distancias más cortas. Sin embargo, los materiales compuestos de Surlyn 9520 no se pudieron extrudir en longitudes largas con una conductividad medible, supuestamente debido al MFI menor inherente de esta calidad (1,1 / 5,5 g/10min. 190 °C/2,16Kg) que complicó el flujo a través del troquel.

15 La figura 23 proporciona los valores de conductividad obtenidos de formulaciones que contienen un 20 % en peso de acero inoxidable extrudido a través de un troquel de 0,7 mm bajo diferentes condiciones de procesamiento. De algún modo, sorprendentemente, la diferencia de 0,2 mm en el diámetro ayudó en gran medida a proporcionar un procesamiento estable aunque se observó el 20 % en peso como el límite superior de la carga de acero inoxidable.

20 Aunque las distintas tendencias no se extrajeron fácilmente del estudio, en términos generales, Surlyn 9650 funcionó mejor en conjunto a menor velocidad de husillo de la extrusora mientras que la calidad 9520 parecía producir materiales compuestos con mayor conductividad cuando se procesaba a mayores velocidades de husillo. No queda claro por qué se produjo este resultado, sin embargo, las velocidades de husillo altas y en consecuencia las presiones posteriores pueden haber actuado para reducir marginalmente la proporción de aspecto de acero inoxidable para proporcionar una composición más homogénea. Además, la calidad 9520 parecía tener una resistencia en fundido superior (re: 9650) y como tal, fue posible que la velocidad de husillo alta y por tanto las tasas de producción que eran posibles debido al mayor nivel de estabilidad de extrusión, proporcionaran una estructura de red y alineación superiores de las fibras. En general, las temperaturas de procesamiento estándar o ligeramente elevadas proporcionaron los mejores resultados, aunque cabe destacar que una temperatura de troquel demasiado alta da lugar a una inestabilidad de la extrusión supuestamente debido a las consideraciones de resistencia en fundido así como una mayor probabilidad de filtración de acero inoxidable en la cara del troquel, mientras que temperaturas de troquel bajas tuvieron el potencial para bloquearlo con el paso del tiempo debido a la "congelación" del material. Al igual que con los comentarios proporcionados para los ensayos de troqueles de 1 mm, las condiciones de extrusión que proporcionaban la mejor conductividad en longitudes de más de 10 m no siempre eran las que proporcionaban la mayor estabilidad de la extrusión y como se analizará más adelante es necesario alcanzar un compromiso en términos de rendimiento y procesabilidad para la aplicación comercial de la tecnología.

35 Considerando las presiones posteriores altas indicadas cuando se extrude a través de troqueles pequeños, se tuvieron en cuenta vías para reducir la presión posterior y mejorar la estabilidad de la extrusión. Se estimó que un compromiso en la longitud de fibra de acero inoxidable inicial podría ayudar en la extrusión de alambres más estrechos puesto que tienen el potencial para fluir a través del troquel más fácilmente y a su vez pueden formar una estructura de red superior y por tanto mayores conductividades. La figura 24 proporciona medidas de conductividad comparativas y valores de presiones posteriores de extrusora de materiales compuestos conductores de Surlyn 9960 y un 20 % en peso de acero inoxidable que incorporan longitudes de fibras de acero inoxidable cortadas a longitudes de 5, 4 y 2,5 mm. En términos del troquel de 1 mm, el incremento de la longitud de fibra proporcionó un incremento en la presión posterior, aunque los valores de conductividad no se vieron afectados con el incremento de los valores de conductividad de forma proporcional con la proporción de aspecto de fibra inicial. En términos del troquel de corte 0,7 mm, los resultados no eran tan claros y aunque la presión posterior incrementó de nuevo en línea con las longitudes de corte de 2,5, 4 y 5 mm se proporcionó potencialmente alguna pequeña ventaja por el uso de longitudes de corte de 4 mm respecto a 5 mm.

40 En general, se pudieron obtener conductividades menores con alambres preparados a partir del troquel de 0,7 respecto al de 1,0 mm, supuestamente debido a las formaciones de red conectora inferior de nuevo posibles a través de una reducción en la proporción de aspecto de acero inoxidable o a problemas de alineación a medida que el material entra / sale del troquel. Aunque por una parte se puede esperar que los troqueles estrechos ayuden en el desarrollo de una estructura bien alineada, el flujo turbulento del material antes de entrar en el troquel puede dar lugar a que las fibras no alineadas se compriman y se arruguen en lugar de que se extrudan y se alineen uniformemente.

45 *Extrusión de alambre de material compuesto conductor de 100 m*

50 La comercialización de la tecnología de material compuesto conductor requiere que la composición sea estable y que pueda proporcionar formulaciones uniformes a lo largo de literalmente cientos de kilómetros. Como primera etapa en la demostración de la escalabilidad del proceso, se prepararon núcleos conductores a diferentes diámetros a longitudes de 100 m usando las condiciones de procesamiento más estables halladas para el diseño de husillo de

cizallamiento medio. Los resultados de conductividad para las calidades seleccionadas de Surlyn se proporcionan en la figura 25 con las condiciones de procesamiento empleadas para su fabricación presentadas en la siguiente tabla. Se recogieron valores de conductividad de más de diez metros de inmediato antes y después de la recogida de 100 m en un intento de obtener una imagen de consistencia global de la formulación a través de la extrusora con el tiempo.

De forma interesante, bajo las condiciones empleadas, las conductividades de filamentos de 1 mm de diámetro eran similares a las de los filamentos de 3 mm de diámetro lo que proporciona un resultado muy positivo para la comercialización del producto. En ambos casos y para ambas calidades de Surlyn se obtuvo una buena consistencia de formulación con el tiempo, proporcionando Surlyn 9520 un rendimiento marginalmente superior en términos de conductividad y consistencia globales. De forma sorprendente, Surlyn 9650 no condujo más de 100 m lo que supuestamente dio como resultado alguna complicación durante el procesamiento. El análisis del filamento en varios puntos para evaluar si un problema en el procesamiento da lugar a un 'bloqueo' de resistencia alto, por ejemplo debido a una región cargada de acero inoxidable, no descubrió la causa del problema. Sin embargo, la calidad de Surlyn 9520 proporcionó muestras que eran conductoras aunque los valores de conductividad cayeron de aproximadamente 40 S/cm (1 mm de troquel) a por debajo de 10 S/cm (0,7mm de troquel) para la misma formulación.

Condiciones de procesamiento empleadas para preparar materiales compuestos conductores de 100 m de longitud a diferentes diámetros de filamento.

Formulación	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Husillo rpm
9650 (3 mm)	275	255	235	225	225	225	216
9520 (3 mm)	275	255	235	225	225	225	216
9650 (1 mm)	150	175	175	175	175	150	72
9520 (1 mm)	250	235	225	215	215	215	72
9650 (0,7 mm)**	150	175	175	175	175	150	54
9520 (0,7 mm)	150	175	200	200	200	200	72

** sin conductividad a más de 100 m

Para determinar por qué se podría dar lugar a la diferencia en la conductividad, se pirolizaron materiales compuestos conductores de Surlyn 9520 a diámetros de 3 mm y 0,7 mm a 500 °C para investigar las longitudes de fibra de acero inoxidable después de la extrusión. La red de acero inoxidable 3D formada dentro de la matriz de Surlyn se preservó después de la pirólisis y proporcionó una ilustración vívida del concepto inicial propuesto para el proyecto de múltiples vías conductoras y de hecho soportó los resultados de tomografía de rayos X.

Se extrajeron varias porciones de las redes y con cuidado de la alteración de su estructura ternaria, se sometieron a imagen las longitudes de fibra representativas. Si el material estaba extrudido a través de un troquel de 3 mm o 0,7 mm, el intervalo de longitudes de fibra era evidente. No se identificó fácilmente una diferencia significativa en la proporción de aspecto de fibra aún cuando se proporcionaron muestras de conductividades mayores a diámetros de 3 mm. Lo más probablemente, una red de acero inoxidable superior se formó en las muestras de diámetros mayores y esto proporcionó vías más conductoras con menores bloqueos resistivos en comparación con la muestra de diámetro de 0,7 mm. Sin embargo, se indicó más compresión de la red de fibra con los filamentos de 0,7 mm de diámetro y como tal, aún cuando la proporción de aspecto de las fibras podía ser grande, la rápida velocidad del material a través del troquel ha dado lugar a algún "aplastamiento" de fibra, como se analiza anteriormente. Este efecto se puede mejorar con el uso de longitudes de fibra de acero inoxidable de longitud de corte de 4 mm en lugar de 5 mm.

Comportamiento eléctrico para la aplicación de detonador electrónico comercial

Se emplea una señal de onda cuadrada para el accionamiento del detonador electrónico i-kon de Orica y ese sistema es relativamente intolerante a cualquier modificación de la conformación de la forma de la onda. La retención de la señal en términos de reducción de su intensidad a través de la resistencia en el alambre o bien por medio de la capacitancia para cambiar la conformación de la forma de la onda presentaría, por tanto, un serio obstáculo. Se evaluó la evaluación preliminar de la capacidad del núcleo conductor para actuar como un componente reactivo en el sistema (por ejemplo a través mostrando capacitancia).

En las pruebas, se aplicó una onda cuadrada de 5 voltios de amplitud de pico a pico para dos longitudes diferentes de las muestras de material compuesto de acero inoxidable de Surlyn ($>10^1$ S/cm) (1 m y 10 m). Se estableció la forma de la onda para las siguientes frecuencias: 3 Hz, 30 Hz, 300 Hz, 3.000 Hz, 30.000 Hz y 300.000 Hz. Los hallazgos fueron que, aparte de la ligera reducción de amplitud debido a la carga resistiva del 'alambre', no se

produjo ningún cambio notable para la conformación de la forma de la onda, lo que implica que el 'alambre' no introdujo ningún componente reactivo al circuito. También se llevó a cabo una serie de pruebas sobre diferentes muestras para evaluar los cambios en la forma de la onda. Estos resultados indicaron que las longitudes de 10 m de los materiales compuestos de acero inoxidable de HDPE de conductividad en el intervalo de 4×10^0 S/cm no distorsionaron la forma de la onda.

Se observó otro problema crítico como la conectividad del alambre compuesto a los registradores y detonadores electrónicos. De forma ideal, esto se realizaría usando los conectores de "engaste" existentes para unir los alambres y de forma ideal sería posible una conexión directa a las unidades registradoras de datos. Cuando se utilizan núcleos compuestos conductores (por ejemplo ≤ 1 mm de diámetro) los conectores de engaste convencionales y una conexión directa a las unidades registradoras son viables. Aunque se realizaron estudios sobre las muestras de conductividad no óptima, las imágenes ilustraron que la unidad registradora de datos reconocía el detonador y como tal, la comunicación eléctrica entre los dispositivos era posible usando el alambre de material compuesto conductor incluso sin aplicarle aislamiento. Otra mejora en el rendimiento puede resultar cuando el núcleo se reviste con aislamiento debido a la reducción de interferencia eléctrica.

Ejemplo 8

El concepto de uso de un núcleo compuesto de polímero para permitir múltiples vías conductoras en lugar de una única vía conductora y por tanto proporcionar una mejora en la solidez mecánica o más específicamente electromecánica bajo carga se investigó bajo condiciones controladas. Un mecanismo preferente para que el alambre "resista" la carga mecánica sería alargarlo sin fractura en lugar de resistir mecánicamente la fractura. Se realizó este ejemplo para examinar si los materiales compuestos conductores de acuerdo con la presente invención retenían sus propiedades de conductividad durante la carga mecánica y por tanto, el alargamiento.

Para probar las propiedades eléctricas de los alambres de material compuesto conductor a base de Surlyn que contenían un 20 % en peso de acero inoxidable y opcionalmente elementos secundarios, se llevó a cabo una serie de experimentos de alargamiento uniendo un multímetro y registrador de datos al sistema para mapear cómo cambiaba la conductividad del material con el incremento de la tensión. Se emplearon una tasa de tensión de 50 mm/min y filamentos de 3 mm de diámetro puesto que con el sistema no aislado eran mecánicamente más resistentes en las mordazas del medidor de tracción Instron. Una prueba de 50 segundos representó un alargamiento de un 100 % para la longitud del calibre. Cabe destacar que debido a los tamaños pequeños de las muestras y la alta incertidumbre asociada con la colocación y el contacto entre los conectores, los valores de conductividad relativos entre diferentes muestras se deben desestimar (por ejemplo, si son altos o bajos) y también el cambio en la conductividad con el tiempo (incremento en el alargamiento) se debe monitorizar para evaluar cómo esta propiedad alterada forma el valor del punto de partida. La figura 26 demuestra este punto, con al menos 8 ciclos separados completados para generar la curva promedio proporcionada en la figura 27.

La figura 27 ilustra que bajo las condiciones de prueba, todas las formulaciones mostraron un ligero incremento en la conductividad hasta un alargamiento de aproximadamente un 20 % que supuestamente resulta de la alineación de las fibras y el contacto eléctrico potenciado. El alargamiento adicional tendía a disminuir la conductividad hasta el valor del punto de partida original (aprox.). En el caso de los materiales compuestos que contienen vidrio revestido de plata como elemento secundario, en el punto final del experimento el valor de conductividad final en promedio era de algún modo mayor que el original, apuntando de nuevo a las características sinérgicas únicas de esta formulación como se ha analizado previamente. El comportamiento electromecánico ilustrado en la figura 26 en muchas maneras valida el concepto original propuesto, es decir: un alambre de "material compuesto plástico" con múltiples vías eléctricas que proporcionan un formato de alambre más resistente para la transmisión de señal que un alambre de núcleo único convencional.

Ejemplo 9 - Propiedades mecánicas (físicas) de los materiales compuestos conductores de Surlyn.

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos conductores de Surlyn se completaron inicialmente sobre muestras en forma de hueso de perro (dog-bone) moldeadas por inyección de acuerdo con los estándares de ASTM. Esto se vio como la prueba más útil para propósitos de comparación en el primer caso, aún cuando (1) el producto final es un alambre (2) el moldeo por inyección proporciona un cambio en cómo están distribuidos el acero inoxidable y otros elementos con el plástico (extrusión a través de un troquel en un alambre en contra de las propiedades de flujo esperadas de un fundido en inyección en una cavidad) y (3) las etapas de procesamiento secundarias pueden alterar la proporción de aspecto de acero inoxidable. A menos que se indique, la mayoría de los materiales moldeados por inyección se compusieron usando tecnologías de extrusión de un husillo y un diseño de husillo de alto cizallamiento, mientras que los estudios sobre el filamento compuesto (posteriores) se prepararon usando el husillo de cizallamiento medio. En todas las pruebas, se calcularon las desviaciones estándar (SD), sin embargo, por simplicidad de la representación, estas se pueden resumir como MFI SD <5 %, resistencia a la tracción y módulo SD <2 %, alargamiento SD <10 %, resistencia al impacto <8 %.

La siguiente tabla compara el rendimiento mecánico y el MFI de diferentes calidades de Surlyn y materiales compuestos de los mismos preparadas con una carga de un 15 % en peso (~1,4 % en volumen) de acero inoxidable.

ES 2 523 216 T3

El cambio en las propiedades de las diferentes calidades de Surlyn coincide con las tendencias indicadas en la literatura de Du Pont en términos de impacto de las propiedades de los materiales con contracción (serie 8000 - sodio, serie 9000 - Zn), contenido en ácido, grado de neutralización e MFI. Se indicó una reducción en el MFI para los materiales compuestos como se esperaba puesto que aunque la carga en % en volumen era baja, la estructura de red y los niveles moderados de la interacción matriz - fibra entre el ionómero y el acero inoxidable retrasaron el flujo de material bajo las condiciones de la prueba. De forma interesante, la presencia del acero inoxidable sólo tuvo un efecto menor sobre la resistencia a la tracción y, a parte de la calidad 9970, sus valores de alargamiento de rotura. Los valores del módulo se incrementaron aproximadamente en un 25 %, sin embargo, el resultado más sorprendente fue que la resistencia al impacto de los materiales (aparte de la calidad 8940 que se redujo ligeramente) se mejoró simultáneamente. La presencia de las fibras y la adhesión fibra - matriz moderada posiblemente mejoró los valores de resistencia al impacto a través de muchos mecanismos de absorción de energía variados tales como mecanismos de retirada de fibra y puenteo de grietas y extensión de la longitud de trayectoria de la grieta, considerando las estructuras de red complejas formadas dentro de la matriz.

