

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 580 603**

51 Int. Cl.:

C08J 3/20 (2006.01)

C08J 3/22 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 7/06 (2006.01)

C08L 25/10 (2006.01)

H01B 1/24 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

C08L 51/04 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2014 E 14744591 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2895534**

54 Título: **Mezclas madre para la preparación de un material compuesto con propiedades mejoradas de conductividad, procedimientos y materiales compuestos producidos**

30 Prioridad:

01.08.2013 EP 13178973

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

25.08.2016

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**ROUSSEAU, DIMITRI;
LHOST, OLIVIER;
LODEFIER, PHILIPPE y
SCANDINO, EDDI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 580 603 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

Mezclas madre para la preparación de un material compuesto con propiedades mejoradas de conductividad, procedimientos y materiales compuestos producidos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a mezclas madre para la preparación de materiales compuestos que comprenden nanotubos de carbono conductores. La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de dichas mezclas madre. La invención también se refiere a un procedimiento de preparación de materiales compuestos que comprenden nanotubos de carbono usando dichas mezclas madre y a los materiales compuestos producidos.

10 Antecedentes de la invención

A medida que los dispositivos electrónicos se hacen más pequeños y más rápidos, su sensibilidad a las cargas electrostáticas se incrementa y se ha proporcionado encapsulado electrónico para mejorar las propiedades de disipación electrostática. El encapsulado electrónico está diseñado para evitar la acumulación de cargas eléctricas estáticas y la subsiguiente descarga electrostática (DES) que pueden ser responsables de graves daños a componentes electrónicos sensibles y dar lugar a defectos del producto y altos índices de rechazos.

15 Con el fin de garantizar la protección frente a DES, polímeros eléctricamente aislantes de por sí se pueden hacer conductores o disipadores mediante la incorporación de cargas conductoras -tales como negro de humo (NdH)- que permite la disipación eficaz de cargas eléctricas estáticas.

20 Actualmente los plásticos conductores o disipadores están dominados por el NdH, principalmente el NdH porque es relativamente barato en comparación con otras cargas conductoras, tales como la fibra de carbono, los nanotubos de carbono (NTC), la fibra de metal, la fibra de carbono recubierta de metal, y el polvo de metal. El nivel de adición del NdH debe ser suficiente para que las partículas generen un camino conductor a través de los materiales. En consecuencia, se requieren altos niveles de NdH (15-30 %) para cumplir los requisitos, lo que altera propiedades físicas críticas del polímero básico, tales como la resistencia al impacto, el alargamiento y la viscosidad del compuesto.

25 Estas propiedades se deben conservar cuando se usan otras cargas en lugar del NdH como cargas conductoras. Sin embargo, se requiere una concentración mínima para obtener la conductividad deseada. Puesto que otras cargas son más caras que el NdH, sigue habiendo una necesidad de proporcionar composiciones conductoras mejoradas que sean eléctricamente aislantes y sigan siendo atractivas desde el punto de vista económico.

30 Se conocen composiciones conductoras que contienen NTC. La producción de materiales compuestos de polímero-NTC se puede realizar mezclando físicamente el polvo de polímero y los NTC, por ejemplo, mediante técnicas de mezclado por cizallamiento o por molienda. Sin embargo, una desventaja de estos procedimientos es que los NTC no se dispersan bien en el polímero.

Sumario de la invención

35 Por tanto un objeto de la presente invención es proporcionar materiales compuestos que sean eléctricamente conductores o disipadores, con bajo contenido de NTC.

40 De acuerdo con un primer aspecto, la invención proporciona una mezcla madre para su uso en un procedimiento de preparación de un material compuesto de acuerdo con la invención. La mezcla madre comprende una mezcla de un primer polímero amorfo con nanotubos de carbono, con al menos el 5 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total de la mezcla madre como se determina de acuerdo con la norma ISO 11358; y tiene un índice de fluidez de carga alta HLMI1 inferior a 40 g/10 min determinado a 200 °C bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con la norma ISO1133 y en el que el primer polímero amorfo tiene un índice de fluidez MF11 de al menos 10 g/10 min determinado a 200 °C bajo una carga de 5 kg de acuerdo con la norma ISO1133H.

45 En una realización preferida, la invención proporciona una mezcla madre para su uso en un procedimiento de preparación de un material compuesto de acuerdo con la invención. La mezcla madre comprende una mezcla de un primer polímero amorfo con nanotubos de carbono, del 5 % al 15 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total de la mezcla madre como se determina de acuerdo con la norma ISO 11358; y tiene un índice de fluidez de carga alta HLMI1 inferior a 40 g/10 min determinado a 200 °C bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con la norma ISO1133 y en el que el primer polímero amorfo tiene un índice de fluidez MF11 de al menos 10 g/10 min determinado a 200 °C bajo una carga de 5 kg de acuerdo con la norma ISO1133H.

50 En una realización preferida, la mezcla madre tiene una resistividad superficial máxima de 1×10^2 Ohm/cuadrado como se determina de acuerdo con la norma CEI60167.

En una realización preferida, la mezcla madre tiene un índice de fluidez de carga alta HLMI1 inferior a 30 g/10 min, preferentemente inferior a 20 g/10 min determinado a 200 °C bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con la norma

ISO1133.

5 En una realización preferida, la mezcla madre comprende además del 0,01 al 4,0 % en peso de uno o más aditivos en base al peso total de la mezcla madre, el uno o más aditivos que se seleccionan entre ceras, triestearina, estearato de zinc, estearato de calcio, estearato de magnesio, erucil amida, amida del ácido oleico, copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-acetato de vinilo y bromuro de cetil trimetil amonio.

10 En una realización preferida, el primer polímero amorfo se selecciona entre poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estireno, policarbonato, estireno acrilonitrilo, poli(metacrilato de metilo), poli(cloruro de vinilo), polibutadieno, tereftalato de polibutileno, poli(óxido de p-fenileno), polisulfona, polietersulfona, polietilenimina, polifenilsulfona, acrilato de acrilonitril estireno o cualquiera de sus combinaciones; preferentemente, el primer polímero es poliestireno y se selecciona entre poliestireno, poliestireno modificado, o una combinación de poliestireno y poliestireno modificado.

De acuerdo con un segundo aspecto, la invención proporciona un procedimiento de preparación de una mezcla madre, que comprende las etapas de:

- 15 a1. proporcionar nanotubos de carbono;
 a2. proporcionar un primer polímero amorfo, dicho primer polímero amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea Tg_1 ; y un índice de fluidez de al menos 10 g/10 min determinado a 200 °C bajo una carga de 5 kg de acuerdo con la norma ISO1133H, y opcionalmente del 0,01 al 4,0 en peso de uno o más aditivos en base al peso total de la mezcla madre, el uno o más aditivos que se seleccionan entre ceras, triestearina, estearato de zinc, estearato de calcio, estearato de magnesio, erucil amida, amida del ácido oleico, copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-acetato de vinilo y bromuro de cetil trimetil amonio
 20 a3. mezclar dichos nanotubos de carbono y dicho primer polímero amorfo por extrusión a una temperatura del tambor que oscila de Tg_1 a $Tg_1 + 80$ °C, preferentemente $Tg_1 + 5$ °C a $Tg_1 + 50$ °C,

la temperatura de transición vítrea que se determina de acuerdo con la norma ISO 11357-2: 2013.

