

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 242**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/04**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2009 E 09797081 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.09.2015 EP 2350180**

54 Título: **Uso de un grafito expandido en un material polimérico**

30 Prioridad:

**27.11.2008 FR 0858056**  
**11.02.2009 FR 0950851**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**26.11.2015**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)**  
**420, rue d'Estienne d'Orves**  
**92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**DUFAURE, NICOLAS;**  
**BRULE, BENOÎT;**  
**DEVISME, SAMUEL y**  
**BENET, SYLVAIN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 552 242 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

Uso de un grafito expandido en un material polimérico

## 5 Campo de la invención

La presente invención tiene como objeto el uso de un grafito expandido específico en materiales poliméricos, y en particular en polímeros termoplásticos.

## 10 Técnica anterior y problema técnico

De manera general, los materiales compuestos eléctricamente conductores están formados por partículas conductoras dispersas en una matriz orgánica o mineral. El umbral de conducción, o umbral de percolación (transición de aislante-conductor), se alcanza cuando las partículas conductoras forman una red de caminos conductores conectados en todo el volumen del material compuesto.

15 Las partículas conductoras pueden ser metálicas, lo que presenta la ventaja de una buena conductividad eléctrica. Sin embargo, éstas presentan el inconveniente de poseer una densidad elevada y de ser sensibles al entorno químico. Las partículas no metálicas son particularmente interesantes por su baja densidad y su resistencia química. Las cargas conductoras no metálicas más usadas son los productos en polvo a base de carbono, tales como los polvos de negro de carbono o de grafito y las fibras de carbono.

20 También se sabe que las cargas carbonadas tales como las fibras de carbono, el negro de carbono o el grafito, así como los nitruros de boro o de aluminio poseen buenas propiedades de conductividad térmica. Por lo tanto, estas cargas se han incorporado en matrices poliméricas para dar a estas últimas un aumento de la conductividad térmica. Se debe indicar que los polímeros son conductores térmicos muy pobres, lo que limita las aplicaciones, ya que el cuaderno de especificaciones técnicas requiere una disipación y/o un intercambio de calor.

25 En el transcurso de estos últimos años, el uso de nanotubos de carbono (a menudo denominados NTC) se ha desarrollado en gran medida. De hecho, se encontró que estos nanotubos proporcionaban a los materiales, a los que se incorporaban, excelentes propiedades térmicas, eléctricas e incluso en ciertos casos mecánicas (documento de patente WO 91/03057, documento de Patente de Estados Unidos N° 5 744 235, documento de Patente de Estados Unidos N° 5 445 327).

30 Se encuentran aplicaciones de nanotubos de carbono en numerosos campos, en particular en electrónica, en mecánica, o en electromecánica. De hecho, en el campo de la electrónica, de acuerdo con su temperatura y su estructura, los materiales compuestos, en los que se encuentran los nanotubos de carbono, pueden ser conductores, semiconductores o aislantes. En mecánica, los nanotubos de carbono se pueden usar para el refuerzo de materiales compuestos. De hecho, los nanotubos de carbono son cien veces más resistentes y seis veces más ligeros que el acero. Por último, en el campo de la electromecánica, los nanotubos de carbono presentan la ventaja de poder alargarse o contraerse por inyección de carga. Por ejemplo, se puede mencionar el uso de nanotubos de carbono en composiciones macromoleculares destinadas al envasado de componentes electrónicos, a la fabricación de conductos de combustible (línea de combustible), revestimientos o coberturas antiestáticas, en termistores, electrodos para supercondensadores, etc.

40 Sin embargo, las cargas carbonadas mencionadas anteriormente, así como las cargas metálicas, tienen como inconveniente que deben ser introducidas a niveles elevados (> 20 % en peso) para poder aumentar de forma significativa (al menos un factor de 2) la conductividad térmica del material, en el que se encuentran. O, su presencia en contenidos elevados muy a menudo actúa sobre la capacidad para dar forma al material.

45 Por lo tanto, siempre existe una necesidad real de encontrar cargas que presenten mejores propiedades térmicas, eléctricas, cargas que sean menos densas o incluso menos costosas. Además como estas cargas no deben comprometer la transformación del producto de acuerdo con métodos clásicos, tales como extrusión o inyección.

## 55 Breve descripción de la invención

60 El documento «Rheologisches Verhalten hochgefüllter Kunststoffe. Einfluss des Füllstoffe», Mat.-wiss. U. Werkstofftech. 2008. 39, N° 3, de A.V.Markov describe el comportamiento reológico de diferentes polímeros tales como poliamidas, en particular la PA 6, en función de la naturaleza y del contenido de la carga. Entre las cargas usadas, se estudia el grafito expandido.

65 El documento «Expanded graphite offers new opportunities », *Plastics Additives & Compounding* mayo/junio 2008, Elsevier Science ; Oxford, de C.Ciallella, *et al.*, describe el comportamiento de diferentes grafitos en el polietileno de alta densidad y en el polipropileno.

El documento WO2009/043850 describió un método de preparación de un polímero térmicamente conductor y transformable por el calor que comprende una primera etapa de mezcla en estado fundido de un polímero termoplástico, una carga térmicamente conductora y en ocasiones uno o varios de otros compuestos, con el fin de obtener una mezcla fundida homogénea y una segunda etapa de refrigeración de la mezcla fundida homogénea con el fin de obtener una composición polimérica en forma sólida, comprendiendo la carga térmicamente conductora un grafito en polvo que comprende trozos que tienen un espesor de menos de 500 nm.