Formulación	MFI (g/10 min)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)	Módulo (MPa).	Impacto (kJ/m ²)
9970	46	17	650	92	58
9970 +15 % en peso de SS	11	15	354	125	65
8940	10	22	337	202	48
8940 +15 % en peso de SS	2	23	394	215	40
9650	16	18	256	162	31
9650 +15 % en peso de SS	4	19	245	207	47
9520	3	23	169	167	11
9520 +15 % en peso de SS	2	21	168	203	21

También se llevó a cabo un análisis de las calidades de Surlyn seleccionadas para formulaciones prometedoras que contenían cargas de un 20 % en peso (1,9 % en vol.) a un 30 % en peso (2,81 % en vol.) de acero inoxidable y opcionalmente un 0,5 % en peso de vidrio revestido de plata (SF82TF20) o cobre revestido de plata (SC230F9.5) (véase la siguiente tabla). Se observaron tendencias similares a las presentadas en la tabla anterior aunque se incrementó la magnitud. Como punto general, la presencia de los elementos secundarios añadió poco impacto al rendimiento mecánico del sistema dentro de la incertidumbre experimental. De forma interesante, para la calidad 9520, el incremento en la carga de acero inoxidable en un 25 % en peso proporcionó una mejora de 5 veces en las propiedades de impacto disminuyendo ligeramente este valor a una carga de un 30 % en peso. Se asume que estaban en funcionamiento mecanismos de endurecimiento similares a los descritos anteriormente para un 15 % en peso. Los valores de resistencia a la tracción sólo se redujeron marginalmente en una carga de un 20 % en peso y de forma importante se redujo el alargamiento de rotura a una carga de un 30 % en peso de acero inoxidable en menos de un 25 % sobre la matriz original. Estos valores junto con los resultados de conductividad alta sugieren que sólo se produce una adhesión a la matriz de fibra moderada que se soporta por las imágenes de SEM que muestran las superficies fracturadas después de la prueba de impacto. En estas imágenes, la retirada de acero inoxidable sustancial era evidente y de hecho parecía que se adhería poca matriz a las fibras.

Formulación	MFI (g/10 min)	Resistencia a la tracción (%) (MPa)	Alargamiento (%)	Módulo (MPa)	Impacto (kJ/m ²)
9650	16	18	256	162	31
9650 +20 % en peso de SS	2	15	197	185	65
9650 +20 % en peso de SS+0,5 % SF82TF20	2	14	212	189	64
9650 +20 % en peso de SS + 0,5 % SC230F9.5	2	14	206	197	63

ES 2 523 216 T3

9520	3	23	169	167	11
9520 +20 % SS	1	21	149	267	42
9520 +20 % en peso de SS+0,5 % SF82TF20	1	20	156	229	39
9520 +20 % SS + 0,5 % SC230F9.5	1	19	171	210	37
9520 +25 % en peso de SS (2,35)	-	19	135	258	56
9520 +30 % en peso de SS (2,81)	-	18	130	234	47

5 Cuando el material estuvo disponible también se realizó una comparación entre el rendimiento mecánico de las formulaciones prometedoras compuestas con los diseños de husillo de alto cizallamiento (H/s) y cizallamiento medio (M/s) (véase la siguiente tabla). Aunque eran evidentes tendencias similares, en general, el material preparado usando las configuraciones de husillo de cizallamiento medio era más rígido, presentaba de algún modo valores de alargamiento de rotura menores y menor resistencia al impacto que el material preparado con el husillo de alto cizallamiento. Estos datos combinados con los resultados de la proporción de aspecto de acero inoxidable proporcionan una confirmación adicional de que el husillo de cizallamiento medio retuvo distribuciones de longitud de fibra mayores. Para las muestras moldeadas por inyección no fue posible deducir información adicional sobre las diferencias de estructura de red entre los dos diseños de composición puesto que esta arquitectura se perdería durante el moldeo por inyección.

Husillo	Formulación, % en peso 5 mm de SS (% en vol.)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)	Módulo (MPa)	Impacto (kJ/m ²)
	9520	23	169	167	11
M/s	9520 +20 % SS (1,88)	22	175	245	29
M/s	9520 +20 % SS (1,88) + 0,5 % SF82TF20	21	123	309	30
H/s	9520 +20 % SS (1,88)	21	149	267	42
H/s	9520 +20 % SS (1,88) + 0,5 % SF82TF20	20	156	229	39
	9650	18	256	162	32
M/s	9520 +20 % SS (1,88)	16	171	250	57
M/s	9520 +20 % SS (1,88) + 0,5 % SF82TF20	16	175	245	54
H/s	9520 +20 % SS (1,88)	15	197	185	64
H/s	9520 +20 % SS (1,88) + 0,5 % SF82TF20	14	212	189	63

Ejemplo 10 - Porosidad del filamento e impacto en el rendimiento

15 Lo más probablemente, un alambre de núcleo compuesto conductor comercial se produciría por un proceso de composición "en línea" y de coextrusión de sobrerrevestimiento. Los defectos en el núcleo (o sobrerrevestimiento) tendrían el potencial para reducir el rendimiento mecánico del sistema. El The impacto de espacios vacío o porosidad no fue un problema para las muestras moldeadas por inyección puesto que el proceso a alta presión proporcionó tres muestras con defecto para su evaluación. Es bien conocido que los espacios vacíos o la porosidad en sistemas de material compuesto pueden dar lugar a un rendimiento mecánico inferior puesto que existe el potencial para estos sistemas de actuar como puntos de iniciación de grietas aunque este efecto a menudo es más significativo para matrices quebradizas que dúctiles tales como Surllyn. De hecho, los experimentos de alargamiento de filamento demostraron que eran posibles niveles altos de alargamiento sobre los propios filamentos de material compuesto sin fractura bajo las condiciones empleadas.

Se ha indicado porosidad para materiales compuestos de Surlyn cortado en condiciones ambientales. Aunque sin duda algunos "orificios" más pequeños resultaron de la retirada de la fibra durante el proceso de corte, no queda claro qué provocó los mayores defectos. Se planteó como hipótesis que la humedad o los productos de descomposición de trazas eran los responsables. Las calidades de Surlyn son hidrosópicas y como tales, vienen pre empaquetados en bolsas forradas de aluminio listas para procesar. Sin embargo, considerando que, en general, se completaron ciclos de volúmenes bajos, la matriz de Surlyn se expuso a la atmósfera y como tal se secó antes de su uso típicamente a 70 °C en un horno convencional que incorpora un desecante. El consejo del proveedor de fibra era que no había necesidad de secar la microfibras de acero inoxidable aún cuando venga encapsulada en una matriz de Surlyn y tenga un agente de dimensionado termoplástico de poliéster añadido a su superficie.

Los estudios preliminares para retirar la porosidad del filamento incluyeron la abertura del puerto de ventilación en la extrusora con la esperanza de que los compuestos volátiles producidos se liberaran y se incrementara la densidad del filamento resultante. Sin embargo, aunque el diseño de husillo de cizallamiento medio tenía una proporción de bombeo favorable alrededor de la ventilación, el material aún fluía libremente a través de ese puerto, anulando así su efecto de desgasificar el sistema. Considerando que se realizó la composición en una extrusora de 18 mm, el incremento en la proporción de bombeo alrededor de la ventilación se basó en hacer el husillo más fino en ese punto que a su vez comprometía su resistencia mecánica. El uso de una extrusora mayor y específicamente diseñada ayudaría en la obtención de mayores proporciones de bombeo y por tanto la opción de ventilación bien puede llegar a ser un mecanismo eficaz para reducir la porosidad.

Considerando que el uso de Surlyn de una bolsa recién preparada o bien material que se ha secado exhaustivamente en un secador con tolva a un punto de rocío bajo no mejoró la porosidad volviendo la atención a los haces de acero inoxidable. Se realizó una evaluación de los materiales por medio de (1) presecarlos bajo condiciones diferentes (2) evaluar la pérdida de peso de forma gravimétrica para ver si se formaron productos de descomposición a la temperatura de procesamiento elevada de algún modo empleada para extrudir los materiales compuestos y (3) completar los estudios preliminares de CG/EM recogiendo en primer lugar los gases producidos a partir de los materiales a 200 °C / 10 min y adsorber y desorber los gases en el equipo de cromatografía.

Se consideró el impacto del secado de los haces de acero inoxidable bajo condiciones diferentes durante 16 h. Las imágenes de microscopio sugieren que el secado de los haces de acero inoxidable ayudó a reducir la porosidad de las muestras demostrando todos los materiales secados una porosidad reducida pero no eliminada. No queda claro cuál fue la fuente de los espacios vacíos restantes considerando que la extrusión de Surlyn original proporcionó un filamento poroso. La porosidad residual se vinculó con algún tipo de proceso de descomposición o más probablemente pero también más difícil de probar con la liberación de aire atrapado dentro de las microfibras de acero inoxidable estrechamente empaquetadas después de la dispersión en la matriz. Este tipo de efecto es conocido cuando las plaquetas de arcilla orgánicamente modificadas en forma aglomerada se nanodispersan en polímeros y es necesario el uso de ventilación asistida tanto atmosférica como de vacío para eliminar el aire.

La pérdida de peso gravimétrica de los haces de fibra de acero inoxidable calentados durante varios periodos de tiempo reveló que después de 10 min a 200 °C sólo se produjo un 0,02 % de pérdida, creciendo este valor hasta un 0,16 % en 2 h y un 1,3 % después de 24 h. Aún cuando los tiempos de residencia de composición eran, en general, menores de un minuto, esto apuntó al hecho de que se estaba produciendo algún tipo de descomposición en las condiciones de procesamiento.

Se empleó la cromatografía de gases acoplada a espectroscopía de masas (CG/EM) para analizar los gases de salida con los resultados, evaluando los resultados para el material de acero inoxidable dimensionado y con revestimiento de Surlyn, independientemente con los resultados del tiempo de elución y el patrón de fragmentación obtenido se referenció de nuevo a los sistemas incorporados en la biblioteca. Los resultados preliminares de ese estudio sugirieron que se produjo poca agua (estaba atrapada antes de llegar a la columna) pero se indicó una gama de productos de descomposición y se realizaron asignaciones preliminares. Aunque es imposible realizar una evaluación de las cantidades relativas de cada uno de los productos de descomposición en base solo a la respuesta del detector (puesto que esta escala se maximiza automáticamente con relación a pico más grande), proporciona apoyo a la noción de que la porosidad se debe al menos en parte a la descomposición quizás del tamaño basado en poliéster termoplástico empleado considerando que el Surlyn solo no proporciona defectos cuando es extrudido.

El impacto del secado del acero inoxidable antes de la composición sobre la conductividad y el rendimiento mecánico de los filamentos extrudidos se ilustra en la figura 28 y en la siguiente tabla, respectivamente. En general, los valores de conductividad se redujeron marginalmente para ambas calidades seleccionadas de Surlyn después del proceso de presecado. Por ejemplo, Surlyn 9650 con 20 % en peso de acero inoxidable no secado, proporcionó un valor de conductividad de 36 S/cm en comparación con un valor de 18 S/cm para la muestra que incorpora el acero inoxidable secado a 100 °C a vacío. Estos valores son interesantes y sugieren que la porosidad en el filamento puede servir para incrementar los valores de conductividad reduciendo la densidad del material y por tanto, la interacción supuestamente por medio de al menos algún contacto directo en lugar de las interacciones de tipo puente de Surlyn entre las microfibras de acero inoxidable.

Los resultados del rendimiento mecánico para los mismos sistemas completados en el propio filamento se

proporcionan en la siguiente tabla. Considerando que existió alguna variación de geometría del espécimen (a diferencia de la conformación de tipo huesos de perro moldeada por inyección) la resistencia a la tracción, que represente las dimensiones específicas del espécimen en el cálculo, es la columna más útil para la comparación. Los valores de la resistencia a la tracción para especímenes de acero inoxidable no secados fueron menores que la matriz original, mientras que las muestras secadas (preferentemente a 70 °C bajo condiciones de horno convencionales (desechado)) proporcionaron hasta un 17 % de mejora en la resistencia.

Acondicionamiento de acero inoxidable	Carga máx. (N)	Tensión en rendimiento (MPa)	Tensión de tracción máx. (MPa)
Surlyn 9650 (sólo matriz)	110	16,1	16,4
Sin secado	105	15,5	15,5
Secado en horno a vacío a 70 °C	108	18,6	18,6
Secado en horno a vacío a 70 °C	109	17,7	17,7
Secado en horno a vacío a 100 °C	103	15,2	15,2
Surlyn 9520 (sólo matriz)	88	16,7	16,8
Sin secado	109	16,2	16,2
Secado en horno a 70 °C	113	19,6	19,6
Secado en horno a vacío a 70 °C	110	18,6	18,6
Secado en horno a vacío a 100 °C	110	17,0	17,1

En todos los casos a mayores temperaturas se proporcionó una reducción en el rendimiento y es previsible que a 100 °C tuviera lugar alguna descomposición o de forma alternativa la relajación del tamaño de Surlyn o de poliéster que complica el procesamiento / dispersión y por tanto, las fibras no formaron una buena estructura de red (apoyado en parte por los resultados de conductividad).

La porosidad del filamento se ha vinculado con los problemas de humedad, aire atrapado y liberación de los productos de descomposición de los haces de microfibras de acero inoxidable durante el procesamiento. Aunque una fase de ventilación configurada apropiadamente podría reducir la porosidad del filamento de material compuesto presecando el acero inoxidable bajo condiciones suaves demostró que reduce la porosidad y mejora la resistencia mecánica del material compuesto. Parece probable que tener algo de porosidad de filamento es beneficioso para los valores de conductividad del material compuesto supuestamente debido al incremento en la probabilidad de conexión eléctrica directa entre las microfibras de acero inoxidable en lugar del aislado por la matriz de Surlyn. Sin embargo, si el proceso de secado se lleva a cabo con cuidado sólo se indica una ligera pérdida en la conductividad con un 17 % de mejora en la resistencia mecánica de los alambres resultantes.

Ejemplo 11

Se fabricaron muestras de varias cargas de peso de relleno conductor en filamentos de 3 mm de diámetro usando extrusoras de un husillo y de doble husillo con diseños de husillo de bajo y alto cizallamiento.

Las medidas de conductividad eléctrica iniciales mostraron una dependencia de la longitud donde las longitudes de filamento mayores dieron resultados más consistentes. Esto se atribuyó a la dispersión del relleno conductor en filamentos más cortos que no es uniforme a lo largo de la longitud del filamento. Las muestras cortas pudieron dar regiones de concentraciones altas o bajas lo que dio lugar a resultados variables, mientras que las muestras largas promediaron esta variación.

Para el uso de fibras de acero inoxidable como relleno conductor, se obtuvieron curvas de percolación como se muestra en la figura 29.

Este trabajo inicial también dio varios resultados interesantes que se resumen a continuación:

- La inclusión del relleno conductor en el polímero provocó una reducción en el índice de fluidez (MFI) pero esto no siempre tiene un efecto perjudicial sobre las propiedades físicas/mecánicas (resistencia a la rotura, alargamiento de rotura o resistencia al impacto). Se cree que esto se debe a las cargas relativamente bajas por volumen.

- Las cargas de conductividad alta no dieron necesariamente un filamento de polímero altamente conductor. Esto se atribuye a la capacidad para romper las aglomeraciones, en particular para muchos de los nanomateriales que forman aglomeraciones de partículas fuertes, y después dispersan los materiales uniformemente a través del

polímero.

- Las extrusoras de un husillo produjeron filamentos con mayores conductividades para la misma combinación de relleno conductor y polímero. Se había pensado que los sistemas de doble husillo de mayor cizallamiento darían lugar a una mejora en la dispersión del relleno conductor en el polímero, pero para los sistemas sometidos a prueba se descubrió que esto no tenía efecto o bien que daba por resultado un daño en las partículas más grandes del relleno conductor, en particular fibras conductoras.

Ejemplo 12

En un intento por dar una resistencia adicional y/o alargamiento a la rotura alto, se decidió cambiar el énfasis al polímero de Surlyn ya que se descubrió que proporciona alargamiento de rotura considerablemente mayor a cargas altas de SSF en comparación con los otros materiales poliméricos. Esto se demuestra comparando los resultados en las dos tablas siguientes.

Propiedades físicas de las muestras de HDPE con diferentes cargas de SSF

Carga % en peso (% vol.)	MFI (g/10 min)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)	Módulo (MPa)	Impacto (kJ/m ²)
0	91	22	86	583	1,5
5 (0,47)	54	22	28	650	1,5
15 (1,4)	24	21	22	660	1,6
30 (2,8)	-	20	17	731	2,2

Propiedades físicas de las muestras de Surlyn con diferentes cargas de SSF

Carga % en peso (% vol.)	MFI (g/10 min)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)	Módulo (MPa)	Impacto (kJ/m ²)
0	46	17	439	92	58
5 (0,47)	28	15	386	102	64
15 (1,4)	20	15	354	125	65
30 (2,8)	3	15	283	189	56

Ejemplo 13

A diferencia de otras muestras a base de poliolefina, Surlyn tiene varias variables en la selección el material, es decir, % ácido, % neutralización y tipo de sal (ion). Se decidió realizar un estudio más extenso de Surlyn para determinar el efecto que tienen estos parámetros sobre la conductividad. Los resultados se muestran en la figura 30.