25 En una realización preferida, la etapa a3) de mezclar juntos dichos nanotubos de carbono y dicho primer polímero amorfo por extrusión se lleva a cabo en una extrusora de doble tornillo en co-rotación a una velocidad del tornillo de al menos 250 rpm, con preferencia de al menos 300 rpm.

El procedimiento es particularmente adecuado para producir una mezcla madre de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

30 De acuerdo con un tercer aspecto, la invención proporciona un procedimiento para preparar un material compuesto que comprende una composición polimérica y nanotubos de carbono, en el que dicha composición polimérica comprende una mezcla de un primer y un segundo polímero amorfo y el material compuesto comprende del 0,05 al 1,95 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total del material compuesto tal como se determina de acuerdo con la norma ISO 11358, y además en el que el material compuesto tiene una resistividad superficial máxima de 1×10^4 Ohm/cuadrado, dicho procedimiento que comprende las etapas de:

- 35 b. proporcionar una mezcla madre que comprende un primer polímero amorfo y al menos el 5 %, y preferentemente del 5 % al 15 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total de la mezcla madre como se determina de acuerdo con la norma ISO 11358, y en la que el primer polímero amorfo tiene un índice de fluidez MFI1 de al menos 10 g/10 min determinado a 200 °C bajo una carga de 5 kg de acuerdo con la norma ISO1133H;
 40 c. proporcionar un segundo polímero amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea Tg_2 ;
 d. mezclar la mezcla madre y el segundo polímero amorfo por extrusión en una extrusora a una temperatura del tambor que oscila de $Tg_2 + 100$ °C a $Tg_2 + 200$ °C,

la temperatura de transición vítrea que se determina de acuerdo con la norma ISO 11357-2: 2013.

La mezcla madre usada preferentemente es una mezcla madre de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

45 En una realización preferida, el procedimiento para preparar un material compuesto incluye antes de la etapa b) de proporcionar una mezcla madre, una etapa de preparación de la mezcla madre de acuerdo con el segundo aspecto de la invención.

50 En una realización preferida, el primer polímero amorfo que tiene un índice de fluidez MFI1 y el segundo polímero amorfo que tiene un índice de fluidez MFI2, el procedimiento comprende además la etapa de selección del primer y segundo polímeros amorfos para que MFI1 tenga un valor de al menos dos veces el valor de MFI2.

En una realización preferida, dicho material compuesto comprende del 0,05 al 0,95 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total del material compuesto tal como se determina de acuerdo con la norma ISO 11358.

En una realización preferida, el primer y/o segundo polímeros amorfos se seleccionan entre poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estireno, policarbonato, estireno acrilonitrilo, poli(metacrilato de metilo), poli(cloruro de vinilo),

polibutadieno, tereftalato de polibutileno, poli(óxido de p-fenileno), polisulfona, polietersulfona, polietilenimina, polifenilsulfona, acrilato de acrilonitril estireno o cualquiera de sus combinaciones.

5 En una realización preferida, al menos uno del primer o segundo polímero amorfo es poliestireno, dicho poliestireno que se selecciona entre poliestireno, poliestireno modificado, o una combinación de poliestireno y poliestireno modificado.

De acuerdo con un cuarto aspecto, la invención engloba un material compuesto de acuerdo con la invención que comprende una composición polimérica y nanotubos de carbono (NTC), en el que dicho material compuesto:

- comprende del 0,05 al 1,95 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total del material compuesto tal como se determina de acuerdo con la norma ISO 11358;
- 10 – comprende una parte de nanotubos de carbono que se encuentra en forma de aglomerado, con la fracción de área de aglomerado que es inferior al 2,5 % como se determina de acuerdo con la norma ASTM D-2663-14, y
- tiene una resistividad superficial máxima de 1×10^4 Ohm/cuadrado, preferentemente como máximo de 9×10^3 Ohm/cuadrado como se determina de acuerdo con la norma CEI 60167.

15 Dicho material compuesto se produce preferentemente por el procedimiento de acuerdo con el tercer aspecto de la invención.

La invención también engloba artículos formados que comprenden el material compuesto de acuerdo con el cuarto aspecto de la invención.

Por lo tanto, la invención proporciona un artículo fabricado de un material compuesto como se define en el cuarto aspecto de la invención. Preferentemente, el artículo es una lámina.

20 Preferentemente, el artículo es una lámina monocapa fabricada del material compuesto de acuerdo con la invención o una lámina multicapa que comprende al menos dos capas coextrudidas de materiales diferentes en la que al menos una de las capas está fabricada de un material compuesto de acuerdo con la invención, preferentemente la lámina multicapa comprende tres capas, en la que al menos una de las capas exteriores está fabricada de un material compuesto de acuerdo con la invención.

25 La invención también engloba el uso del material compuesto de acuerdo con la invención para fabricar un artículo en un procedimiento seleccionado entre moldeo por soplado, moldeo por inyección, moldeo por rotación o moldeo por inyección y soplado.

Breve descripción de los dibujos

- La Figura 1 es una imagen que muestra aglomerados de NTC en el ejemplo de la invención E2.
- 30 – La Figura 2 es una imagen que muestra aglomerados de NTC en el ejemplo comparativo C4.

Descripción detallada de la invención

35 En los siguientes pasajes se definen con más detalle diferentes aspectos de la invención. Cada aspecto así definido se puede combinar con cualquier otro aspecto o aspectos a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica indicada como preferente o ventajosa se puede combinar con cualquier otra característica o características indicadas como preferidas o ventajosas.

Definición de la mezcla madre y del material compuesto

40 Una mezcla madre de acuerdo con la invención comprende una mezcla de un primer polímero amorfo con nanotubos de carbono, con al menos el 5 % y preferentemente del 5 % al 15 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total de la mezcla madre, y tiene un índice de fusión de carga alta HLMI1 inferior a 40 g/10 min, preferentemente inferior a 30 g/10 min, más preferentemente inferior a 20 g/10 min, lo más preferentemente inferior a 18 g/10 min de acuerdo con la norma ISO1133 (21,6 kg - 200 °C).

45 El término "polímero amorfo" indica un polímero que, debido a su constitución, no es capaz de cristalizar, es decir, un polímero que no es un polímero cristizable. La temperatura de transición vítrea es la transición reversible en materiales amorfos de un estado duro y relativamente frágil a un estado fundido o similar al caucho. La temperatura de transición vítrea de un polímero amorfo se puede determinar por el procedimiento de acuerdo con la norma ISO 11357-2: 2013.