La incorporación de grafito expandido en los polímeros permite obtener materiales que presentan conductividad escénicas muy superiores a las conocidas hoy en día con los nanotubos de carbono, siempre presentando una conductividad eléctrica del orden de la obtenida con los nanotubos de carbono y un aumento de la fluidez, permitiendo de este modo la conformación del material más fácilmente de acuerdo con métodos bien conocidos por el experto en la materia (inyección, extrusión...).

La invención tiene como objeto el uso de grafito expandido, cuya superficie específica está comprendida entre 15 m<sup>2</sup>/g y 30 m<sup>2</sup>/g, y la densidad aparente es inferior al 0,1 g/cm<sup>3</sup>, con un tamaño medio de partícula superior a la 15 µm, para transmitir a un material polimérico, en particular a un polímero termoplástico, propiedades de conductividad térmicas, eléctricas y de reología adaptadas a la transformación de dicho material polimérico.

Otros objetos, aspectos, características de invención aparecerán con la lectura de la siguiente descripción.

Descripción detallada de la invención

Por grafito expandido, se hace referencia a un grafito tratado con el fin de aumentar la distancia entre las láminas de grafito. Esto se traduce en un aumento de la superficie específica y una disminución de la densidad aparente. El grafito expandido de acuerdo con la invención es un grafito que presenta una superficie específica de BET (Brunauer, Emmett y Teller) comprendida entre 15 m<sup>2</sup>/g y 30 m<sup>2</sup>/g, una densidad aparente (o densidad de Scott) inferior al 0,1 g/cm<sup>3</sup>, para un tamaño medio de partícula superior a 15 µm.

Se especifica que la expresión "comprendido entre" usada en los párrafos precedentes, pero del mismo modo también en el resto de la presente descripción, se debe entender como que incluye cada uno de los límites mencionados.

Por superficie específica de BET (Brunauer, Emmett y Teller), se hace referencia a la superficie disponible por gramo de materia. Esta medida se basa en una adsorción de gas en la superficie del sólido estudiado, tales como las que se describen en las normas ASTM D6556 e ISO 9277: 1995. Preferentemente, la superficie específica de BET está comprendida entre 20 m<sup>2</sup>/g y 30 m<sup>2</sup>/g.

Por densidad aparente (o densidad de Scott), se hace referencia a la densidad del polvo en su conjunto, incluyendo los espacios comprendidos entre las partículas de tamaño micro- o nanométrico. Esta densidad se puede medir siguiendo métodos normalizados, tal como el que se detalla en las normas ASTM B329 e ISO 3923-2 : 1981 con la ayuda de un voluménmetro de Scott. Preferentemente, la densidad está comprendida entre 0,01 g/cm<sup>3</sup> y 0,09 g/cm<sup>3</sup>.

Por tamaño medio de partícula, se hace referencia a un diámetro de partícula de modo que un 50 % de las partículas en eso tienen un diámetro inferior a este primer diámetro. Este tamaño se puede medir con diferentes métodos, los inventores pueden mencionar la granulometría láser o tamizado. Preferentemente, de tamaño medio de las partículas está comprendido entre 20 µm y 500 µm.

El grafito expandido de acuerdo con la invención se puede obtener en la compañía Timcal, con el nombre BNB90.

Los polímeros termoplásticos de acuerdo con la invención se eligen entre homopolímeros y copolímeros de ácido (met)acrílico y ésteres de ácido (met)acrílico, polímeros vinílicos, poliamidas aromáticas y no aromáticas (PA), poliéter-bloque-amidas (PEBA), policarbonatos (PC), poliolefinas funcionales o no, polímeros fluorados, poli-arilen-éter-cetonas (PAEK) y copolímeros que contienen principalmente los monómeros de los polímeros mencionados anteriormente.

Entre las familias de polímeros mencionados anteriormente, se pueden mencionar:

- homopolímeros y copolímeros de ácido acrílico, homopolímeros y copolímeros de ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico, tales como metacrilatos de alquilo, tales como polimetilmetacrilato (PMMA), de etilo, de n-butilo y de hexilo; (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo, de hidroxipropilo ; acrilamida y sus mezclas;
- polímeros vinílicos, tales como alcohol polivinílico, poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(cloruro de vinilideno), poli(acetato de vinilo), copolímeros de los polímeros mencionados anteriormente con al menos un monómero copolimerizable, tal como un copolímero de etileno-acetato de vinilo;

- poliamidas no aromáticas (PA), tales como homopolímeros, tales como homopoliamida de la laurilactama (PA12), homopoliamida del ácido 11-aminoundecanoico (PA11), copolímeros, o copoliamidas, a base de diferentes motivos de amida, tal como por ejemplo la copoliamida obtenida por policondensación de la lactama-6 y de la lactama-12 (PA 6/12), la homopoliamida obtenida por policondensación de decanodiamina y de ácido decanodioico (PA10.10), la homopoliamida obtenida por policondensación de hexanodiamina y ácido dodecanodioico (PA 6.12) ; siendo conocida la nomenclatura de las poliamidas y descrita en la norma ISO 1874-1:1992 "Plastiques Matériaux polyamides (PA) pour moulage et extrusion -- Partie 1: Désignation" ;
- poliamidas aromáticas, en particular las poliftalamidas (denominadas PPA). Preferentemente, las poliftalamidas tienen la fórmula A/X.T y A/X.T/Y,

haciendo A referencia a un compuesto alifático de tipo aminoácido, lactama, preferentemente haciendo A referencia a laurilactama o ácido 11-aminoundecanoico (A = 11 o 12), haciendo X referencia a una diamina alifática que comprende de 4 a 20 átomos de carbono, preferentemente, haciendo X referencia a decanodiamina (X = 10), haciendo T referencia al ácido tereftálico, haciendo Y referencia a cualquier poliamida alifática, cicloalifática o semiaromática. Preferentemente, la poliftalamida comprende de 0 a 2 moles de motivos A por 1 mol de motivos X.T y comprende de un 0 % a un 50 % en moles de Y con respecto al número total de moles de poliftalamida.