La selección del material correcto junto con las correctas condiciones de procesamiento dieron como resultado muestras con la mejor conductividad, del orden de 50 S/cm consistentemente y de hasta 100 S/cm para una muestra. Las muestras con mayor neutralización parece que dan los mejores resultados. No queda claro si esto se debe a un incremento en la concentración de las especies iónicas en Surlyn o a una mejor adhesión entre Surlyn y la matriz de fibra lo que garantiza una mejor vía a lo largo de la fibra conductora. Este trabajo mostró que el nivel de neutralización, el contenido en ácido y la sal eran parámetros importantes en la conductividad de los sistemas a base de Surlyn.

Ejemplo 14

Hasta la fecha todos los trabajos se han realizado sobre filamentos conductores de 3 mm. Sin embargo, aunque es útil para probar el concepto, será improbable que un filamento de 3 mm filamento forme la base para un producto comercial. Por lo tanto, se fabricó un troquel de 1 mm y se fabricaron muestras de filamentos a base de Surlyn.

Los resultados, comparando los diámetros y composiciones de los filamento, se muestran en la figura 31.

Ejemplo 15

Transmisión de señal

Se ha llevado a cabo una series de experimentos en bruto para determinar si los alambres de polímero de acuerdo con la presente invención pueden conducir una señal a lo largo de una longitud extensa. Se ejecutó una señal de 5 V, 1,2 kHz a través de varios alambres de polímero. Se usó un osciloscopio Fluke para medir la señal colocándolo

en línea con el circuito sobre el lado de tierra de la señal. Se comparó la señal con una pieza de alambre de cobre y con un tubo de señal convencional como comparación de un conductor puro y un aislante puro. El alambre de polímero se dejó en el suelo de vinilo del laboratorio asegurando que no se tocara ninguna parte del alambre.

- 5 Se sometieron a prueba tres filamentos de alambre de polímero conductor para determinar si podían conducir una onda cuadrada sin pérdida de señal. La composición de cada filamento y las trazas registradas se muestran en las figuras 34 a 36. Las trazas para el alambre de cobre y para el aislante se muestran en las figuras 32 y 33, respectivamente.
- 10 Como se puede observar, las trazas para las 2 muestras de 10 m de largo a base de polietileno dan patrones de onda idénticos a la traza original. La muestra de Surlyn muestra una pérdida de la forma de la onda y de señal. Una investigación adicional podría sugerir que esto se debe al contacto alto del alambre no aislado en el suelo. Esto se basa en una serie de patrones medidos en el primer metro de la muestra de 85 m, una muestra de 1 m metro medida directamente y la misma muestra medida mientras se agrupan juntos, véanse las figuras 37 a 39. Esto
- 15 muestra que a medida que el grado de contacto del alambre de polímero no aislado se incrementa, el patrón de la onda cuadrada se deteriora y el nivel de voltaje desciende.

El trabajo informado anteriormente se realizó a un valor fijo de 1,2 kHz a 5V en un alambre de 3 mm de diámetro. Para que el alambre de polímero sea un elemento útil es necesario que pueda transmitir datos a lo largo de un

20 intervalo más amplio de frecuencias y voltajes para diámetros menores de 3 mm.

Se realizó un segundo conjunto de ensayos en la primera generación, alambres de 1 mm de diámetro sobre 5 décadas de frecuencia (2Hz a 200 kHz) y a 2 y 10V. Un conjunto típico de resultados se muestra en la figura 40.

- 25 Como se espera que la muestra se someta a una extensión razonable durante el proceso de carga y durante el descenso en orificios también debe poder transmitir la señal a lo largo de una extensión de al menos un 30 % (equivalente a un alambre de cobre blando) y preferentemente un 60 % (alargamiento de rotura del tubo de señal). Para someter esto a prueba, se colocaron muestras de alambre de polímero en agarres de balizas aislados, separados 100 mm, en el medidor de tracción. Se conectaron pinzas de cocodrilo cerca de las abrazaderas de las
- 30 balizas y se aplicó una señal de 2 kHz. Se extendió la muestra un incremento fijo e 20 o bien 100 m/min y se detuvo. La carga (kg) se leyó de inmediato y se registró la forma de la onda. Un resultado típico se muestra en la figura 41 y aún a un 90 % de la extensión se obtiene muy poca pérdida de señal.

A lo largo de la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones que figuran a continuación, a menos que el

35 contexto requiera lo contrario, se entenderá que la palabra "comprende" y variaciones tales como "comprenden" o "comprendiendo" implican la inclusión de un número entero o etapa o grupo de números enteros o etapas pero no la exclusión de ningún otro número entero o etapa o grupo de números enteros o etapas.

REIVINDICACIONES

1. Un elemento conductor eléctrico adecuado para la transmisión de una señal de accionamiento eléctrica a un detonador eléctrico o electrónico, en el que el elemento conductor eléctrico comprende un elemento conductor para la transmisión de la señal de accionamiento eléctrica y una cubierta externa dispuesta sobre el elemento conductor que está en forma de alambre y que comprende un relleno conductor que se dispersa de forma homogénea en una matriz polimérica extrudida y que está presente en una forma y concentración que proporcione múltiples vías conductoras para la transmisión de una señal de accionamiento eléctrica a través del elemento conductor, en el que el elemento conductor tiene una conductividad eléctrica de al menos 10^0 S/cm, y en el que el relleno conductor comprende fibras conductoras que tienen un proporción de aspecto de desde 200 a 1000.
2. Un elemento conductor eléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el relleno conductor comprende además partículas conductoras y/o láminas conductoras.
3. Un elemento conductor eléctrico de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el tamaño de partícula promedio de las partículas conductoras es de 10 a 100 nm.
4. Un elemento conductor eléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el relleno conductor es fibras de carbono.
5. Un elemento conductor eléctrico de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el relleno conductor se selecciona de negro de carbón y nanotubos de carbono.
6. Un elemento conductor eléctrico de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el relleno conductor se selecciona de láminas de aluminio, láminas de cobre, láminas de plata, láminas de níquel, láminas de magnesio, láminas de cromo, láminas de estaño, láminas de cinc, láminas de tantalio y lámina de aleación de dos o más de estos metales.
7. Un elemento conductor eléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el relleno conductor se selecciona de fibras de aluminio, fibras de cobre, fibras de plata, fibras de níquel, fibras de magnesio, fibras de cromo, fibras de estaño, fibras de cinc, fibras de tantalio y fibras de aleación de dos o más de estos metales, y fibras de carbono.
8. Un elemento conductor eléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el relleno conductor está en forma de fibras de acero inoxidable.
9. Un elemento conductor eléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las fibras conductoras tienen una longitud máxima (dirección más larga) de aproximadamente 10 mm.
10. Un elemento conductor eléctrico de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el relleno conductor está en forma de fibras revestidas de metal.
11. Un elemento conductor eléctrico de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el relleno conductor está en forma de láminas revestidas de metal.
12. Un elemento conductor eléctrico de acuerdo con la reivindicación 10, en el que las fibras revestidas de metal son fibras de cobre revestido con plata.
13. Un elemento conductor eléctrico de acuerdo con la reivindicación 11, en el que las láminas revestidas de metal se seleccionan de láminas de vidrio revestido de plata y láminas de cobre revestido de plata.
14. Un elemento conductor eléctrico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero se selecciona de polietilenos de baja y alta densidad, polipropilenos y olefinas cíclicas, polímeros y copolímeros de vinilo, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y combinaciones de los mismos, policarbonatos, náilonos, poliésteres, sulfonas y cetonas de poli(éter de arileno), poli(éteres de fenileno), imidas de poliamida, poli(imidas de éter) y poliestirenos, y copolímeros de etileno-ácido metacrílico en los que parte del ácido metacrílico está neutralizado con un ion metálico.
15. Un elemento conductor eléctrico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de relleno conductor incluido en la matriz polimérica es menos de un 50 % en peso en base al peso total del polímero y relleno conductor.
16. Un elemento conductor eléctrico de acuerdo con la reivindicación 15, en el que la cantidad de relleno conductor es de un 10 a un 20 % en peso en base al peso total del polímero y relleno conductor.
17. Un elemento conductor eléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una conductividad eléctrica de desde 10^0 a 10^2 S/cm.

18. Un elemento conductor eléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un alargamiento de rotura de al menos un 30 %.

5 19. Un procedimiento de fabricación de un elemento conductor eléctrico como se reivindica en la reivindicación 1, procedimiento que comprende dispersar de forma homogénea un relleno conductor en una matriz polimérica extrudible para formar una combinación, y extrudir la combinación para formar un elemento conductor en forma de alambre, y proporcionar una cubierta externa sobre el elemento conductor en el que el relleno conductor está presente en la combinación en una forma y concentración, y la combinación se extrude de manera tal que en el elemento conductor extrudido el relleno conductor proporciona múltiples vías conductoras que permiten la transmisión de una señal de accionamiento eléctrica a través del elemento conductor extrudido, en el que el elemento conductor tiene una conductividad eléctrica de al menos 10^0 S/cm, y en el que el relleno conductor comprende fibras conductoras que tienen una proporción de aspecto de desde 200 a 1000.

10 20. El uso de un elemento conductor eléctrico como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en un sistema de voladura para transmitir señales de accionamiento eléctricas a un detonador eléctrico o electrónico.

15 21. Un sistema de voladura que comprende equipo de control y un detonador eléctrico o electrónico, en el que el equipo de control está en comunicación de señal eléctrica con el detonador por un elemento conductor eléctrico como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19.

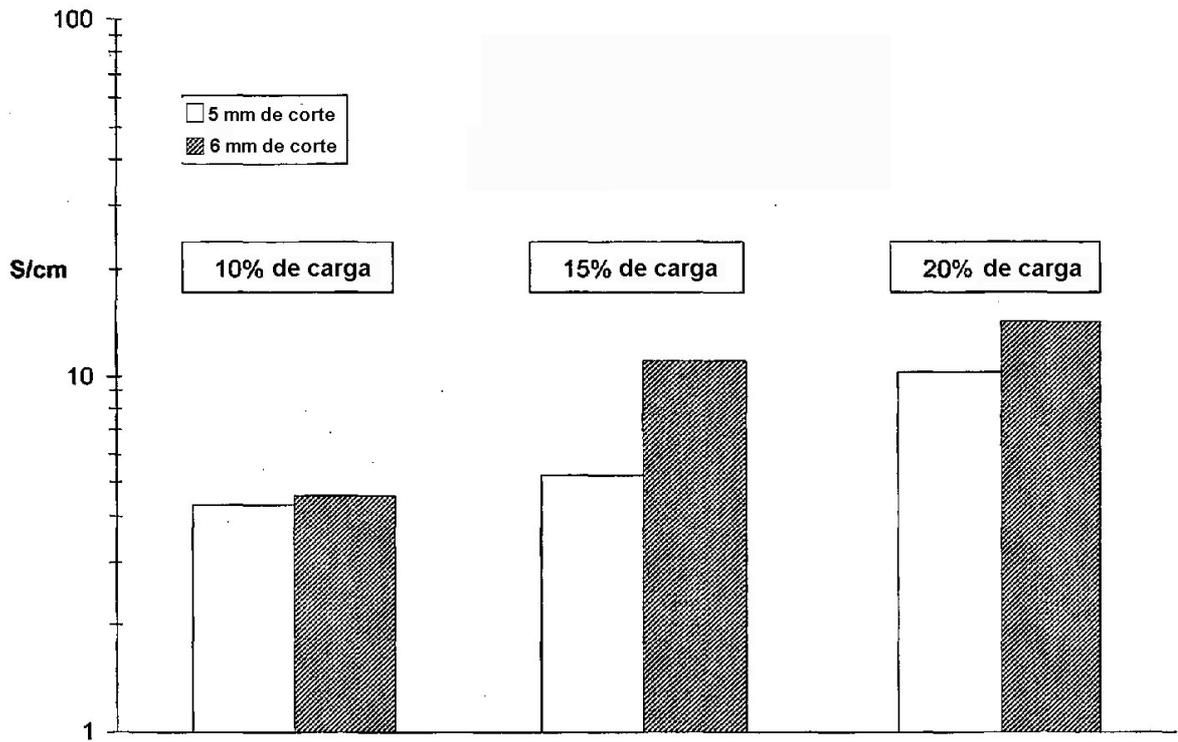


FIGURA 1 Variación en la conductividad de materiales compuestos de HDPE — acero inoxidable con longitud y carga de fibra de acero inoxidable inicial

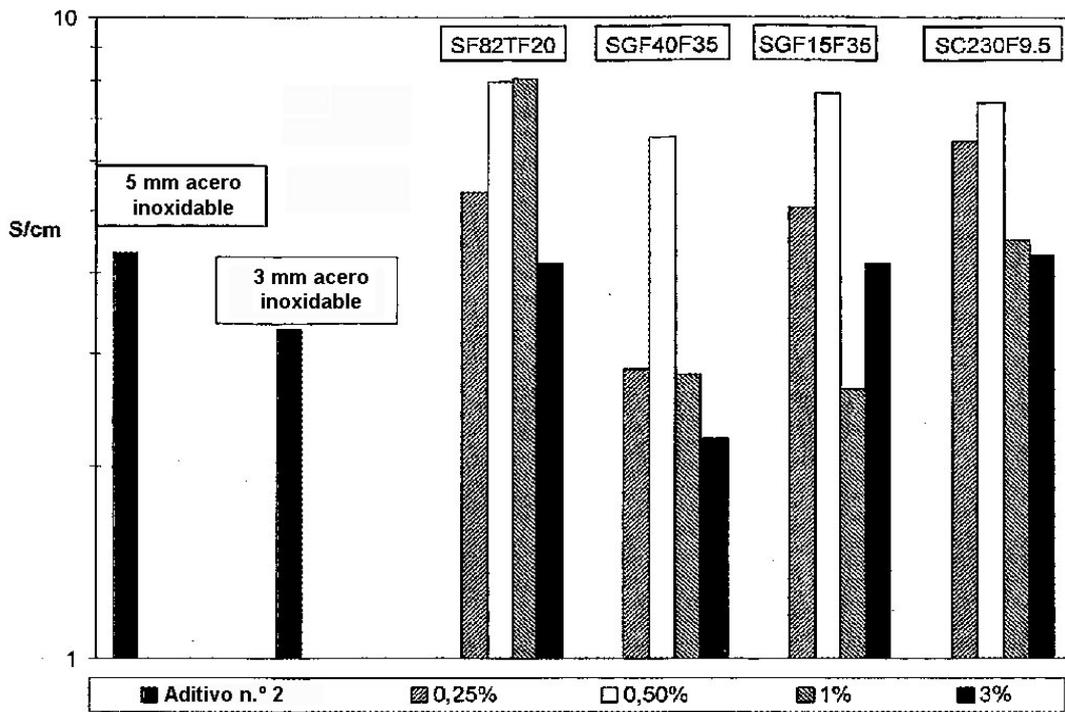


FIGURA 2 Conductividad de materiales compuestos de HDPE - 10 % en peso de acero inoxidable que incorporan elementos secundarios seleccionados

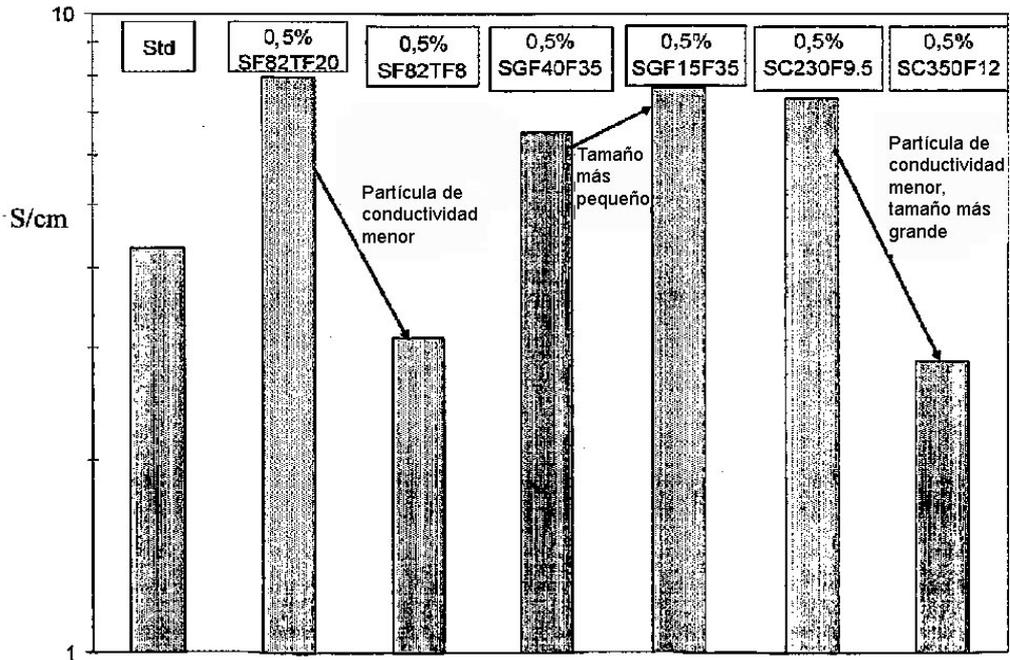


FIGURA 3 Impacto del tamaño y la conductividad de los elementos secundarios sobre la conductividad de materiales compuestos de Surlyn - 10 % en peso de acero inoxidable.