50 El HLMI de la mezcla madre se obtiene mediante la selección del primer polímero amorfo con un HLMI1 dado y un contenido adecuado de NTC mezclado con el polímero. Sin estar ligado por ninguna teoría, se cree que el HLMI de la mezcla madre es menor que el HLMI1 del primer polímero amorfo debido a la presencia de los NTC y debido a las condiciones de mezcla en el procedimiento de preparación de la mezcla madre. Para un HLMI1 dado del primer polímero amorfo, el HLMI de la mezcla madre disminuye mientras que el contenido de NTC en la mezcla madre aumenta.

En una realización preferida, la mezcla madre comprende como máximo el 15 %, preferentemente el 13 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total de la mezcla madre y tiene una resistividad superficial máxima de 1×10^2 Ohm/cuadrado; preferentemente, la mezcla madre comprende como máximo el 11 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total de la mezcla madre y tiene una resistividad superficial máxima de 1×10^2 Ohm/cuadrado.

El índice de fluidez MFI1 del primer polímero amorfo es de al menos 10 g/10 min medido a 200 °C bajo una carga de 5 kg de acuerdo con la norma ISO1133 H, preferentemente de al menos 15 g/10 min, preferentemente de al menos 18 g/10 min, preferentemente de al menos 20 g/10 min, más preferentemente de al menos 25 g/10 min. En una realización, el MFI1 es como máximo de 300 g/10 min, preferentemente como máximo de 100 g/10 min, más preferentemente de 60 g/10 min, lo más preferentemente de 40 g/10 min.

Cabe señalar, que si es necesario, con el fin de determinar su MFI, el primer polímero amorfo se puede extraer de la mezcla madre usando el procedimiento siguiente:

- 1) Pesarse una cantidad de muestra, teniendo en cuenta todos los aditivos, para obtener finalmente la cantidad necesaria de los diversos análisis solicitados sobre PS puro (para determinar el MFI, pesar aproximadamente 7 g).
- 2) Disolver la muestra en un volumen de tetrahidrofurano (THF) (con exceso de hidroxitolueno butilado (BHT)) que corresponde a una solución de ± 1 % (se usa una botella blanca de volumen suficiente para contener el THF).
- 3) Encender la mesa de agitación usada a GPC_BT (± 50 rpm) durante al menos una noche.
- 4) Usar equipos de filtración al vacío de THF.
- 5) A continuación, filtrar sobre vidrio fritado cubierto con un filtro de politetrafluoroetileno (PTFE) plano de 0,22 μm .
- 6) Tan pronto como uno se da cuenta de que la filtración casi se ha completado, cambiar el filtro de PTFE.
- 7) Cuando la filtración se ha completado, enjuagar 3x la botella que contiene gránulos disueltos.
- 8) Añadir una pizca de Aox (1076), correspondiente a unos pocos cientos de ppm, a la solución filtrada.
- 9) Evaporar en un baño de agua (95 °C) en una cápsula grande de aluminio.
- 10) Una vez que la evaporación se ha completado, poner la cápsula en un horno al vacío a 80 °C durante una noche o hasta un residuo completamente seco.
- 11) Por último, dejar enfriar en un desecador y determinar el MFI de PS puro recuperado.

Tal como se usa en este documento, el término "mezcla madre" se refiere a concentrados de material activo (tales como los nanotubos de carbono (NTC)) en un polímero, que están destinados a su incorporación posterior a otro polímero (compatible o no compatible con el polímero ya contenido en estas mezclas madre). El uso de mezclas madre hace que los procedimientos sean más fácilmente adaptables a escala industrial, en comparación con la incorporación directa de polvo de NTC.

La mezcla madre comprende al menos el 5 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total de la mezcla madre. Preferentemente, la mezcla madre comprende al menos el 8 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total de la mezcla madre. Preferentemente, la mezcla madre comprende al menos el 10 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total de la mezcla madre.

Preferentemente, la mezcla madre comprende como máximo el 15 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total de la mezcla madre. Preferentemente, la mezcla madre comprende como máximo el 13 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total de la mezcla madre.

La mezcla madre de acuerdo con la invención se usa para producir un material compuesto. El material compuesto de acuerdo con la invención comprende una composición polimérica y nanotubos de carbono (NTC), en la que dicha composición polimérica comprende una mezcla de un primer y un segundo polímero amorfo, dicho material compuesto que comprende del 0,05 al 1,95 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total del material compuesto, y además en el que dicho material compuesto tiene una resistividad superficial máxima de 1×10^4 Ohm/cuadrado.

Se entiende que el primer polímero amorfo de la mezcla madre también es el primer polímero amorfo del material compuesto. El otro polímero en el que se incorpora posteriormente la mezcla madre es el segundo polímero amorfo. Así, el procedimiento de preparación de dicha mezcla madre y el procedimiento de preparación del material compuesto incluye las definiciones del primer y segundo polímeros amorfos dadas en la descripción del material compuesto y viceversa.

Los polímeros amorfos considerados por la invención para el primer y segundo polímeros amorfos se seleccionan entre poliestireno (PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC), estireno acrilonitrilo (SAN), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polibutadieno (PBU), tereftalato de polibutileno (PBT), poli(óxido de p-fenileno) (PPO), polisulfona (PSU), polietersulfona (PES), polietilenimina (PEI), polifenilsulfona (PPSU), acrilato de acrilonitril estireno (ASA) o cualquiera de sus combinaciones.

En una realización preferida, el primer polímero amorfo es poliestireno, poliestireno modificado o una mezcla de poliestireno y poliestireno modificado, con preferencia el primer polímero amorfo es poliestireno, por ejemplo, poliestireno de uso general (GPPS).

5 En una realización, el primer y el segundo polímero amorfo difieren entre sí por el tipo de polímero. Por ejemplo, un polímero amorfo es poliestireno y el otro es acrilonitrilo-butadieno-estireno o estireno acrilonitrilo. En otro ejemplo, un polímero amorfo es estireno acrilonitrilo y el otro es una mezcla de poliestireno y polibutadieno.

En una realización, el primer y el segundo polímero amorfo se diferencian entre sí por el peso molecular.

En una realización, el primer y el segundo polímero amorfo difieren entre sí por su índice de fluidez (MFI), el MFI que se determina de acuerdo con la norma ISO 1133.

10 En una realización preferida, el primer y el segundo polímero amorfo son del mismo tipo de polímero y difieren entre sí por el peso molecular. En una realización preferida de la invención, tanto el primer como el segundo polímero amorfo se seleccionan para que sean poliestireno, uno del primer o segundo poliestireno tiene un peso molecular que oscila de 80.000 a 120.000 g/mol, mientras que el otro tiene un peso molecular que oscila de 160.000 a 240.000 g/mol. La composición polimérica de material compuesto presenta bimodalidad. Con preferencia el primer polímero amorfo tiene el peso molecular más bajo.