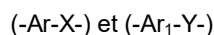
Esta fórmula abarca, por ejemplo, a la copoliamida obtenida por policondensación de laurilactama, de decanodiamina y ácido tereftálico (PA 12/10.T), la copoliamida obtenida por policondensación de ácido 11-aminoundecanoico, decanodiamina y ácido tereftálico (PA 11/10.T), la copoliamida obtenida por policondensación de ácido 11-aminoundecanoico, hexanodiamina y ácido tereftálico (PA 11/6.T), la copoliamida obtenida por policondensación de hexanodiamina, ácido tereftálico y ácido isoftálico (PA 6.I/6.T), homopoliamida obtenida por policondensación de dodecanodiamina y ácido tereftálico (PA 12.T), el terpolímero obtenido por policondensación de ácido 11-aminoundecanoico, decanodiamina, hexanodiamina y ácido tereftálico (11/10.T/6.T).

Entre las poliamidas aromáticas, también se puede usar la homopoliamida obtenida por policondensación de meta-xililen diamina, sola o en mezcla con para-xililen diamina, y ácido decanodioico (MXD.10).

- mezclas de poliamidas, poliéter-bloque-amidas (PEBA), y mezclas de poliamidas y PEBA,
- policarbonatos (PC),
- poliolefinas, tales como los copolímeros de etileno o propileno, tales como los copolímeros de etileno-propilendieno, y al menos un monómero acrílico o vinílico, tales como los copolímeros de etileno/(met)acrilato de alquilo, pudiendo ser estas poliolefinas funcionales, es decir, comprender además un grupo funcional de ácido carboxílico, anhídrido o epoxi,
- polímeros fluorados, tal como poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de etileno y tetrafluoroetileno (ETFE), copolímero de etileno, tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno (EFEP);
- poli-arilen-éter-cetonas, también denominadas PAEK (PolyArylEtherKétone en el idioma inglés),

y los copolímeros que contienen principalmente los monómeros de los polímeros mencionados anteriormente.

Las poli-arilen-éter-cetonas (PAEK) comprenden los motivos de las fórmulas siguientes:



en las que:

Ar y Ar<sub>1</sub> cada uno se refiere a un radical aromático divalente;

Ar y Ar<sub>1</sub> se pueden elegir, preferentemente, entre 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno, 1,4-naftileno, 1,5-naftileno y 2,6-naftileno;

X se refiera un grupo a tractor de electrones; se puede elegir, preferentemente, entre el grupo carbonilo y el grupo sulfonilo,

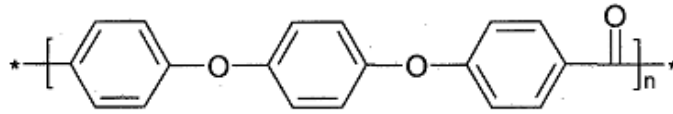
Y se refiera un grupo elegido entre un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo alquileo, tal como -CH<sub>2</sub>-e isopropilideno.

En estos motivos, al menos un 50 %, preferentemente al menos un 70 % y lo más en particular, al menos un 80 % de los grupos X son un grupo carbonilo, y al menos un 50 %, preferentemente al menos un 70 % y lo más en particular al menos un 80 % de los grupos Y representan un átomo de oxígeno.

De acuerdo con un modo de realización preferente, un 100 % de los grupos X y un 100 % de los grupos Y representan un átomo de oxígeno.

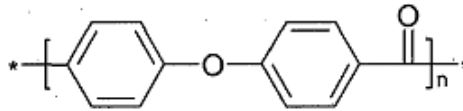
Más preferentemente, la poli-arilen-éter-cetona (PAEK) se puede elegir entre:

- una poli-éter-éter-cetona también denominada PEEK que comprende motivos de fórmula I:



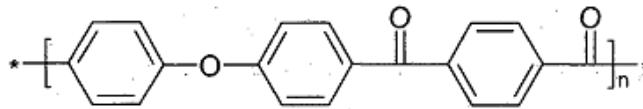
Fórmula I

- 5 - una poli-éter-cetona también denominada PEK, que comprende motivos de fórmula II:

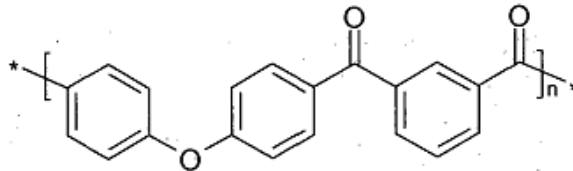


Fórmula II

- 10 - una poli-éter-cetona-cetona también denominada PEKK, que comprende motivos de fórmula IIIA, de fórmula IIIB y sus mezclas:

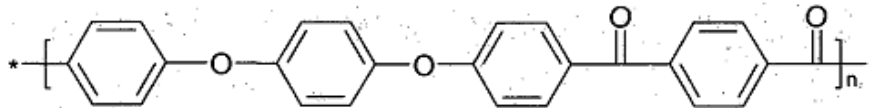


Fórmula IIIA



Fórmula IIIB

- y una poli-éter-éter-cetona-cetona también denominada PEEKK, que comprende motivos de fórmula IV:



Fórmula IV

- 15 pero también son posibles otras colocaciones del grupo carbonilo y el átomo de oxígeno.
- 20 La poli-arilén-éter-cetona que se puede usar de acuerdo con la invención puede ser cristalina, semicristalina o amorfa.
- Preferentemente, los polímeros termoplásticos usados son poliamida sí más particularmente PA11, PA12, PA11/10.T, PA11/6.T y PA MXD.10, tales como las mencionadas anteriormente.
- 25 Por lo tanto, el grafito expandido tal como se ha definido anteriormente forma una composición con el polímero termoplástico al que se añade, también definido anteriormente. Esta composición comprende:

- al menos un polímero termoplástico elegido entre homopolímeros y copolímeros de ácido (met)acrílico y ésteres de ácido (met)acrílico, polímeros vinílicos, poliamidas aromáticas y no aromáticas (PA), poliéter-bloque-amidas (PEBA), policarbonatos (PC), poliolefinas funcionales o no, polímeros fluorados, poli-arilen-éter-acetonas (PAEK) y los copolímeros que contienen principalmente los monómeros de los polímeros mencionados anteriormente,
- al menos un 1 % en peso con respecto al peso total de la composición de un grafito expandido, cuya superficie específica de BET está comprendida entre 15 m<sup>2</sup>/g y 30 m<sup>2</sup>/g, y la densidad aparente es inferior a 0,1 g/cm<sup>3</sup>, para un tamaño medio de partícula superior a 15 µm.

El grafito expandido de acuerdo con la invención está comprendido en la composición entre un 1 % y un 50 % en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente entre un 5 % y un 35 %.

La composición también puede comprender además al menos un aditivo.

Este aditivo se puede elegir en particular entre modificadores del impacto, fibras, colorantes, estabilizantes de la luz, en particular UV y/o calor, agentes plastificantes, agentes de desmoldeo, agentes retardantes de la llama, cargas distintas del grafito expandido tal como se ha descrito anteriormente, tales como talco, fibras de vidrio, pigmentos, óxidos metálicos, metales, agentes tensioactivos, abrillantadores, agentes anti-UV, agentes antiestáticos, abrillantadores, tales como abrillantadores ópticos, antioxidantes, ceras naturales y sus mezclas.

Entre las cargas distintas del grafito expandido tal como se ha descrito anteriormente, en particular se pueden mencionar sílice, negro de carbono, nanotubos de carbono, grafito no expandido, óxido de titanio o incluso perlas de vidrio.

Preferentemente, los aditivos están presentes en la composición generalmente con un contenido comprendido entre un 0,1 % y un 50 %, preferentemente comprendido entre un 0,5 % y un 40 % en peso con respecto al peso total de la composición.

La composición se puede encontrar en forma de una estructura.

Esta estructura puede ser monocapa, cuando ésta no está formada más que por la composición.

Esta estructura también puede ser una estructura de múltiples capas, cuando comprende al menos dos capas y cuando al menos una de las diferentes capas que forman la estructura está formada por la composición.

La estructura, sea monocapa o de múltiples capas, se puede presentar en particular en forma de fibras (por ejemplo, para formar una tela tejida o no tejida), una película, una lámina, un tubo, un cuerpo hueco o una pieza moldeada.

Por lo tanto, cualquier componente destinado a conducir el calor se puede preparar a partir de esta composición. En consecuencia, ciertos componentes realizados en metal en la actualidad se podrán sustituir con componentes realizados a partir de dicha composición. Esta sustitución presenta la ventaja de conducir a una reducción de las estructuras existentes.

La composición tal como se ha definido anteriormente se puede preparar a partir del método de preparación siguiente. De acuerdo con este método, grafitos cándidos introduce en la matriz de polímero, la siendo la temperatura de la mezcla función de la naturaleza del polímero o los polímeros usados para formar la matriz. Esta mezcla se realiza con un aparato de mezcla (mezcladora) convencional tal como una coamasadora o una excusa la de doble tornillo.

La composición tal como se ha definido anteriormente se puede usar de forma ventajosa para la realización la totalidad o cualquier parte de los elementos de bienes de equipos de automóviles, tales como piezas moldeadas (tanto si se colocan bajo el capó del motor como si no), en el campo de la aeronáutica para la sustitución de piezas metálicas, en el campo industrial para revestimiento de reactor o intercambiador de calor, en el campo energético, respondiendo a la necesidad de disipar el calor mediante la reducción de las piezas, en particular para piezas de refrigeración debidas al aumento de potencias, o para aplicaciones en fotovoltaica, para artículos de deporte o de ocio, tales como calzados que necesitan la disipación del calor o incluso para componentes eléctricos y electrónicos.

Un artículo se puede obtener por inyección, extrusión, coextrusión, compresión en caliente a partir de al menos una composición tal como se ha definido anteriormente.

Ejemplos

1: Preparación de composiciones

a) preparación en mezcladora interna

## ES 2 552 242 T3

Los polímeros y las cargas que se mencionan a continuación se mezclan en una mezcladora interna de la marca Brabender a una temperatura de 260 °C para la poliamida o de 240 °C para las poliéter-bloque-amidas durante 10 minutos a 50 rpm.