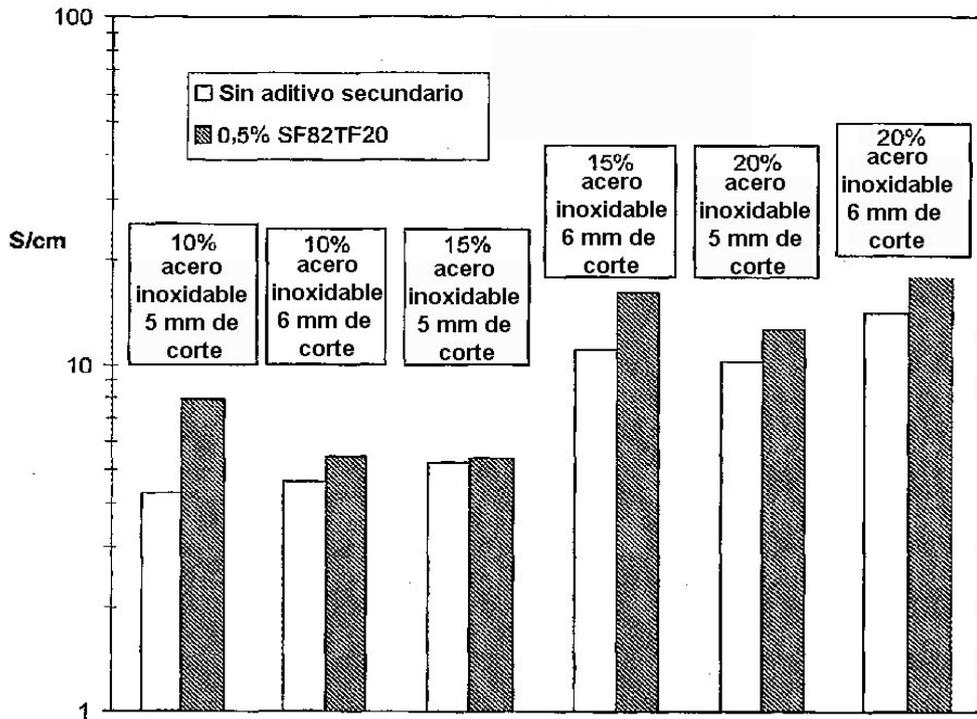


FIGURA 4 variación en la conductividad de HDPE con carga de acero inoxidable, longitud de corte, y la presencia de elementos secundarios de microfibras de vidrio revestido de plata

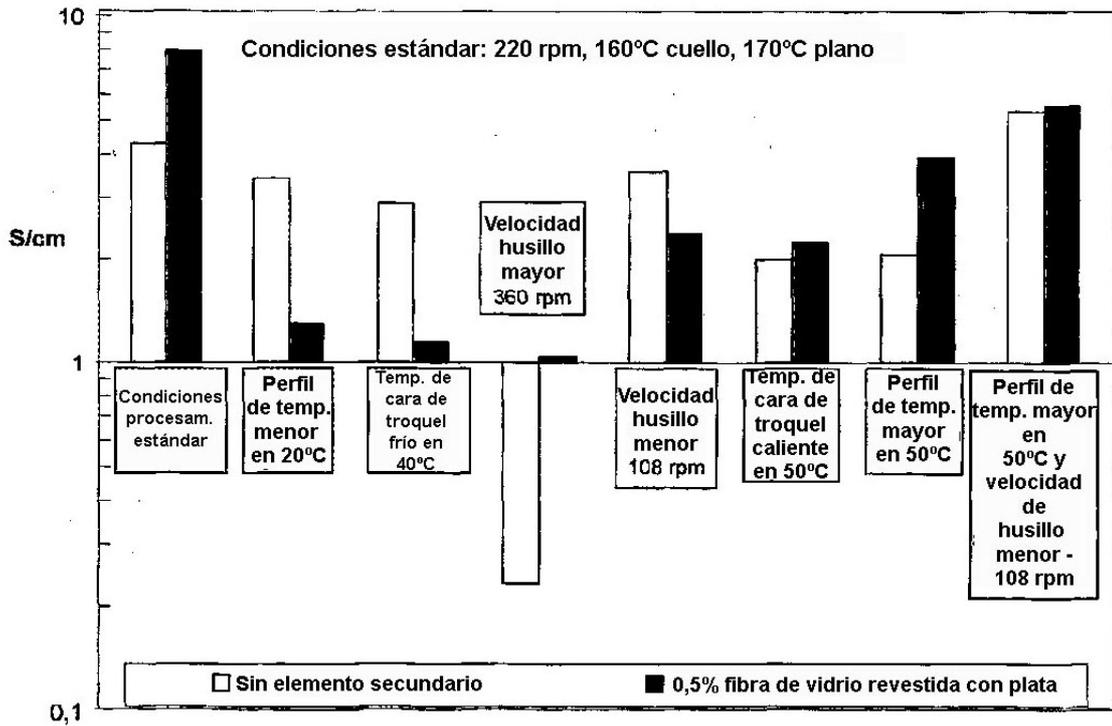


FIGURA 5 Impacto de las variables del procesamiento sobre la conductividad de materiales compuestos a base de HDPE que incorporan un 10 % en peso de acero inoxidable y un 0,5 % en peso de fibra de vidrio revestido de plata.

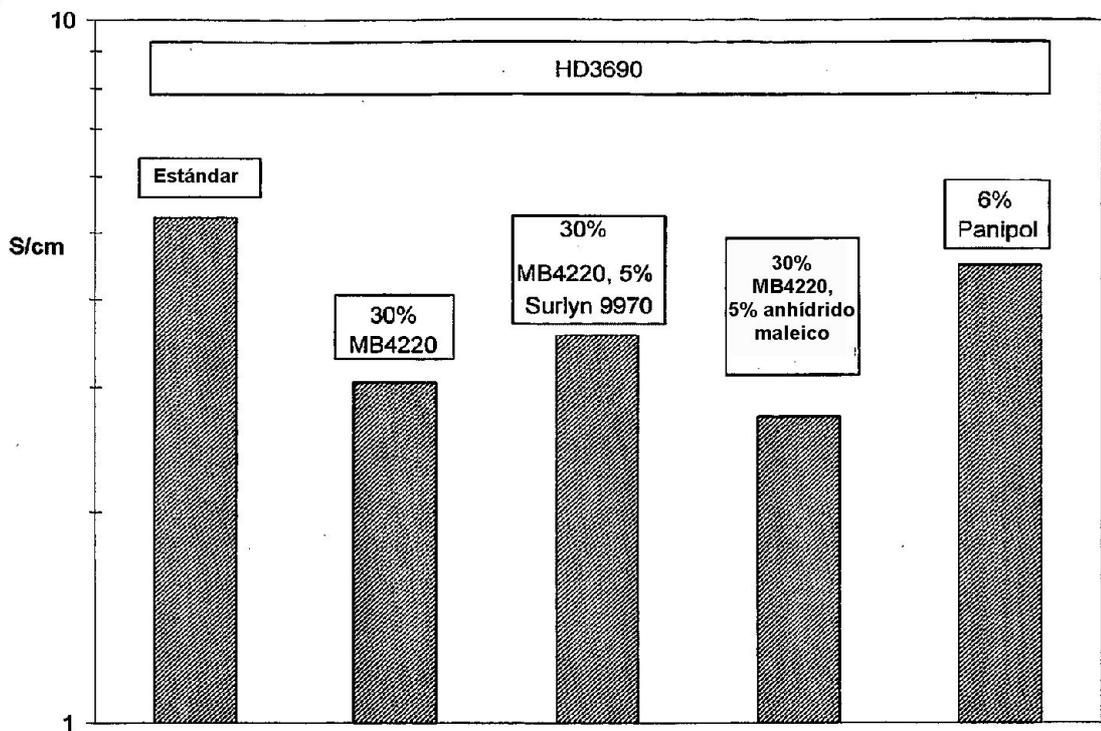


FIGURA 6 Material compuesto conductor preparado a partir de combinaciones de HDPE que incorporan nanotubos de carbono (MB4220) y polianilina (Panipol)

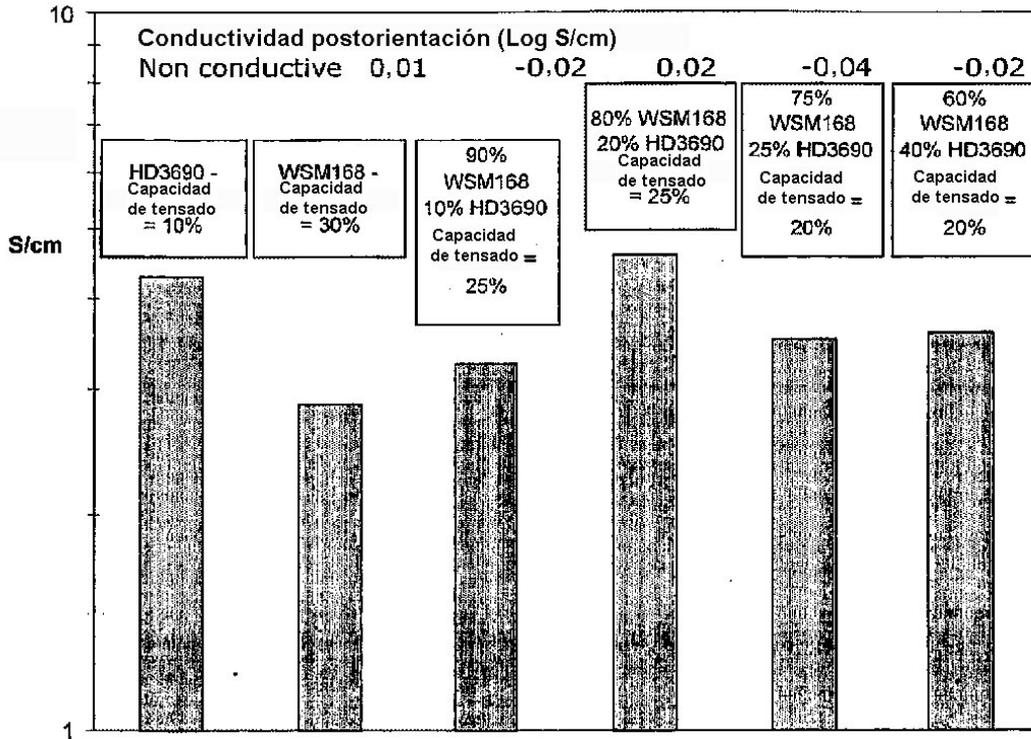


FIGURA 7 Resultados de capacidad de tensado y conductividad de varias combinaciones de materiales compuestos de poliolefina (HDPE 3690 - LDPE WSM-168) conductores

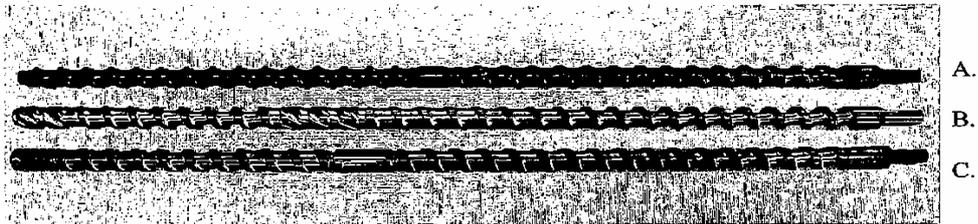


FIGURA 8 Diseños de husillos de la extrusora de un husillo

(A: bajo cizallamiento, B: diseño de cizallamiento medio, C: husillo de alto cizallamiento)

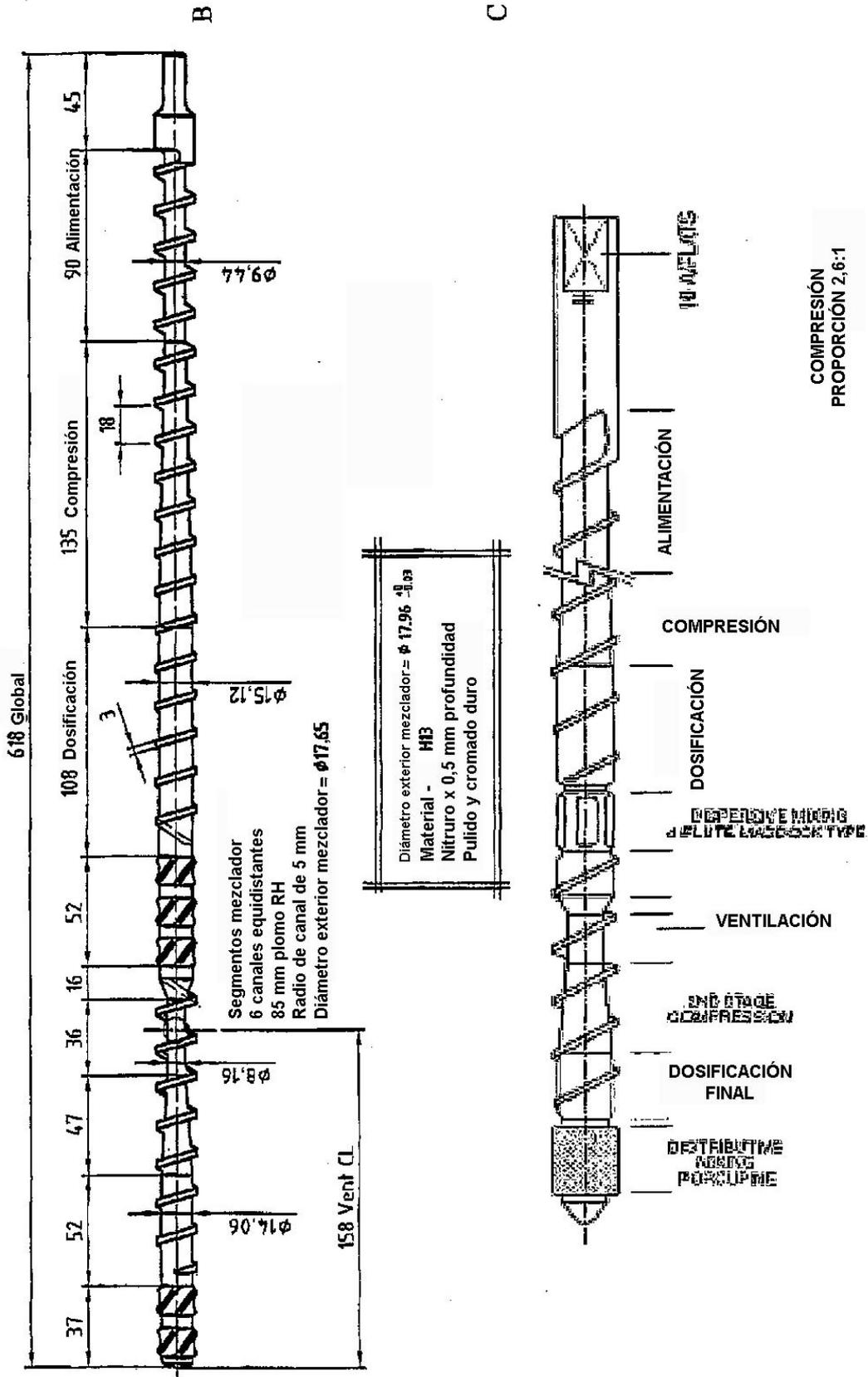


FIGURA 9 Configuraciones de husillo: B: "cizallamiento medio" C: "alto cizallamiento"

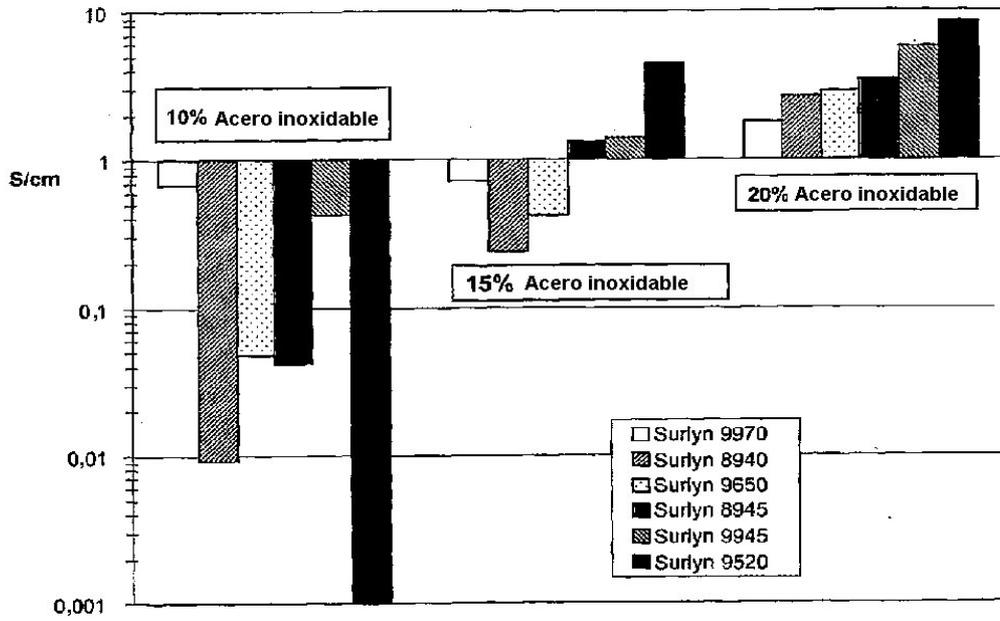


FIGURA 10 Variación en la conductividad de materiales compuestos de acero inoxidable con diferentes tipos de Surlyn y compuestos usando el diseño de husillo de alto cizallamiento.