Los ejemplos no limitantes de poliestirenos adecuados que se pueden usar en la composición comprenden poliestireno (por ejemplo poliestireno de uso general –GPPS), poliestireno modificado (por ejemplo, poliestireno de alto impacto –HIPS), o una combinación de poliestireno y poliestireno modificado. La combinación de poliestireno y poliestireno modificado ha de entenderse como cualquier mezcla de poliestireno y poliestireno modificado.

20 Con preferencia, al menos uno del primer o segundo polímero amorfo se selecciona entre poliestireno, poliestireno modificado, o una combinación de poliestireno y poliestireno modificado. En una realización, tanto el primer como el segundo polímero amorfo se seleccionan entre poliestireno, poliestireno modificado, o una combinación de poliestireno y poliestireno modificado. Preferentemente, en dicha realización, el primer y segundo polímeros amorfos difieren por sus respectivos pesos moleculares y/o por sus respectivos índices de fluidez.

25 En el poliestireno modificado, parte del estireno se puede sustituir por monómeros insaturados copolimerizables con estireno, por ejemplo alfa-metilestireno o (met)acrilatos. Otros ejemplos que se pueden mencionar son cloropoliestireno, poli-alfa-metilestireno, copolímeros de estireno-cloroestireno, copolímeros de estireno-propileno, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de estireno-isopreno, copolímeros de estireno-cloruro de vinilo, copolímeros de estireno-acetato de vinilo, copolímeros de estireno-acrilato de alquilo (acrilato de metilo, etilo, butilo, octilo, fenilo), copolímeros de estireno-metacrilato de alquilo (metacrilato de metilo, etilo, butilo, fenilo), copolímeros de estireno-cloroacrilato de metilo y copolímeros de estireno-acrilonitrilo-acrilato de alquilo.

Los poliestirenos para su uso en la presente invención pueden ser co- u homopolímeros de estireno, alfa-metil-estireno y para-metil-estireno. Preferentemente, el poliestireno es homopoliestireno.

35 Los poliestirenos se pueden preparar por una serie de procedimientos. Este procedimiento es muy conocido para los expertos en la materia. Un ejemplo de procedimiento para producir poliestireno se da en el documento EP2401311. Un ejemplo de un procedimiento para producir poliestireno de alto impacto (HIPS) se da en el documento US2012/0289656.

El poliestireno modificado para su uso en la composición se puede modificar con caucho.

40 El caucho se puede preparar mediante una serie de procedimientos, preferentemente por polimerización en emulsión o solución. Estos procedimientos son muy conocidos para los expertos en la materia.

Si está presente, preferentemente el caucho está presente en una cantidad de aproximadamente el 3 al 15 % en peso con respecto al peso total del poliestireno modificado. El polibutadieno es un caucho especialmente útil.

Preferentemente, el poliestireno modificado es poliestireno modificado con caucho.

45 En una realización, el poliestireno modificado con caucho es un poliestireno de alto impacto (HIPS). El procedimiento para la fabricación de HIPS es muy conocido para los expertos en la materia. Por ejemplo, el procedimiento puede comprender la polimerización del monómero de estireno en presencia de caucho disuelto. La polimerización de estireno, y opcionalmente un comonómero, se puede iniciar por calentamiento y/o por un iniciador, a modo de ejemplo un iniciador de radicales. El caucho se puede "disolver" en el monómero de estireno. Los tipos de caucho habituales usados en la fabricación de HIPS incluyen polibutadieno (PBU), caucho de estireno-butadieno (SBR), y caucho de estireno-butadieno-estireno (SBS). El poliestireno se puede formar inicialmente a partir de monómero de estireno dentro de la solución homogénea de caucho en estireno. En HIPS, una parte del estireno se puede sustituir por monómeros insaturados copolimerizables con estireno tales como otros monómeros monovinil aromáticos, ésteres de alquilo de ácido acrílico o metacrílico y acrilonitrilo. Ejemplos no limitantes de procedimientos adecuados para la preparación de HIPS se describen en el documento US2010/240832, incorporado en la presente invención

por referencia.

Ventajosamente, el poliestireno modificado es un HIPS o una mezcla de poliestireno y HIPS.

En una realización, el material compuesto comprende el producto de mezcla en estado fundido de dicho primer y segundo polímeros amorfos y dichos nanotubos de carbono.

5 Tal como se usa en este documento, el término "mezcla en estado fundido" implica el uso de fuerza de corte, fuerza de extensión, fuerza de compresión, energía ultrasónica, energía electromagnética, energía térmica o combinaciones que comprenden al menos una de las fuerzas o formas de energía anteriores y se lleva a cabo en un equipo de procesamiento en el que las fuerzas mencionadas son ejercidas por un solo tornillo, varios tornillos, tornillos engranados en co-rotación o contra rotación, tornillos no engranados en co-rotación o contra rotación, 10 tornillos de émbolo, tornillos con alfileres, tambores con alfileres, rodillos, pisones, rotores helicoidales, o combinaciones que comprenden al menos uno de los anteriores. La mezcla en estado fundido se puede llevar a cabo en máquinas tales como extrusoras de tornillos simples o múltiples, amasadora Buss, mezcladores de Eirich, Henschel, helicones, mezclador Ross, Banbury, molinos de rodillos, máquinas de moldeo, tales como máquinas de moldeo por inyección, máquinas de conformación al vacío, máquinas de moldeo por soplado, o similares, o 15 combinaciones que comprenden al menos una de las máquinas anteriores. En general, durante la mezcla en estado fundido o en solución de la composición es deseable impartir una energía específica de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 kilovatios-hora/kilogramo (kWh/kg) de la composición. En una realización preferida, la mezcla en estado fundido se realiza en una extrusora de doble tornillo, tal como una extrusora de doble tornillo en co-rotación Brabender y/o una extrusora Leistritz.

20 En una realización, el material compuesto comprende como máximo el 1,75 % en peso, por ejemplo como máximo el 1,50 % en peso, por ejemplo como máximo el 1,25 % en peso, por ejemplo como máximo el 1,00 % en peso, por ejemplo como máximo el 0,95 %, por ejemplo como máximo el 0,90 % en peso de nanotubos de carbono, en base al peso total del material compuesto.

25 En otra realización, el material compuesto de acuerdo con la invención comprende al menos el 0,05 %, preferentemente el 0,10 % en peso de nanotubos de carbono, con respecto al peso total del material compuesto. Por ejemplo, el material compuesto de la presente invención puede comprender al menos el 0,30 % en peso de nanotubos de carbono, por ejemplo al menos el 0,40 % en peso, por ejemplo al menos el 0,45 % en peso de nanotubos de carbono, con respecto al peso total de la composición, preferentemente al menos el 0,50 % en peso, preferentemente al menos el 0,55 % en peso, más preferentemente al menos el 0,60 % en peso, más 30 preferentemente al menos el 0,65 % en peso, lo más preferentemente al menos el 0,70 % en peso, con respecto al peso total del material compuesto.