5

Polímeros sometidos a ensayo:

- poliamida PA12 comercializada por Arkema con la denominación Rilsan® AMNO TLD
- poliéter-bloque-amida comercializado por Arkema con la denominación Pebax® 5533

10

Cargas sometidas a ensayo:

- Grafito expandido de acuerdo con la invención comercializado por Timcal con la denominación BNB 90,
- nanotubos (denominado NTC) comercializados por Arkema bajo la forma de MB Graphistrength® ,
- negro de carbono comercializado por Timcal con la denominación Ensaco 250G,
- fibras de carbono,
- nitruro de aluminio y
- nitruro de boro

15

20 Se someten a ensayos diferentes asociaciones:

A/ con una matriz de poliamida de tipo Rilsan® AMNO TLD:

25

- matriz de poliamida sola sin carga,
- matriz de poliamida + 5 % de nanotubos de carbono (NTC)
- matriz de poliamida + 10 % de nanotubos de carbono (NTC)
- matriz de poliamida + 15 % de nanotubos de carbono (NTC)
- matriz de poliamida + 20 % de nanotubos de carbono (NTC)
- matriz de poliamida + 20 % de grafito expandido de acuerdo con la invención
- matriz de poliamida + 18% de grafito expandido de acuerdo con la invención
- matriz de poliamida + 20 % de negro de carbono
- matriz de poliamida + 20 % de fibras de carbono
- matriz de poliamida + 10 % de nitruro de boro
- matriz de poliamida + 20 % de nitruro de boro
- matriz de poliamida + 20 % de nitruro de aluminio
- matriz de poliamida + 10 % de fibra de carbono + 10 % de nanotubos de carbono (NTC)
- matriz de poliamida + 10 % de grafito expandido de acuerdo con la invención + 10 % de nanotubos de carbono (NTC)
- matriz de poliamida + 10 % de nitruro de aluminio+ 10 % de nanotubos de carbono (NTC)

30

35

40

B/ con una matriz de poliéter-bloque-amida de tipo Pebax® 5533:

- matriz de poliéter-bloque-amida sola sin carga,
- matriz de poliéter-bloque-amida + 10 % de nanotubos de carbono (NTC)
- matriz de poliéter-bloque-amida + 15 % de nanotubos de carbono (NTC)
- matriz de poliéter-bloque-amida + 20 % de nanotubos de carbono (NTC)
- matriz de poliéter-bloque-amida + 20 % de grafito expandido de acuerdo con la invención
- matriz de poliéter-bloque-amida + 20 % de fibras de carbono
- matriz de poliéter-bloque-amida + 20 % de nitruro de aluminio

50

Las composiciones preparadas de este modo se comprimen en forma de placas con espesor de 4 mm y 6 X 6 cm<sup>2</sup> de lado. Las placas se realizan en las condiciones siguientes: 4 min de calentamiento previo a 230 °C sin presión, a continuación 2 min a 230 °C a 100 bares, a continuación 3 min a 50 bares con refrigeración.

55

b) Preparación en coamasadora

Se preparan 7 composiciones a partir del polímero y las cargas que se mencionan a continuación. Las composiciones se realizan con la ayuda de una coamasadora BUSS 15D girando a 280 rpm y con el perfil siguiente de temperatura: 220 °C para el tornillo, temperatura de la funda: 240 °C.

60

Polímero sometido a ensayo:

- poliamida PA11 comercializada por Arkema con la denominación Rilsan® BMNO TLD

65

Cargas y aditivos sometidos a ensayo:

- Grafito expandido de acuerdo con la invención comercializado por Timcal con la denominación BNB 90,
- copolímero de etileno y de propileno EPR (abreviatura de etileno-propileno-caucho) VA 1801 usado como modificador del impacto;
- poliéter-bloque-amida comercializada por Arkema con la denominación Pebax® MX1205 usada como modificador del impacto;
- nanotubos (denominados NTC) comercializados por Arkema bajo la forma de MB Graphistrength®,
- grafito no expandido comercializado por Timcal con la denominación KS150.

Se someten a ensayo diferentes asociaciones con una matriz de poliamida de tipo Rilsan® BMNO TLD:

- matriz de poliamida Rilsan® BMNO + 20 % de grafito expandido de acuerdo con la invención
- matriz de poliamida + 20 % de grafito expandido de acuerdo con la invención y un 10 % de EPR VA 1801
- matriz de poliamida + 20 % de grafito expandido de acuerdo con la invención y un 15 % de Pebax® MX1205
- matriz de poliamida + 10 % de grafito expandido de acuerdo con la invención
- matriz de poliamida + 10 % de grafito expandido de acuerdo con la invención y un 3 % de NTC
- matriz de poliamida + 15 % de grafito expandido de acuerdo con la invención
- matriz de poliamida + 20 % de grafito no ha expandido comercializada por Timcal con la denominación KS150

Las composiciones se moldean a continuación para obtener placas de 4 mm de espesor y 10 X 10 cm<sup>2</sup> de lado. La temperatura de inyección de alimentación/boquilla es de 260 °C/280 °C y el molde está a 60 °C.

## 2 : Medida de la conductividad térmica

La conductividad térmica de cada una de las placas realizadas se mide con la técnica del Disco Caliente con la ayuda del aparato: Hot disk TPS 250, aparato desarrollado por la compañía Thermoconcept.