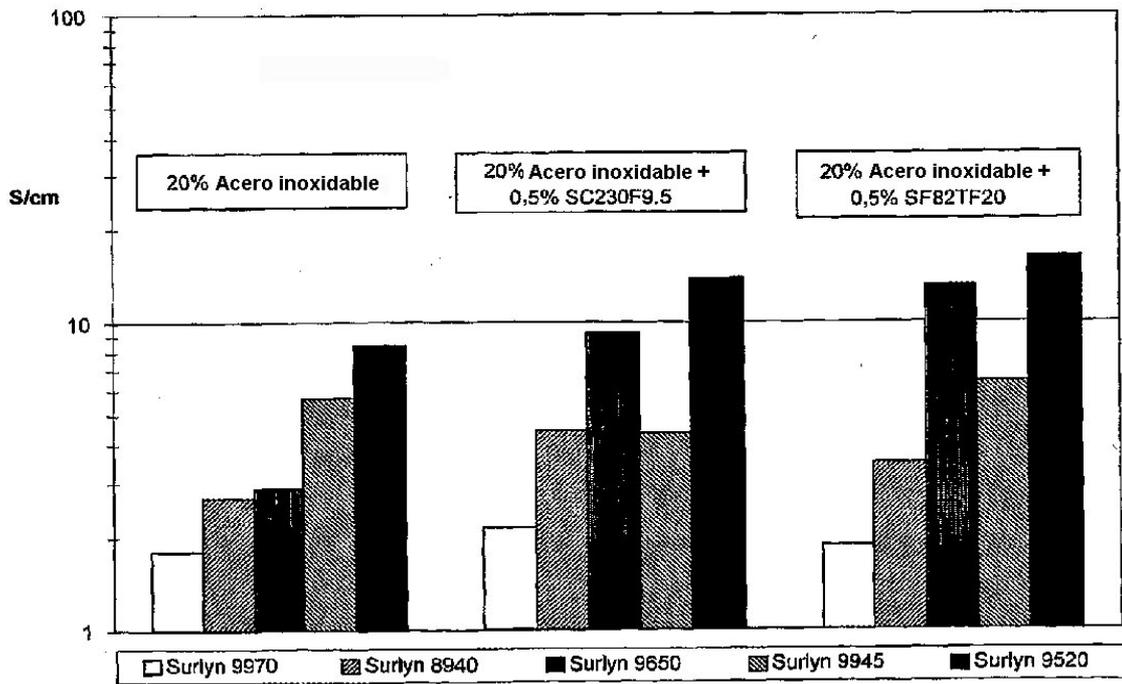


FIGURA 11 Comparación de valores de conductividad de diferentes calidades de Surlyn preparadas con acero inoxidable y elementos secundarios.

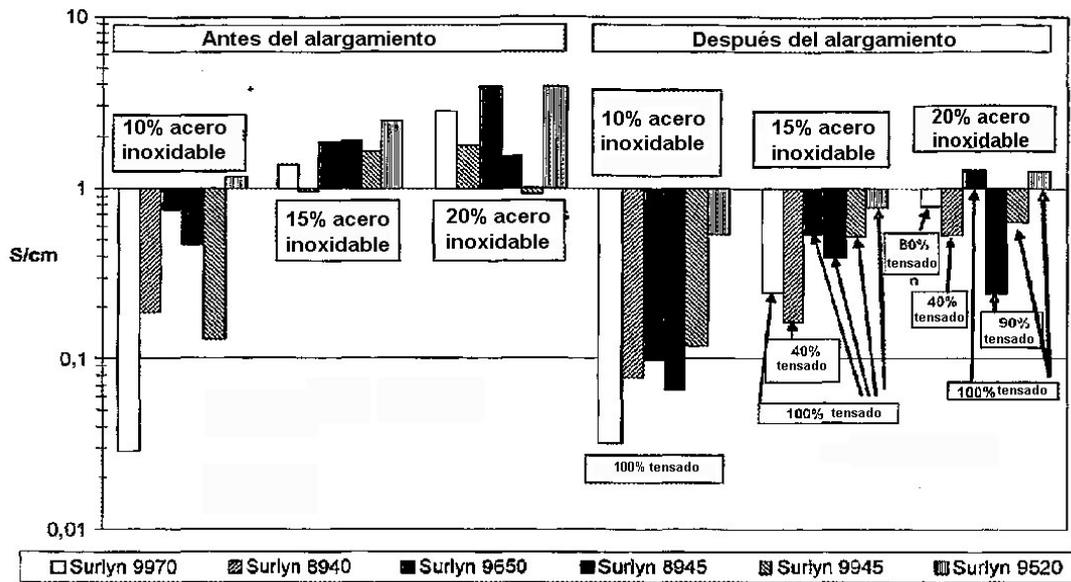


FIGURA 12 Impacto de la orientación (200 mm/min, Instron) sobre la conductividad de diferentes calidades de Surlyn y formulaciones

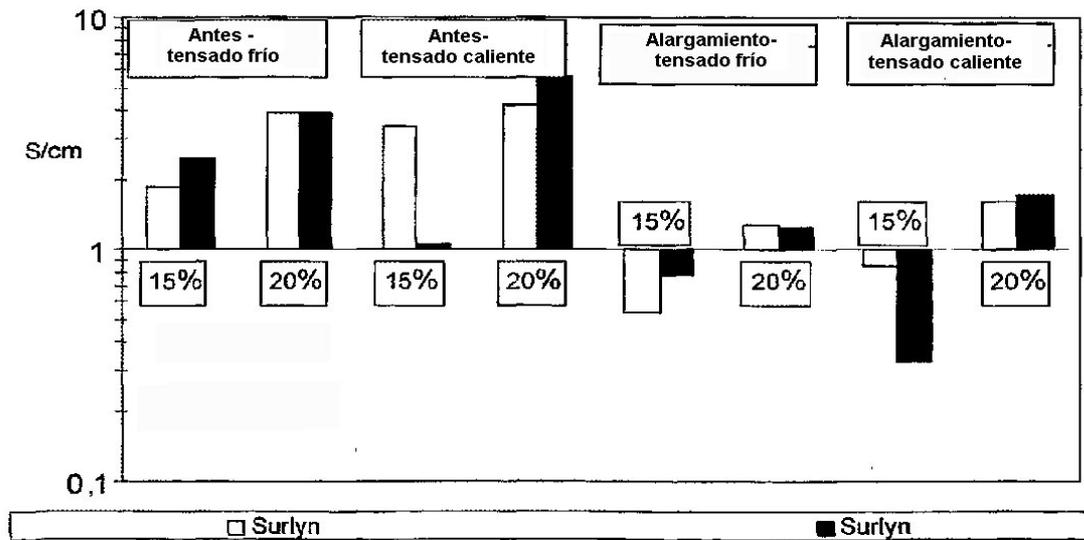


FIGURA 13 Experimentos de orientación (proporción 2:1, 200 mm/min de proporción de tensado) para calidades de Surlyn 9650 y 9520 con diferentes cargas de acero inoxidable a temperaturas ambiente (25 °C) y elevadas (80 °C), Surlyn Caption que es 9650 y 9520

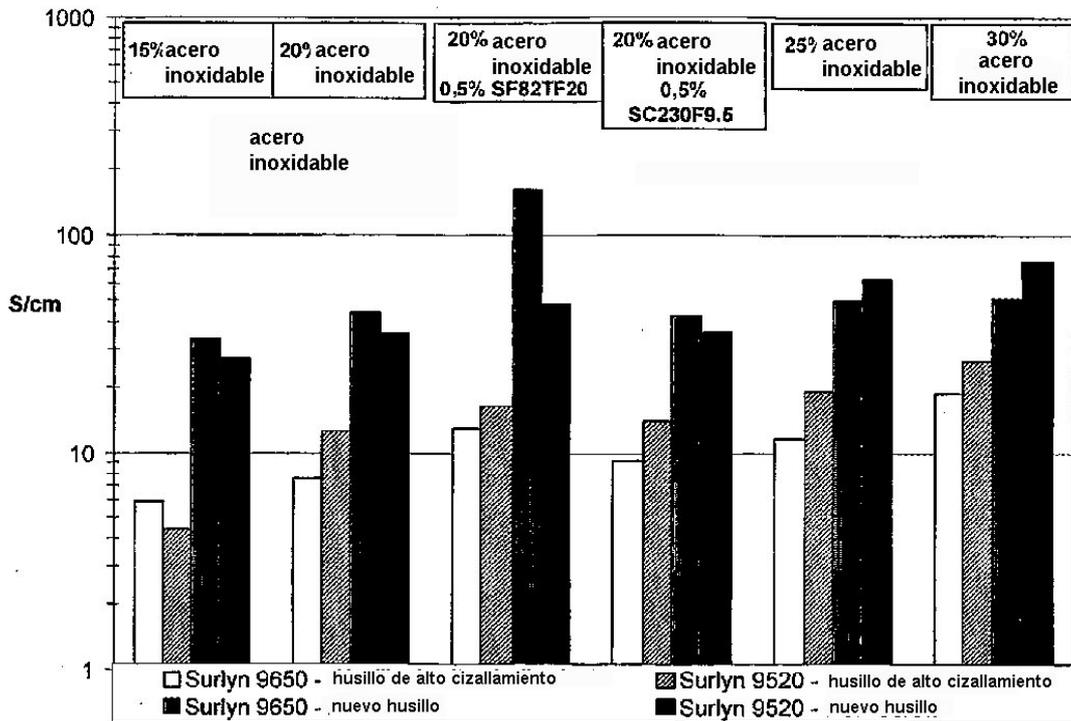


FIGURA 14 Comparación de la conductividad para varias formulaciones de Surlyn compuestas con los diseños de alto cizallamiento y cizallamiento medio (nuevo husillo)

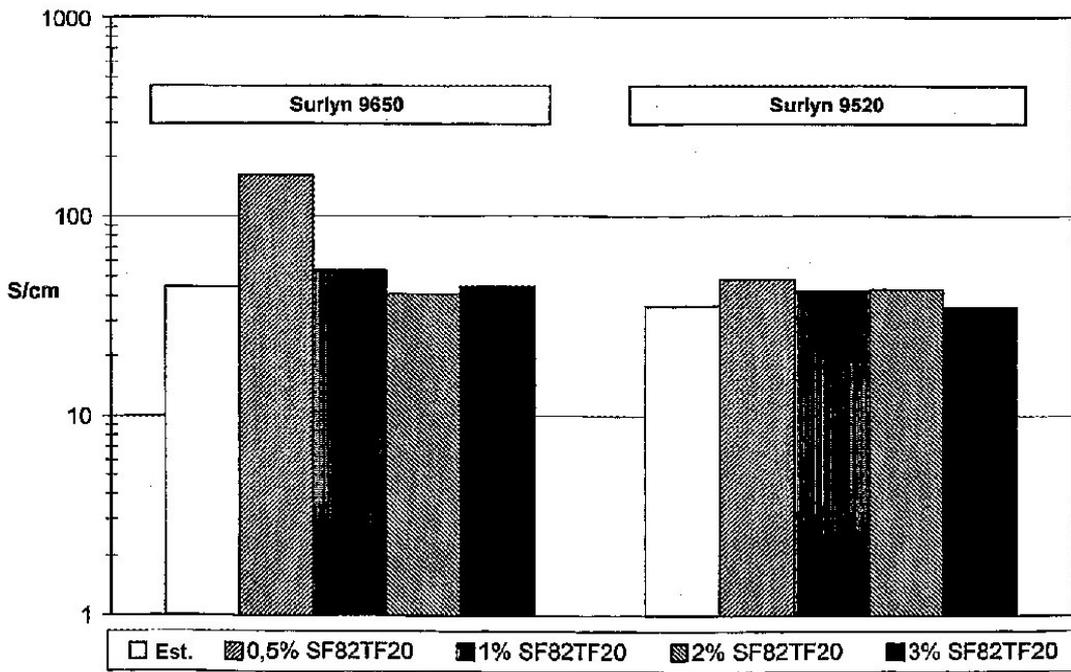


FIGURA 15 Impacto de diferentes cargas de elementos secundarios de fibra de vidrio revestido de plata en la conductividad de materiales compuestos de Surlyn - 20 % de acero inoxidable.

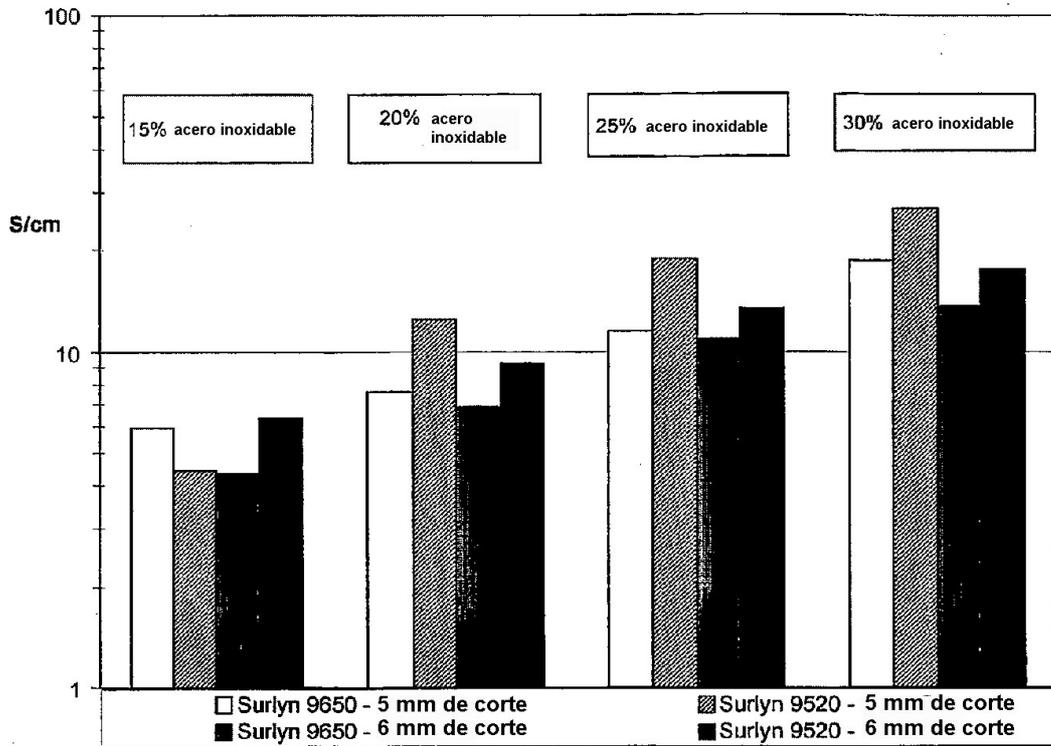


FIGURA 16 Impacto de diferentes longitudes de corte de fibra de acero inoxidable sobre la conductividad de materiales compuestos de Surlyn preparados con diferentes cargas de acero inoxidable (husillo de alto cizallamiento)