En una realización preferida, el material compuesto comprende del 0,05 al 0,95 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total del material compuesto, preferentemente del 0,30 al 0,95 % en peso.

35 Los nanotubos de carbono adecuados usados en la presente invención generalmente se pueden caracterizar por tener un tamaño de 1 nm a 500 nm, esta definición de tamaño puede estar limitada a solo dos dimensiones, es decir, la tercera dimensión puede estar fuera de estos límites.

40 Los nanotubos de carbono adecuados, también referidos como "nanotubos" en el presente documento, pueden ser de forma cilíndrica y estar estructuralmente relacionados con los fullerenos, un ejemplo de los cuales es el fullereno Buckminster (C_{60}). Los nanotubos de carbono adecuados pueden ser abiertos o estar protegidos en sus extremos. La protección terminal puede ser, por ejemplo, un hemisferio de fullereno de tipo Buckminster. Los nanotubos de carbono adecuados usados en la presente invención pueden comprender más del 90 %, más preferentemente más del 95 %, incluso más preferentemente más del 99 % y lo más preferentemente más del 99,9 % de su peso total en carbono. Sin embargo, también pueden estar presentes cantidades menores de otros átomos.

45 Los nanotubos de carbono adecuados a usar en la presente invención se pueden preparar por cualquier procedimiento conocido en la técnica. Se pueden preparar por descomposición catalítica de hidrocarburos, una técnica que se denomina deposición catalítica de vapor de carbono (DCVC). Otros procedimientos para la preparación de nanotubos de carbono incluyen el procedimiento de arco de descarga, la descomposición de hidrocarburos en estado de plasma o la pirólisis de poliolefinas seleccionadas en condiciones oxidantes seleccionadas. Los hidrocarburos de partida pueden ser acetileno, etileno, butano, propano, etano, metano o 50 cualquier otro compuesto gaseoso o volátil que contiene carbono. El catalizador, si está presente, se usa, en estado puro o en forma soportada. La presencia de un soporte mejora en gran medida la selectividad de los catalizadores pero contamina los nanotubos de carbono con partículas de soporte, además del hollín y el carbono amorfo preparado durante la pirólisis. La purificación puede eliminar estos subproductos e impurezas. Esto se puede llevar a cabo de acuerdo con las dos etapas siguientes:

- 55
- 1) la disolución de las partículas de soporte, por lo general que se lleva a cabo con un agente apropiado que depende de la naturaleza del soporte y
 - 2) la eliminación del componente de carbono pirolítico, por lo general basado en cualquiera de los dos

procedimientos de oxidación o de reducción.

Los nanotubos de carbono pueden existir como nanotubos de pared única (SWNT) y nanotubos de pared múltiple (MWNT), es decir, nanotubos de carbono que tienen una sola pared y nanotubos que tienen más de una pared, respectivamente. En los nanotubos de carbono de pared única una lámina de átomos de un solo átomo de espesor se enrolla sin problemas, por ejemplo, una lámina de grafito de un átomo de espesor (también llamado grafeno), para formar un cilindro. Los nanotubos de carbono de pared múltiple se componen de una serie de dichos cilindros dispuestos concéntricamente. La disposición en un nanotubo de carbono de pared múltiple se puede describir por el denominado modelo de muñecas rusas, en el que una muñeca más grande se abre para revelar una muñeca más pequeña.

- 5
- 10 En una realización, los nanotubos de carbono son nanotubos de carbono de pared múltiple, más preferentemente nanotubos de carbono de pared múltiple que tienen en promedio de 5 a 15 paredes.

Los nanotubos de carbono, independientemente de si son de una sola pared o de pared múltiple, se pueden caracterizar por su diámetro exterior o por su longitud o por ambos.

- 15 Los nanotubos de carbono de pared única se caracterizan preferentemente por un diámetro exterior de al menos 0,5 nm, más preferentemente de al menos 1 nm, y lo más preferentemente de al menos 2 nm. Preferentemente su diámetro exterior es como máximo de 50 nm, más preferentemente como máximo de 30 nm y lo más preferentemente como máximo de 10 nm. Preferentemente, la longitud de los nanotubos de pared única es de al menos 0,1 μm , más preferentemente de al menos 1 μm , aún más preferentemente de al menos 10 μm . Preferentemente, su longitud es como máximo de 50 mm, más preferentemente como máximo de 25 mm.

- 20 Los nanotubos de carbono de pared múltiple se caracterizan preferentemente por un diámetro exterior de al menos 1 nm, más preferentemente de al menos 2 nm, 4 nm, 6 nm o 8 nm, y lo más preferentemente de al menos 10 nm. El diámetro externo preferido es como máximo de 100 nm, más preferentemente como máximo de 80 nm, 60 nm o 40 nm, y lo más preferentemente como máximo de 20 nm. Lo más preferentemente, el diámetro exterior está en el intervalo de 10 nm a 20 nm. La longitud preferida de los nanotubos de pared múltiple es de al menos 50 nm, más preferentemente de al menos 75 nm, y lo más preferentemente de al menos 100 nm. Su longitud preferida es como máximo de 20 mm, más preferentemente como máximo de 10 mm, 500 μm , 250 μm , 100 μm , 75 μm , 50 μm , 40 μm , 30 μm o 20 μm , y lo más preferentemente como máximo de 10 μm . La longitud más preferida está en el intervalo de 100 nm a 10 μm . En una realización, los nanotubos de carbono de pared múltiple tienen un diámetro exterior medio en el intervalo de 10 nm a 20 nm o una longitud promedio en el intervalo de 100 nm a 10 μm o ambos.

- 30 Los nanotubos de carbono preferidos son nanotubos de carbono que tienen un área específica de 200 a 400 m^2/g (medida por el procedimiento de Brunauer-Emmett-Teller (BET)).

Los nanotubos de carbono preferidos son nanotubos de carbono que tienen un número promedio de 5-15 paredes.

- 35 Los ejemplos no limitantes de nanotubos de carbono de pared múltiple disponibles en el mercado son Graphistrength™ 100, disponible en Arkema, Nanocyl™ NC 7000 disponible en Nanocyl, FloTube™ 9000 disponible en CNano Technology, Baytubes® C 150 B disponible en Bayer Material Science.

- 40 En una realización de la invención, el material compuesto comprende uno o más aditivos seleccionados del grupo que comprende un antioxidante, un antiácido, un absorbente de UV, un agente antiestático, un agente estabilizante frente a la luz, un captador de ácido, un lubricante, un agente nucleante/clarificante, un colorante o un peróxido. Una revisión general de aditivos adecuados se puede encontrar en Plastics Additives Handbook, ed. H. Zweifel, 5ª edición, 2001, Hanser Publishers, que se incorpora en su totalidad en el presente documento por referencia.