Las medidas realizadas se informan en los diagramas que siguen a continuación:

2.1) con una matriz de poliamida de tipo Rilsan®AMNO TLD :

Véase la figura 1

2.2) con una matriz de poliéter-bloque-amida de tipo Pebax®5533 :

Véase la figura 2

2.3) con una matriz de poliamida de tipo Rilsan®BMNO TLD :

Véase la figura 3

Estos resultados muestran que la presencia de grafito expandido en el seno de la matriz de polímero permite la obtención de una conductividad térmica superior a las conductividades térmicas obtenidas con las cargas habituales, ya sea con los nanotubos de carbono o con el grafito no expandido.

El grafito expandido de acuerdo con la invención tiene un efecto muy superior a las otras cargas carbonadas sobre la conductividad térmica : por ejemplo, se ha calculado que introducido a un 2 % en una matriz de polímero, éste induce una conductividad térmica equivalente a la obtenida por una mezcla de la misma matriz con un 10 % de nanotubos de carbono.

## 3 : Medida de la conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de placas realizadas se mide con el método de los electrodos. La realización de los electrodos se realiza con laca de plata. La resistencia superficial entre los dos electrodos se mide con la ayuda de un megóhmetro.

Las medidas realizadas se informan en la tabla que sigue a continuación :

materiales	Resistencia superficial (Ohm)
AMNO solo (comparativo)	1.10 <sup>14</sup>
AMNO + 20 % de NTC (comparativo)	2.10 <sup>3</sup>
AMNO + 20 % de negro de carbono (comparativo)	9.10 <sup>3</sup>



materiales	Resistencia superficial (Ohm)
AMNO + 10 % de BNB 90 + 10 % de NTC (de acuerdo con la invención)	$2 \cdot 10^3$
AMNO + 20 % de BNB 90 (de acuerdo con la invención)	$2 \cdot 10^3$

Estos resultados muestran que la presencia de grafito expandido en el seno de la matriz de polímero permite la obtención de una conductividad eléctrica comparable a la obtenida con los nanotubos de carbono, lo que es muy satisfactorio.

5

4 : Medida de las propiedades en flujo de los materiales fundidos

El comportamiento viscoelástico de ciertas mezclas preparadas de acuerdo con el ejemplo 1.a se estudió con la ayuda de un reómetro con una tensión impuesta de Physica MCR301. La temperatura se fijó a 260 °C. Los módulos de viscosidad compleja a 1,35 rad/s se informan en la tabla que sigue a continuación :

10

materiales	Viscosidad compleja (Pa.s)
AMNO solo (comparativo)	61
AMNO + 5 % de NTC (comparativo)	4 750
AMNO + 10 % de NTC (comparativo)	37 000
AMNO + 20 % de NTC (comparativo)	556 000
AMNO + 10 % de NTC + 10 % de BNB90 (de acuerdo con la invención)	131 000
AMNO + 20 % de BNB90 (de acuerdo con la invención)	5 790

Cuanto más fluido sea el material (viscosidad débil), más fácil será prepararlo en el transcurso de su transformación.

15

Estos resultados muestran que la viscosidad con frecuencia débil está mucho menos aumentada, cuando el material que contiene grafito expandido de acuerdo con la invención, en comparación con el material que comprende NTC. El material que comprende un 20 % de grafito expandido presenta una viscosidad comparable a la medida para un material que comprende un 5 % de NTC.

20

Conclusión :

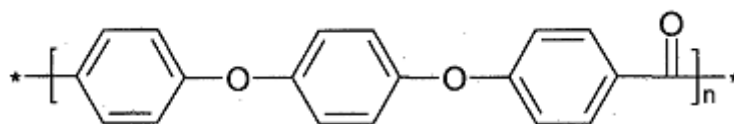
El material que contiene grafito expandido tiene un efecto muy superior a las otras cargas carbonadas sobre la conductividad térmica, tiene un efecto comparable al de los nanotubos de carbono sobre la conductividad eléctrica y es mucho más fluido.

25

**REIVINDICACIONES**

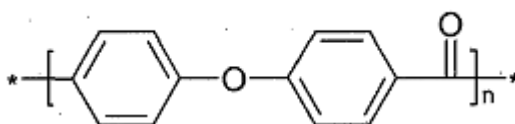
1. Uso de grafito expandido, cuya superficie específica de BET medida de acuerdo con la norma ASTM D6556 o ISO 9277 está comprendida entre 15 y 30 m<sup>2</sup>/g, la densidad aparente medida de acuerdo con la norma ASTM B329 o ISO 3923-2 es inferior a 0,1 g/cm<sup>3</sup>, para un tamaño medio de partícula medido por granulometría láser o tamizado superior a 15 μm, para transmitir a la composición, que éste forma con un polímero termoplástico, propiedades de conductividad térmica superior, conductividad eléctrica comparable y un aumento de fluidez con respecto a las obtenidas con el uso de nanotubos de carbono.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la composición comprende al menos un polímero termoplástico elegido entre homopolímeros y copolímero de ácido (met)acrílico y ésteres de ácido (met)acrílico, polímeros vinílicos, poliamidas aromáticas y no aromáticas (PA), poliéter-bloque-amidas (PEBA), policarbonatos (PC), poliolefinas funcionales o no, polímeros fluorados, poli-arilen-éter-cetonas (PAEK) y copolímeros que contienen principalmente los monómeros de los polímeros mencionados anteriormente.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el grafito expandido está presente con un contenido comprendido entre un 1 y un 50 % en peso, preferentemente entre un 5 y un 35 % en peso con respecto al peso total de la composición.
4. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el polímero termoplástico se elige entre poliamidas aromáticas y no aromáticas, poliéter-bloque-amidas y poli-arilen-éter-cetonas.
5. Uso de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que el polímero termoplástico se elige entre homopoliamida de laurilactama (PA12), homopoliamida de ácido 11-aminoundecanoico (PA11), copoliamida obtenida por policondensación de laurilactama, decanodiamina y ácido tereftálico (PA 12/10.T), copoliamida obtenida por policondensación de ácido 11-aminoundecanoico, decanodiamina y ácido tereftálico (PA 11/10.T), copoliamida obtenida por policondensación de ácido 11-aminoundecanoico, hexanodiamina y ácido tereftálico (PA 11/6.T), copoliamida obtenida por policondensación de hexanodiamina, ácido tereftálico y ácido isoftálico (PA 6.I/6.T), homopoliamida obtenida por policondensación de dodecanodiamina y ácido tereftálico (PA 12. T), terpolímero obtenido por policondensación de ácido 11-aminoundecanoico, decanodiamina, hexanodiamina y ácido tereftálico (11/10.T/6.T), homopoliamida obtenida por policondensación de metaxililén diamina, sola o en mezcla con para-xililén diamina y ácido decanodioico (MXD.10).
6. Uso de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que la poli-arilen-éter-cetona se elige entre :