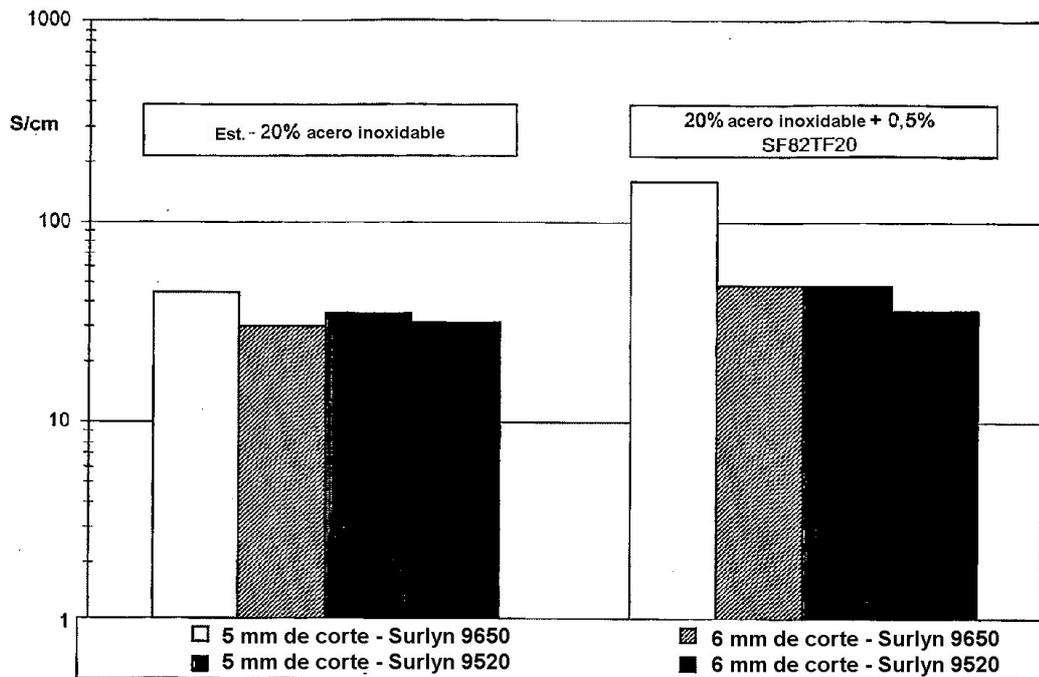


FIGURA 17 Impacto de diferentes longitudes de corte de fibra de acero inoxidable sobre la conductividad de materiales compuestos de Surlyn preparados con diferentes cargas de acero inoxidable (husillo de cizallamiento)

(medio)

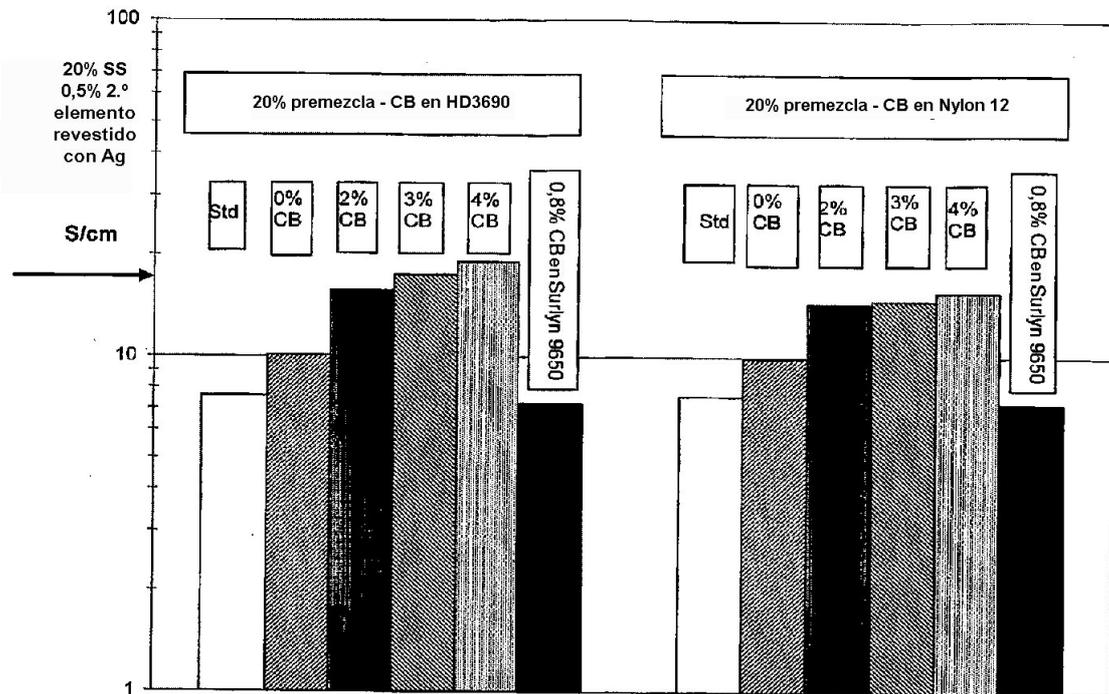


FIGURA 18 Valores de conductividad de combinaciones de Surlyn 9650 que incorporan negro de carbón (hasta un 0,8 % de carga global) y procesamiento secundario para introducir un 20 % en peso de microfibras de acero inoxidable (husillo de alto cizallamiento)

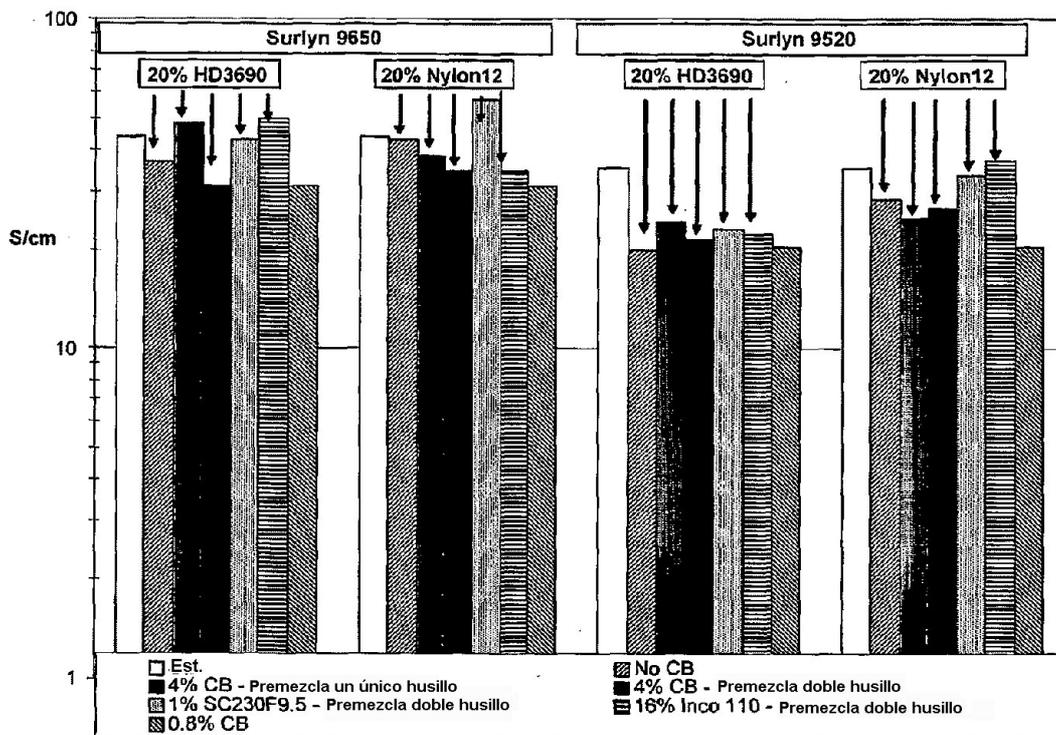


FIGURA 19 Combinaciones de Surlyn preparadas a partir de elementos secundarios precompuestos en HDPE o Nylon 12 (9005P), añadiendo el acero inoxidable en la fase final por extrusión con un husillo empleando el husillo de cizallamiento medio.

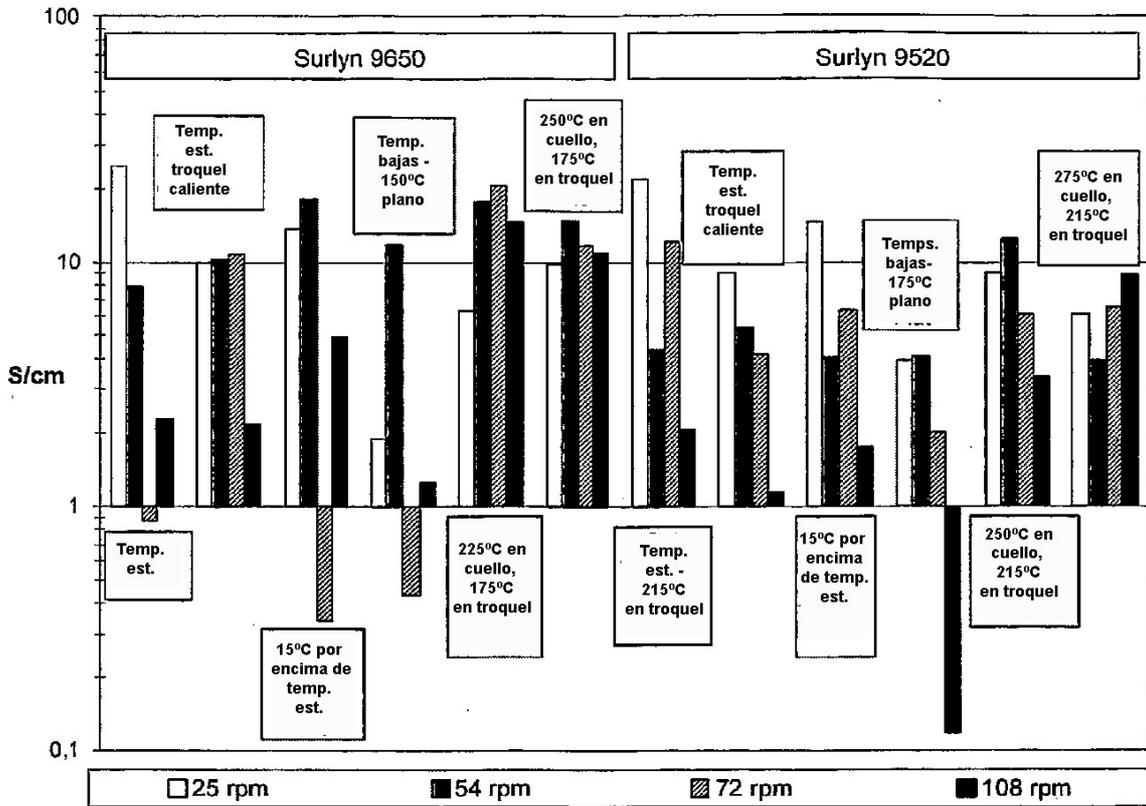


FIGURA 20 Optimización de las condiciones de procesamiento usadas para preparar materiales compuestos de Surlyn conductores que contienen un 20 % en peso de acero inoxidable en un alambre de 1,0 mm de diámetro.

20% de acero inoxidable en Surlyn 9520 - 25 rpm
(conductividad ~ 0,9 x 10¹ S/cm)

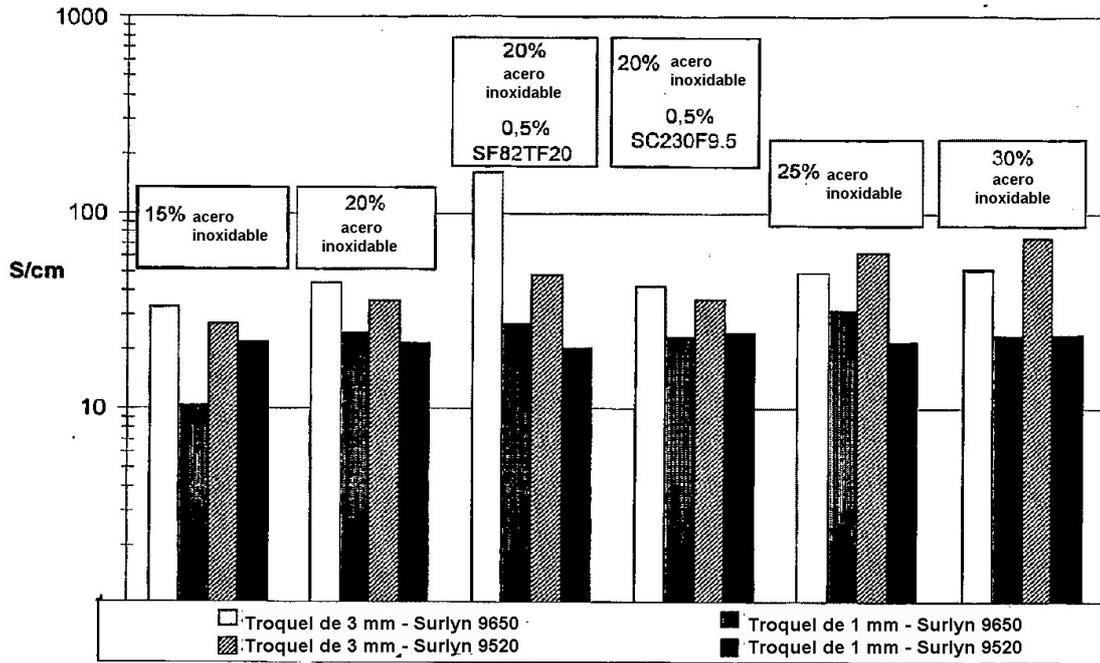


FIGURA 21 Comparación de valores de conductividad de varias formulaciones conductoras compuestas a través de troqueles de 3 mm y 1 mm de diámetro empleando el diseño de husillo de cizallamiento medio y las mejores condiciones de procesamiento determinadas para la formulación.

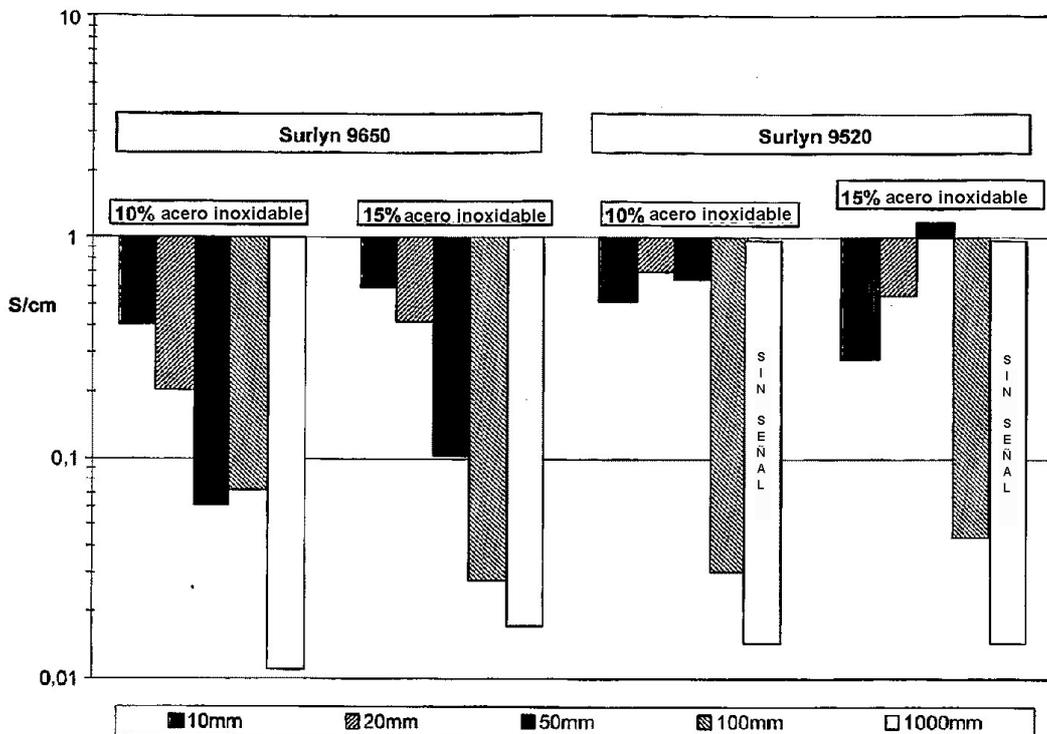


FIGURA 22 Valores de conductividad para diferentes longitudes de filamento materiales compuestos de Surlyn cargado de acero inoxidable preparados por extrusión a través de un troquel con abertura de 0,5 mm de diámetro.

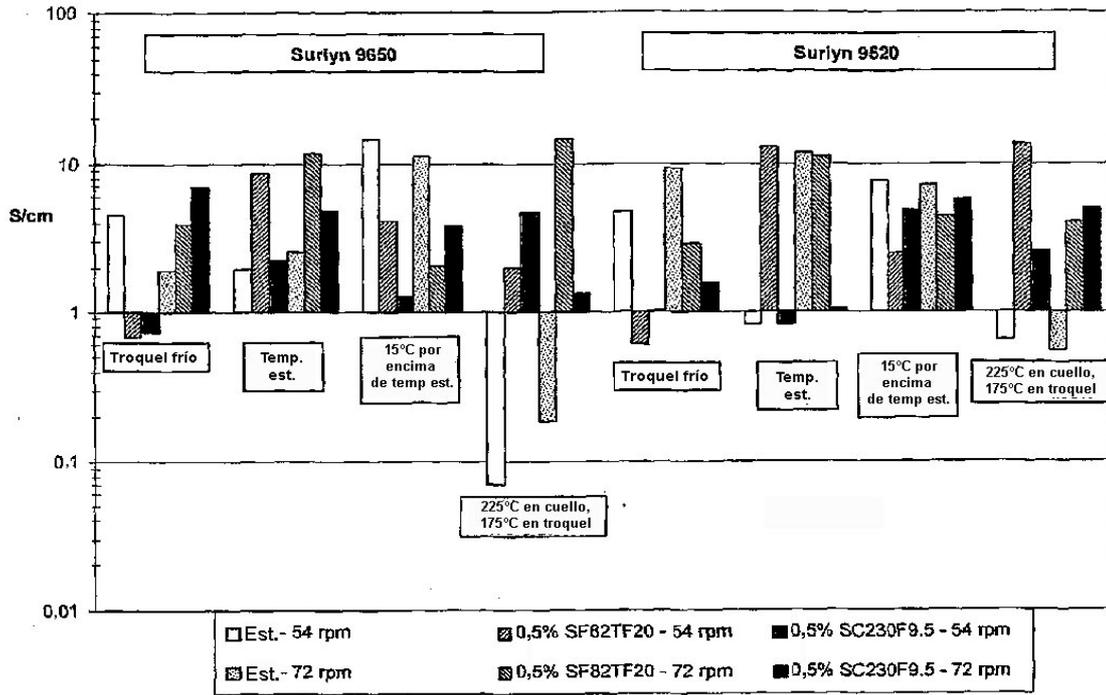


FIGURA 23 Valores de conductividad obtenidos de las formulaciones que contienen un 20 % en peso de acero inoxidable bajo diferentes condiciones de procesamiento extrudido a través de un troquel de 0,7 mm.