- 45 La invención también engloba el material compuesto como se describe en el presente documento en el que el material compuesto comprende del 0 % al 10 % en peso de al menos un aditivo tal como un antioxidante, en base al peso total del material compuesto. En una realización preferida, dicho material compuesto comprende menos del 5 % en peso de aditivo, en base al peso total del material compuesto, por ejemplo del 0,1 al 3 % en peso de aditivo, en base al peso total del material compuesto.

- 50 En una realización, el material compuesto comprende un antioxidante. Los antioxidantes adecuados incluyen, por ejemplo, antioxidantes fenólicos tales como propionato de tetraquis [3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenilo)] (en lo sucesivo denominado Irganox 1010), tris (2,4-di-terc-butilfenil) fosfito (en lo sucesivo denominado Irgafos 168), 3DL-alfa-tocoferol, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, éster estearílico del ácido dibutilhidroxifenilpropiónico, ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocínámico, 2,2'-metilénbis (6-terc-butil-4-metil-fenol), propionato de hexametilén bis [3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo)], bencenopropanamida, N,N'-bis-1,6-hexanodiol [3,5-bis (1,1-dimetiletil)-4-hidroxi] (antioxidante 1098), 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil fosfonato de dietilo, bis [monoetil (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil) fosfonato] de calcio, bis (3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil) propionato de trietilenglicol (Antioxidante 245), 6,6'-di-terc-butil-4,4'-butilidendi-m-cresol, 3,9-bis(2-(3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi-1,1-dimetiletil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil) benceno, 1,1,3-tris (2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil) butano, (2,4,6-trioxo-1,3,5-triazina-1,3,5(2H,4H,6H)-tril)trietileno, propionato de tris [3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo)], isocianurato de tris (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil), isocianurato de tris (4-terc-butil-3-

hidroxi-2,6-dimetil-bencilo), butirato de etilen bis [3,3-bis (3-terc-butil-4-hidroxifenilo)], y 2,6-bis [[3-(1,1-dimetiletil)-2-hidroxi-5-metilfenil] octahidro-4,7-metano-1H-indenil]-4-metil-fenol. Los antioxidantes adecuados también incluyen, por ejemplo, antioxidantes fenólicos con doble funcionalidad como 4,4'-tio-bis (6-terc-butil-m-metil fenol) (antioxidante 300), 2,2'-sulfanodilbis (6-terc-butil-4-metilfenol) (antioxidante 2246-S), 2-metil-4,6-bis (octilsulfanilmetil) fenol, propionato de tiodietilen bis [3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo)], 2,6-di-terc-butil-4-(4,6-bis (octiltio)-1,3,5-triazin-2-ilamino) fenol, N-(4-hidroxifenil) estearamida, butilmalonato de bis (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) [[3,5-bis (1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil] metilo], 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-terc-butilfenilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzoato de hexadecilo, acrilato de 2-(1,1-dimetiletil)-6-[[3-(1,1-dimetiletil)-2-hidroxi-5-metilfenil] metil]-4-metilfenilo, y n.º Cas 128961-68-2 (Sumilizer GS). Los antioxidantes adecuados también incluyen, por ejemplo, antioxidantes amínicos, tales como N-fenil-2-naftilamina, poli(1,2-dihidro-2,2,4-trimetil-quinolina), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-fenil-1-naftilamina, n.º Cas 68411-46-1 (antioxidante 5057), y 4,4-bis (alfa, alfa-dimetilbencil) difenilamina (antioxidante KY 405). Preferentemente, el antioxidante se selecciona entre propionato de tetraquis [3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenilo)] (en lo sucesivo denominado Irganox 1010), tris (2,4-di-ter-butilfenil) fosfito (en lo sucesivo denominado Irgafos 168), o una de sus mezclas.

El material compuesto además puede comprender un copolímero de estireno, preferentemente en el que el copolímero de estireno se selecciona entre copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS) o un copolímero de bloque de estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS).

Preferentemente, el copolímero de estireno es un copolímero de bloque de estireno. Los copolímeros de bloques estirénicos adecuados incluyen al menos dos bloques de monoalqueniil-areno, preferentemente dos bloques de poliestireno, separados por un bloque de un dieno conjugado saturado, tal como un bloque de polibutadieno saturado. Copolímeros de bloques insaturados adecuados incluyen, pero no se limitan a, los representados por las siguientes fórmulas: $A-B-R(-B-A)_n$ o $A_x-(BA)_y-BA$ en la que cada A es un bloque de polímero que comprende un monómero aromático de vinilo, tal como estireno, y cada B es un bloque de polímero que comprende un dieno conjugado, tal como isopreno o butadieno y opcionalmente un monómero aromático de vinilo, tal como estireno; R es el resto de un agente de acoplamiento multifuncional (si R está presente, el copolímero de bloque puede ser un copolímero de bloque en estrella o ramificado); n es un número entero de 1 a 5; x es cero o 1; e y es un número real de cero a 4.

El material compuesto de acuerdo con la invención puede haber mejorado la conductividad conductora disipadora. La resistividad objetivo puede depender de la aplicación particular (ANSI-DES F 541-2008).

Preferentemente, el material compuesto tiene una resistividad superficial máxima de 5×10^3 Ohm/cuadrado, con preferencia como máximo el 4×10^3 Ohm/cuadrado. La resistividad se puede medir usando el procedimiento descrito en la norma ASTM-D257, o como se describe en el presente documento a continuación en la sección de ejemplos.

El material compuesto comprende una parte de nanotubos de carbono que están en forma de aglomerados, con la fracción de área de aglomerado que es inferior al 2,5 % como se determina de acuerdo con la norma ASTM D-2663-14, preferentemente inferior al 2 %, más preferentemente inferior al 1,5 % y lo más preferentemente inferior al 1 %.

El material compuesto puede ser adecuado para aplicaciones típicas de moldeo por inyección, extrusión y soplado y estiramiento, pero también para termoformación, formación de espuma y moldeo por rotación. Los artículos fabricados de acuerdo con estos procedimientos pueden ser mono- o multicapa, en la que al menos una de las capas comprende el material compuesto de la invención.

Los artículos fabricados de material compuesto se pueden usar habitualmente en la manipulación de materiales y dispositivos electrónicos tales como película de encapsulado, láminas y objetos termoformados a partir de los mismos, soportes de chips, componentes de ordenadores, impresoras y fotocopiadoras en los que la disipación electrostática o el blindaje electromagnético son requisitos importantes. Preferentemente, el artículo formado comprende el encapsulado. Preferentemente, el artículo formado comprende el encapsulado electrónico.

La invención proporciona nuevas composiciones conductoras-disipadoras y materiales a partir de las mismas que comprenden bajas cantidades de NTC, por debajo del 1,9 % en peso, preferentemente por debajo del 1,5 % en peso, más preferentemente por debajo del 1,0 % en peso, lo más preferentemente por debajo del 0,9 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total del material compuesto.