- una poli-éter-éter-cetona que comprende motivos de fórmula I :



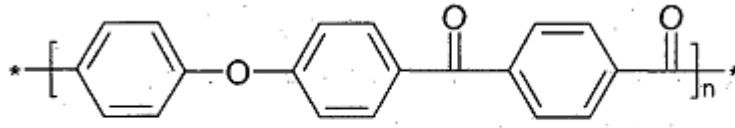
**Fórmula I**

- una poli-éter-cetona que comprende motivos de fórmula II :

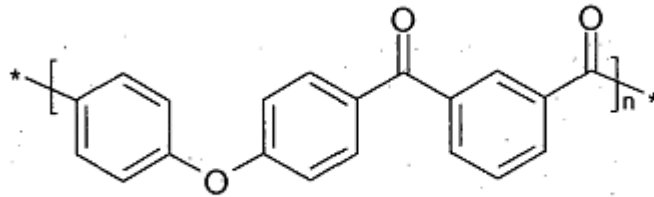


**Fórmula II**

- una poli-éter-cetona-cetona que comprende motivos de fórmula IIIA, de fórmula IIIB y sus mezclas :

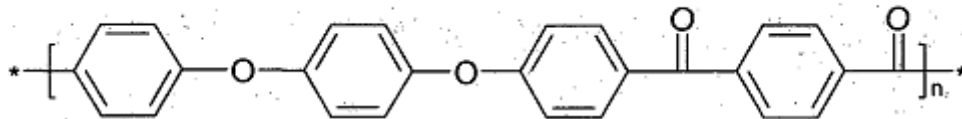


Fórmula IIIA



Fórmula IIIB

- y una poli-éter-éter-cetona-cetona que comprende motivos de fórmula IV :



Fórmula IV

5

7. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la composición comprende al menos un aditivo elegido entre modificadores del impacto, fibras, colorantes, estabilizantes de la luz y del calor, agentes plastificantes, agentes de desmoldeo, agentes retardantes de la llama, agentes tensioactivos, abrillantadores, antioxidantes, lubricantes, agentes anti-UV, agentes antiestáticos, ceras naturales, cargas distintas del grafito expandido tal como se ha definido en la reivindicación 1 tales como talco, fibras de vidrio, pigmentos, óxidos metálicos, metales, así como sus mezclas.

10

8. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la composición se puede transformar por inyección, por extrusión, por coextrusión o por compresión en caliente.

15

9. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la composición se presenta en forma de una estructura monocapa o de una estructura de múltiples capas que comprende al menos dos capas en la que al menos una de las diferentes capas está formada por dicha composición.

20

10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que la estructura se presenta en forma de fibras, una película, una lámina, un tubo, un cuerpo hueco o una pieza moldeada.

25

11. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, para la fabricación de componentes eléctricos o electrónicos, revestimientos de reactor o de intercambiador de calor, artículos de deportes, piezas de automóviles, piezas para la industria aeronáutica.