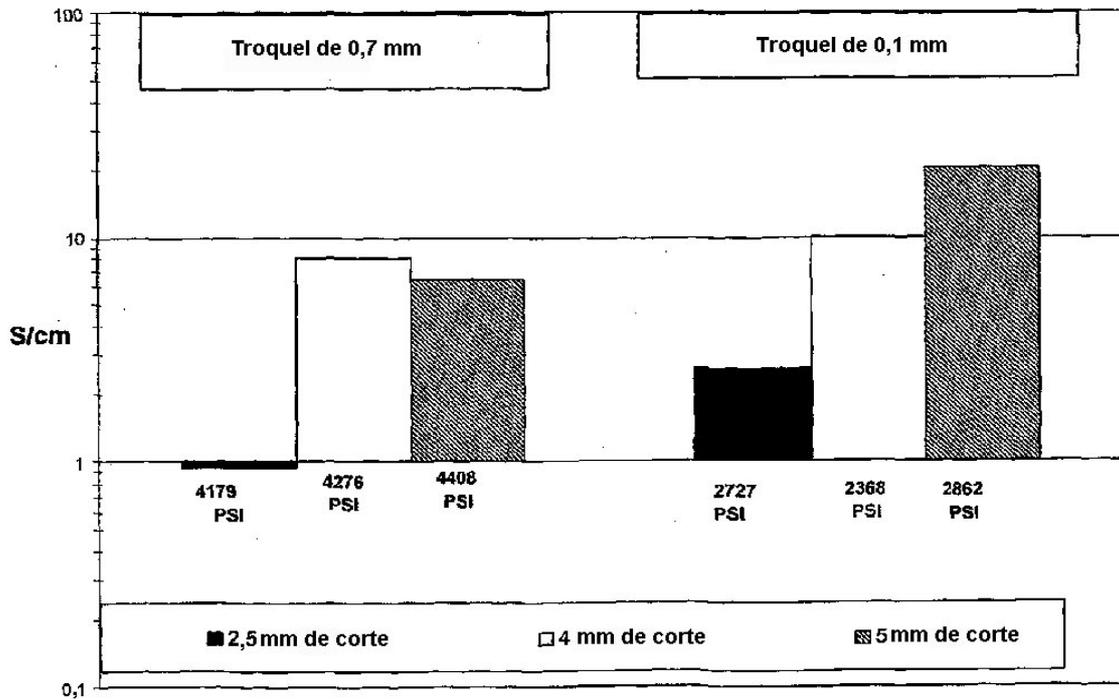


FIGURA 24 Valores de presión posterior comparativos de materiales compuestos de Suriyn que contienen un 20 % en peso de acero inoxidable para diferentes longitudes de corte

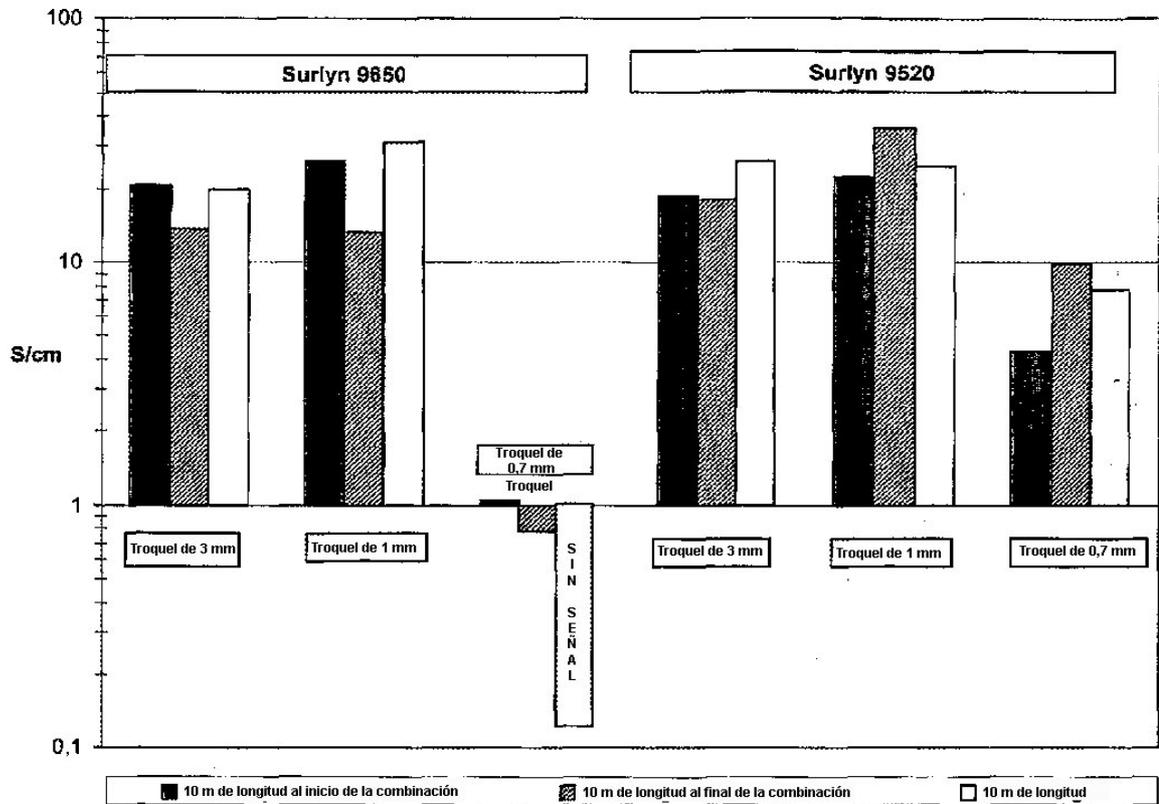


FIGURA 25 Conductividades de núcleos conductores de diferentes diámetros a lo largo de longitudes de 100 M preparados con un 20 % en peso de acero inoxidable

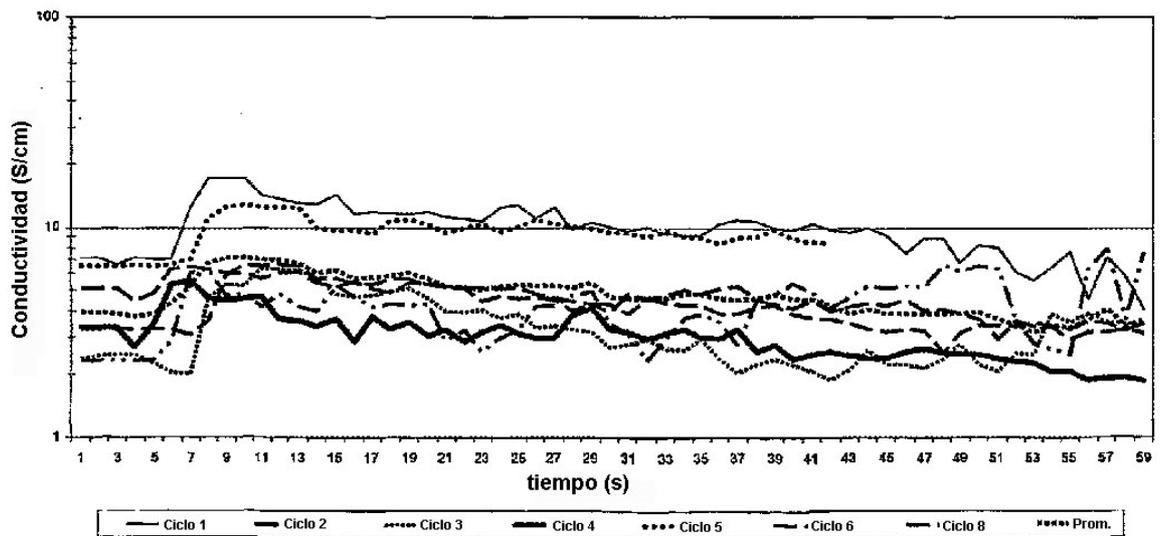


FIGURA 26 Cambio promedio en la conductividad materiales compuestos conductores con un incremento en el alargamiento extraído de ocho pruebas separadas

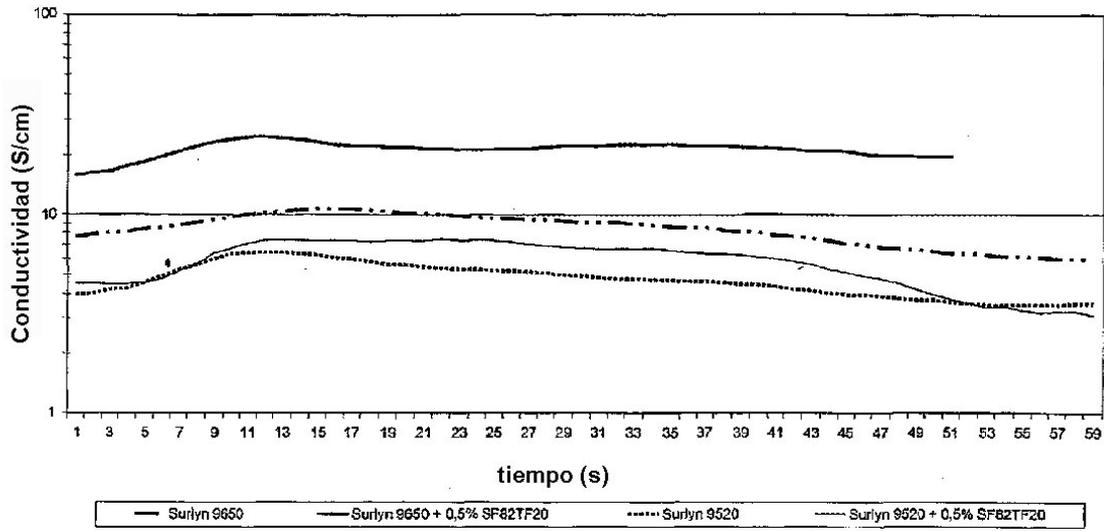


FIGURA 27 Cambio en la conductividad con un incremento en el alargamiento para carios materiales compuestos conductores de Surlyn que emplean una tasa de tensión de 50 mm/min

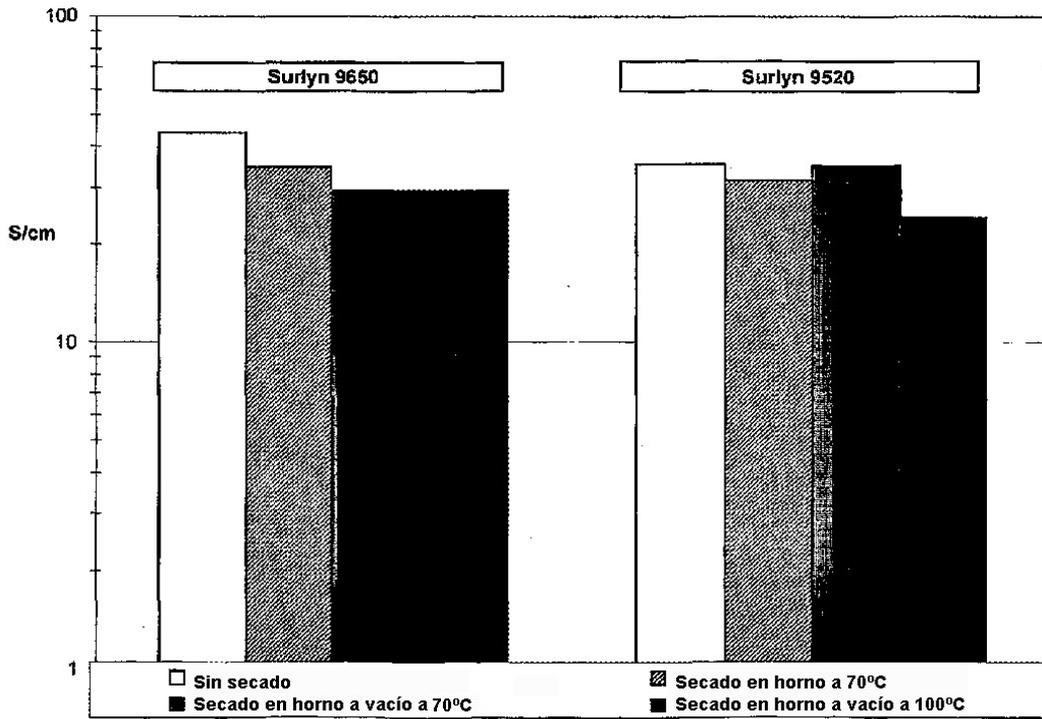


FIGURA 28 Impacto que el presecado de los haces de acero inoxidable antes de la composición con Surlyn tiene sobre la conductividad del alambre producido