Dichos materiales compuestos son económicamente viables en comparación con los compuestos conductores-disipadores habituales cargados de negro de humo.

Definición de los procedimientos para la preparación de una mezcla madre y un material compuesto

La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de una mezcla madre de acuerdo con la definición anterior.

El procedimiento de la invención para la preparación de una mezcla madre comprende las etapas de:

a1. proporcionar nanotubos de carbono;

- 5 a2. proporcionar un primer polímero amorfo, dicho primer polímero amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea Tg_1 ; y un índice de fluidez MF11 de al menos 10 g/10 min determinado a 200 °C bajo una carga de 5 kg de acuerdo con la norma ISO1133, y opcionalmente del 0,01 al 4,0 en peso de uno o más aditivos en base al peso total de la mezcla madre, el uno o más aditivos que se seleccionan entre ceras, triestearina, estearato de zinc, estearato de calcio, estearato de magnesio, erucil amida, amida del ácido oleico, copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-acetato de vinilo y bromuro de cetil trimetil amonio;
- 10 a3. mezclar dichos nanotubos de carbono y dicho primer polímero amorfo por extrusión en una extrusora a una temperatura del tambor que oscila de Tg_1 a $Tg_1 + 80$ °C
- En una realización, la etapa a3) de mezclar juntos dichos nanotubos de carbono y dicho primer polímero amorfo por extrusión se lleva a cabo en una extrusora de doble tornillo en co-rotación a una velocidad del tornillo de al menos 250 rpm, con preferencia de al menos 300 rpm.
- En una realización, la extrusión se realiza en una extrusora a una temperatura del tambor de al menos $Tg_1 + 5$ °C, más preferentemente de al menos $Tg_1 + 10$ °C. En otra realización, la extrusión se realiza en una extrusora a una temperatura del tambor como máximo de $Tg_1 + 60$ °C, más preferentemente como máximo de $Tg_1 + 50$ °C.
- 15 Por lo tanto la mezcla madre de acuerdo con la invención se procesa a baja temperatura y con una alta velocidad del tornillo.
- Para formar una mezcla madre, los NTC y polvos de polímeros se pueden mezclar en un mezclador que está integrado en el equipo de procesamiento, o situado aguas arriba de este último.
- 20 Esta mezcla de polvos, mezclas y mezcla madre se realiza en el equipo de mezcla de tipo Brabender, un mezclador de palas en Z o de extrusor.
- La presente invención también engloba un procedimiento para la preparación de la mezcla madre de acuerdo con la definición dada anteriormente.
- El procedimiento de la invención para la preparación de un material compuesto de acuerdo con la invención comprende las etapas de:
- 25 b. proporcionar una mezcla madre que comprende un primer polímero amorfo y al menos el 5 %, y preferentemente del 5 % al 15 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total de la mezcla madre, y en el que el primer polímero amorfo tiene un índice de fluidez MF11 de al menos 10 g/10 min;
- c. proporcionar un segundo polímero amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea Tg_2 ;
- 30 d. mezclar la mezcla madre y el segundo polímero amorfo por extrusión en una extrusora a una temperatura del tambor que oscila de $Tg_2 + 100$ °C a $Tg_2 + 200$ °C.
- En una realización preferida, la mezcla madre que se usa en dicho procedimiento es una mezcla madre de acuerdo con la definición dada anteriormente.
- En una realización, la extrusión se realiza en una extrusora a una temperatura del tambor de al menos $Tg_2 + 110$ °C, más preferentemente de al menos $Tg_2 + 120$ °C. En otra realización, la extrusión se realiza en una extrusora a una temperatura del tambor como máximo de $Tg_2 + 180$ °C, más preferentemente como máximo de $Tg_2 + 170$ °C.
- 35 En una realización preferida, el segundo polímero amorfo es poliestireno modificado, con preferencia el segundo polímero amorfo es HIPS.
- En una realización, el procedimiento para preparar un material compuesto de acuerdo con la invención incluye antes de la etapa b) de proporcionar una mezcla madre, una etapa de preparación de una mezcla madre como se define anteriormente.
- 40 En una realización preferida, el primer polímero amorfo que tiene un índice de fluidez MF11 y el segundo polímero amorfo que tiene un índice de fluidez MF12, el procedimiento para la preparación de un material compuesto de acuerdo con la invención comprende además la etapa de seleccionar el primer y segundo polímeros amorfos por lo que el MF11 tiene un valor de al menos dos veces el valor de MF12. Con preferencia, MF11 tiene un valor de al menos tres veces el valor de MF12. Preferentemente, el índice de fluidez MF12 es como máximo de 5 g/10 min, más preferentemente como máximo de 4 g/10 min.
- 45 Usando el primer polímero amorfo más fluido que el segundo se facilita la dilución de la mezcla madre que comprende dicho primer polímero amorfo en el segundo polímero amorfo. Por otra parte, en cuanto a la dispersión de los aglomerados de NTC primarios, la primera etapa es el procedimiento de infiltración de cadenas de polímero de matriz en los poros del aglomerado; la infiltración es más rápida con resinas fluidas. El uso de un segundo polímero amorfo de alta viscosidad facilita que la mezcla madre se distribuya en dicho segundo polímero amorfo cuando se prepara el material compuesto. De hecho, una mezcla madre altamente viscosa es difícil de dispersar homogéneamente dentro de las resinas de baja viscosidad.
- 50

De acuerdo con la invención, el primer polímero amorfo se procesa a una baja temperatura de extrusión durante la preparación de la mezcla madre de manera que la viscosidad de dicho primer polímero amorfo es alta y se aplica una alta tensión de cizallamiento a los aglomerados de NTC primarios que reducen su tamaño, aumentando la dispersabilidad de los NTC.

5 De acuerdo con la invención, la mezcla madre se mezcla con el segundo polímero amorfo a alta temperatura de modo que la viscosidad del primer polímero amorfo es más baja y la movilidad de los NTC es entonces más alta a fin de favorecer la nanoaglomeración de los NTC que da lugar a la formación de percolación eléctrica de los NTC. La percolación se facilita si la movilidad de los NTC está menos restringida.

10 Preferentemente, el segundo polímero amorfo se caracteriza por un índice de fluidez de carga alta HLMI2 superior a 30 g/10 min de acuerdo con la norma ISO1133 (21,6 kg - 200 °C), preferentemente superior a 40 g/10 min, preferentemente superior a 50 g/10 min.

La presente invención se puede ilustrar adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, aunque se entenderá que estos ejemplos se incluyen meramente para fines de ilustración y no pretenden limitar el alcance de la invención a menos que se indique específicamente lo contrario.