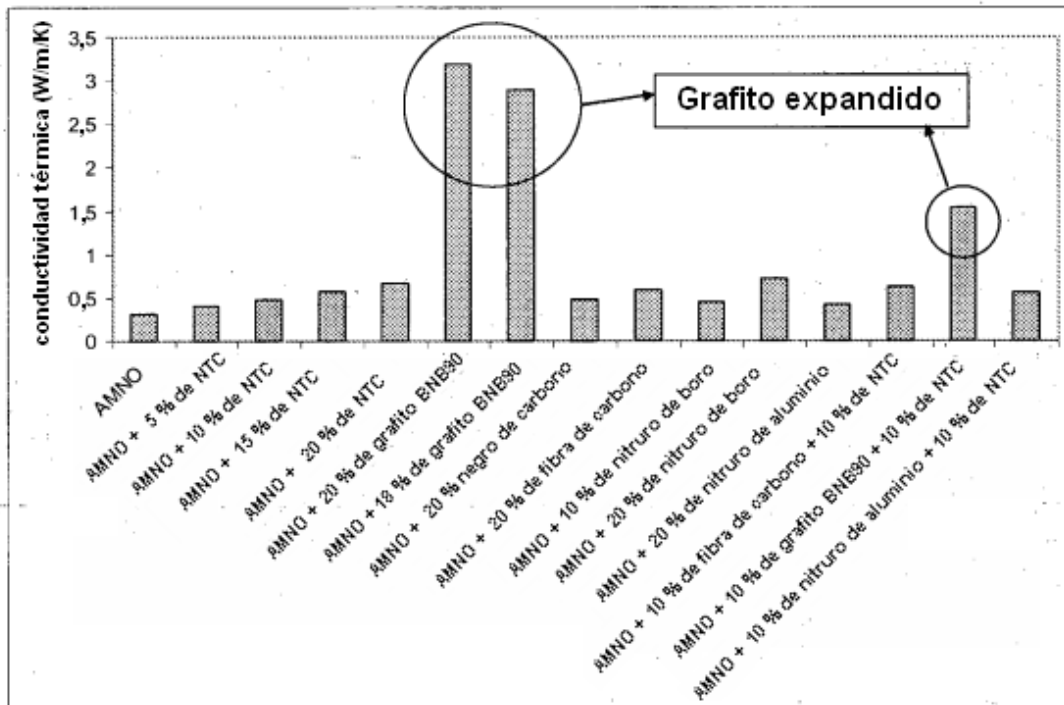


Fig 1

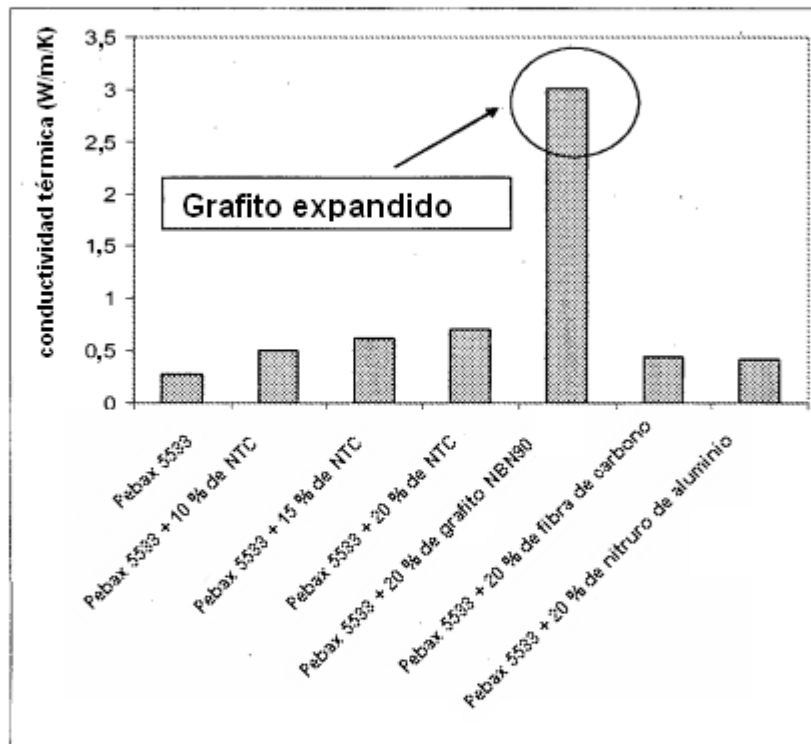


Fig 2

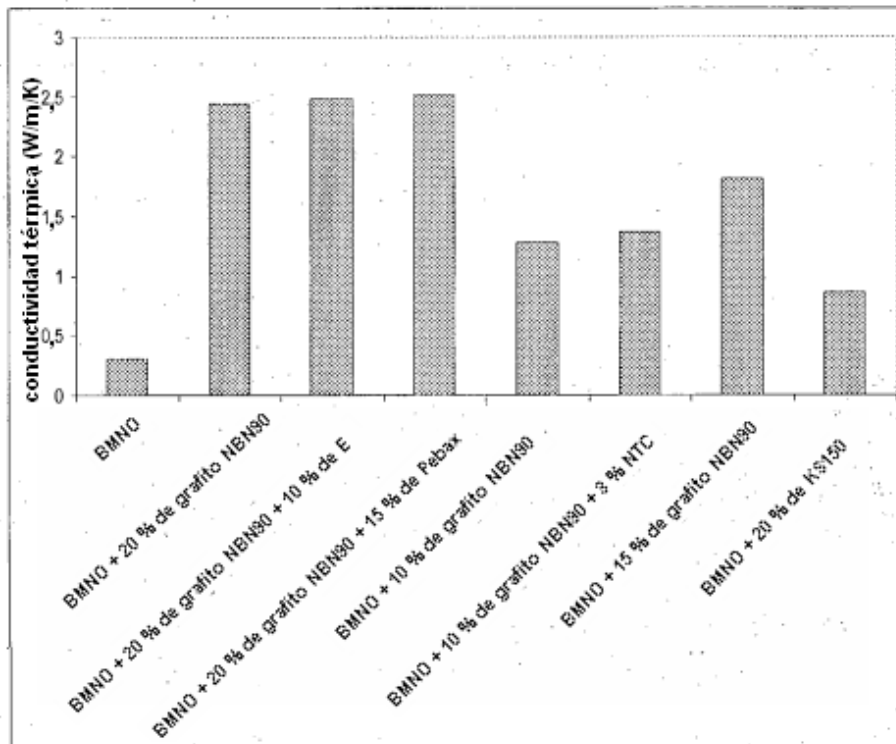


Fig 3