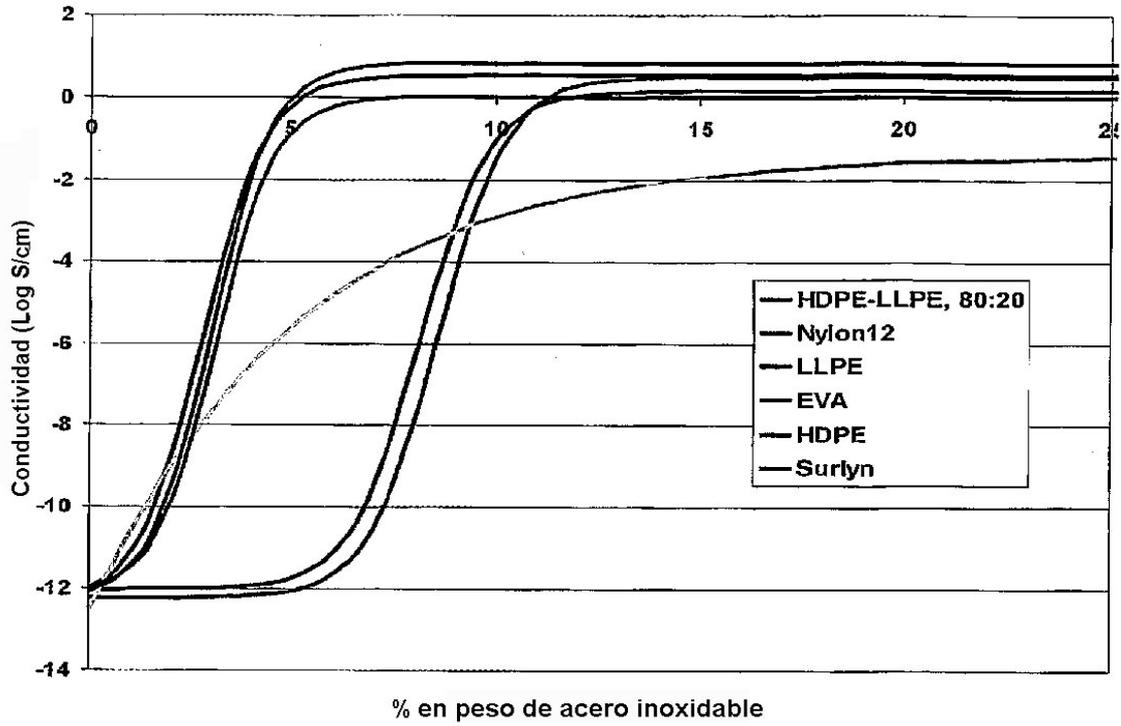


FIGURA 29

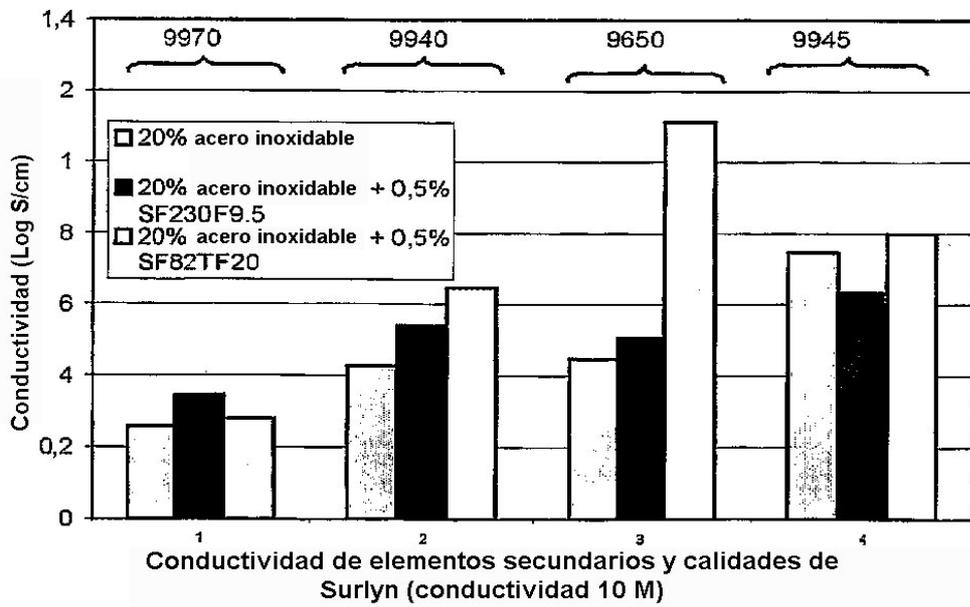


FIGURA 30

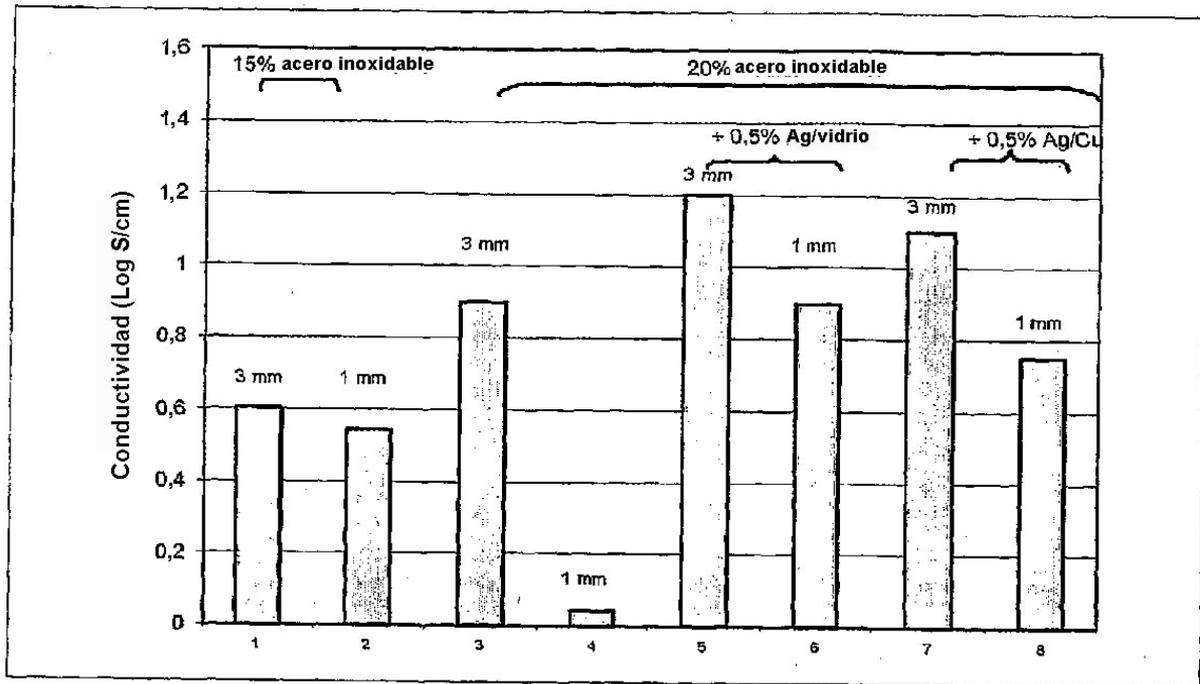


FIGURA 31

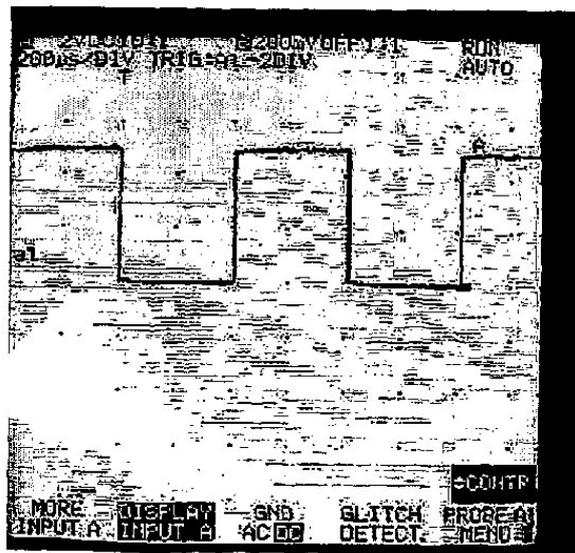


FIGURA 32 Conexión directa (alambre de cobre)

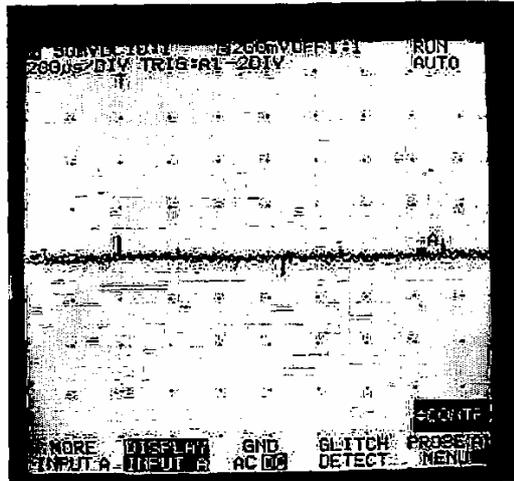


FIGURA 33 Tubo de polímero (aislante)

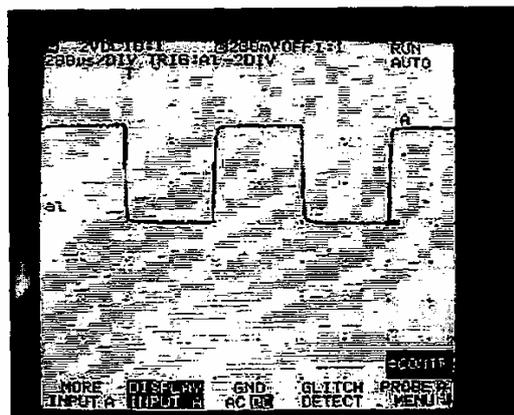


FIGURA 34 10% de fibra de acero inoxidable en combinación 80/20 LLDPE/HDPE, 10 metros

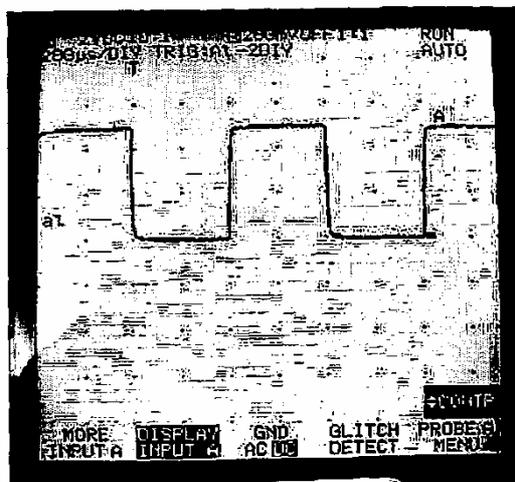


FIGURA 35 10% de fibra de acero inoxidable en 100 % HDPE, 10 metros

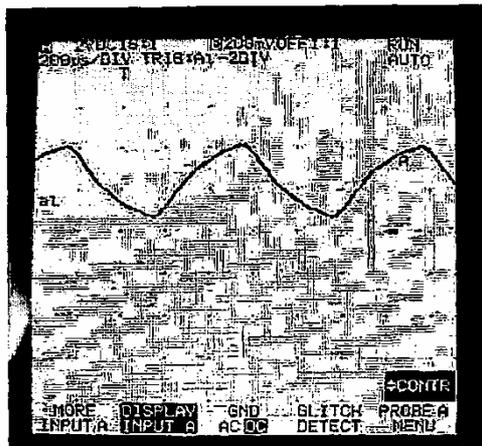


FIGURA 36 15% de fibra de acero inoxidable en Surlyn 9650, -85 metros

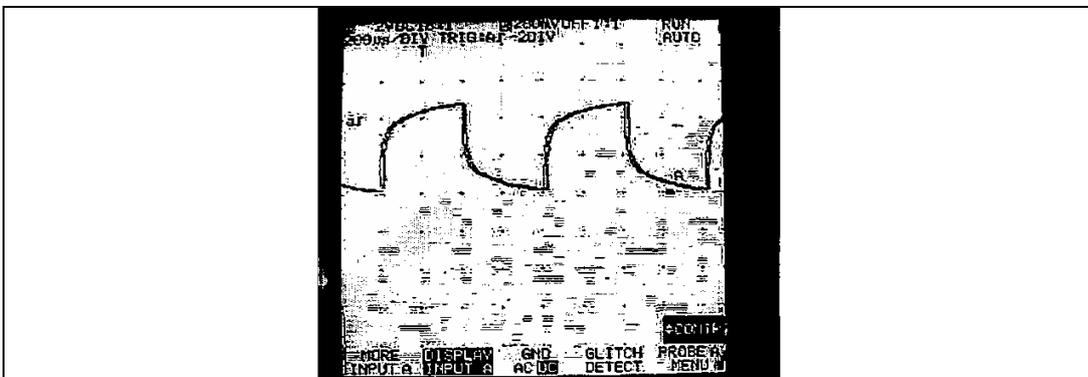


FIGURA 37 Forma de la onda de la primera muestra de 1 m de la muestra de 85 m de un 15% de fibra de acero inoxidable en Surlyn 9650

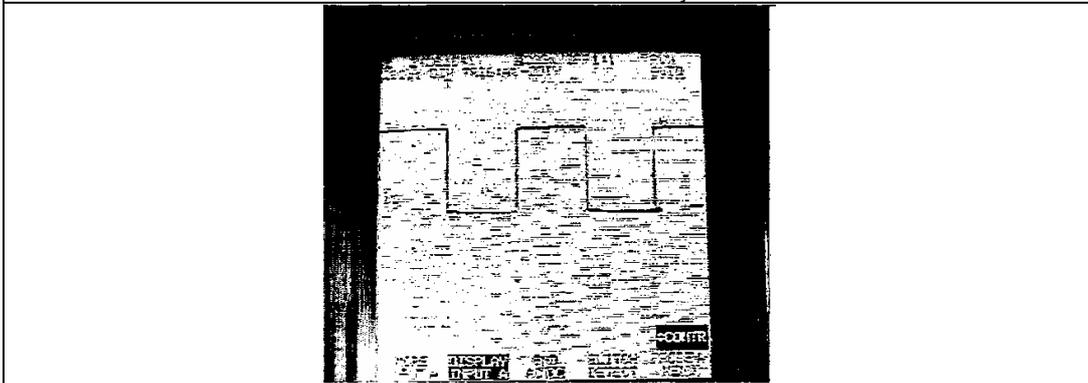


FIGURA 38 Forma de la onda de la muestra de 1 m de un 15% de fibra de acero inoxidable en Surlyn 9650

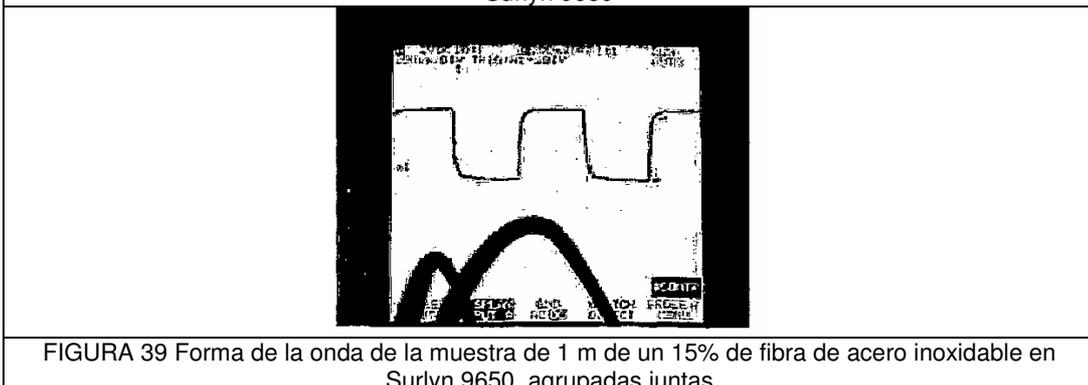


FIGURA 39 Forma de la onda de la muestra de 1 m de un 15% de fibra de acero inoxidable en Surlyn 9650, agrupadas juntas

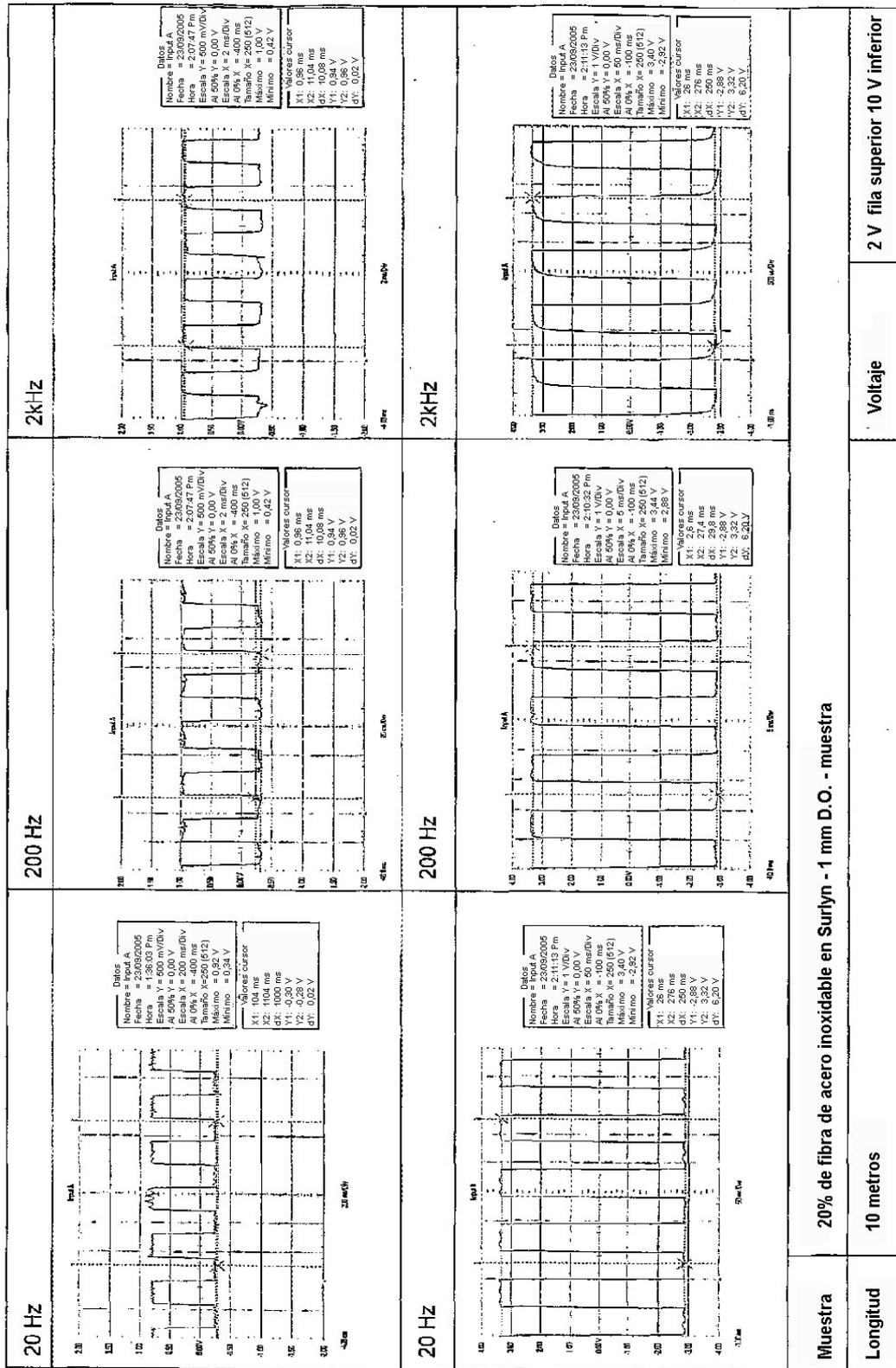


FIGURA 40