15 Ejemplos

Se prepararon mezclas de acuerdo con realizaciones de la invención usando un procedimiento de dos etapas. Las mezclas de la invención comprenden poliestireno, poliestireno de alto impacto y nanotubos de carbono.

Procedimientos

20 **El contenido de los nanotubos de carbono** en % en peso en las mezclas (% de NTC) se puede determinar mediante análisis termogravimétrico (ATG) de acuerdo con la norma ISO 11358 y ASTM E1131, usando un aparato Mettler Toledo STAR TGA/DSC 1. Antes de la determinación del contenido de nanotubos de carbono en % en peso en las mezclas (% de NTC), se determinó el contenido de carbono de los nanotubos de carbono en % en peso (% de C-NTC): se pusieron de 2 a 3 miligramos de nanotubos de carbono en un ATG. El material se calienta a una velocidad de 20 °C/min desde 30 °C a 600 °C en nitrógeno (100 ml/min). A 600 °C, el gas se cambió por aire (100 ml/min), y se oxida el carbono, dando el contenido de carbono de los nanotubos de carbono en % en peso (% de C-NTC). El valor de % de C-NTC era el promedio de 3 mediciones. Para el contenido de los nanotubos de carbono en % en peso en las mezclas (% de NTC), se pusieron de 10 a 20 miligramos de muestra en un ATG. El material se calienta a una velocidad de 20 °C/min desde 30 °C a 600 °C en nitrógeno (100 ml/min). A 600 °C, el gas se cambió por aire (100 ml/min), y se oxida el carbono, dando al contenido de carbono de los nanotubos de carbono en la muestra (% de C-muestra). El valor de % de C-muestra era el promedio de 3 mediciones. A continuación se determinó el contenido de los nanotubos de carbono en % en peso en la muestra (% de NTC) dividiendo el contenido de carbono de los nanotubos de carbono en % en peso en las muestras (% de C-muestra) por el contenido de carbono de los nanotubos de carbono en % en peso (% de C-NTC) y multiplicando por 100.

$$\% \text{ de NTC} = \% \text{ de C-muestra} / \% \text{ de C-NTC} * 100$$

35 **La resistividad superficial (RS)** de la mezcla se midió usando un aparato SourceMeter® 2410. Las condiciones que se usaron fueron similares a las descritas en los procedimientos de ensayo CEI 60167 y NF C26-215. La resistividad superficial (RS) se midió sobre una placa moldeada por compresión de 2 mm de espesor a 200 °C durante 12 minutos. La medición de la resistencia se realizó usando un sistema de electrodos compuesto de dos líneas de pintura conductora usando tinta de plata y una máscara adhesiva que presenta 2 ranuras paralelas de 25 mm de largo, 1 mm de ancho y 2 mm de separación. Las muestras se acondicionaron a 23 °C/50 % de humedad relativa durante un mínimo de 4 horas antes de realizar la prueba. La medida de la resistencia en ohmios estaba referenciada a una zona de medición cuadrada y se expresa en ohmios/cuadrado usando la siguiente ecuación: $RS = (R \times L)/d$, en la que: RS es la resistencia promedio referenciada a una zona de medición cuadrada, convencionalmente denominada resistividad superficial (expresada en ohmios/cuadrado), R es el promedio de las mediciones de resistencia (ohmios), L es la longitud de la línea de pintura (cm), d es la distancia entre los electrodos (cm). L = 2,5 cm y d = 0,2 cm y $RS = R \times 12,5$. El valor de resistividad superficial (RS) fue el promedio de 3 mediciones.

50 El índice de fluidez (MFI) es el peso de polímero fundido que fluye fuera de una boquilla estándar (2,095 x 8 mm) a una temperatura dada y con un peso normal aplicado al pistón, que empuja la muestra. El MFI se determinó bajo una carga de 5 kg a una temperatura de 200 °C de acuerdo con la norma ISO 1133 H.

Se determinó el índice de fluidez de alta carga (HLMI) bajo una carga de 21,6 kg a una temperatura de 200 °C de acuerdo con la norma ISO 1133.

La densidad de los polímeros se determina de acuerdo con la norma ISO 1183.

El peso molecular de los polímeros se midió por cromatografía de exclusión molecular (GPC).

La temperatura de transición vítrea se puede determinar por el procedimiento de acuerdo con la norma ISO 11357-2: 2013.

La fracción de área de aglomerado (U%) se determina de acuerdo con la norma ASTM D-2663-14.

Ejemplo 1: Preparación de la Mezcla madre

5 Ejemplos de la invención de la mezcla madre M1 a M4

Los nanotubos de carbono usados son nanotubos de carbono de pared múltiple Nanocyl™ NC 7000, disponibles en el mercado en Nanocyl. Estos nanotubos tienen un área específica de 250 a 300 m²/g (medida por el procedimiento BET), una pureza de carbono de aproximadamente el 90 % en peso (medido por análisis termogravimétrico), un diámetro promedio de 9,5 nm y una longitud media de 1,5 μm (medida por microscopía electrónica de transmisión).

10 El primer polímero amorfo usado es poliestireno con un índice de fluidez de 30 g/10 min, medido de acuerdo con la norma ISO 1133 H (200 °C-5 kg), una densidad de 1,05 g/cm³ (norma ISO 1183), un módulo de flexión de 2900 MP (norma ISO 178), una resistividad superficial > 10¹⁴ Ohms, medida de acuerdo con la norma ISO IEC 93. El peso molecular del primer polímero amorfo es Mw: 112.000 g/mol. Así, el índice de fluidez del primer polímero amorfo es de al menos 10 g/10 min. El poliestireno muestra una temperatura de transición vítrea Tg de 104 °C (es decir: Tg1).

15 Las mezclas madre se preparan mezclando poliestireno y nanotubos de carbono, con el procedimiento clásico de extrusión de doble tornillo. Los nanotubos de carbono en polvo y el poliestireno se introducen en la extrusora para obtener un contenido de NTC de aproximadamente el 10 % en peso en base al peso total de la mezcla. Las mezclas madre se mezclan en una extrusora de doble tornillo en co-rotación Leitztriz con una L/D de 52 (D = 27), a una temperatura del tambor de 110 a 145 °C para la M1 y M2, y a una temperatura del tambor de 160 a 175 °C para la
20 M3 y M4.

La temperatura de fusión medida con el termopar muestra que el material tiene una temperatura en el tambor de aproximadamente 150 °C a 200 °C. La temperatura de fusión se podría reducir mediante el uso de un mejor dispositivo de refrigeración en la extrusora.

25 Para la Mezcla madre M1 de la invención la velocidad del tornillo se fija a 250 rpm, a un caudal de 14 kg/h. Para la Mezcla madre M2 a M4 de la invención la velocidad del tornillo se fija a 500 rpm, a un caudal de 14 kg/h. Se han introducido aditivos en M3 y M4.

La temperatura del cilindro está comprendida entre Tg1 y Tg1 + 80 °C, en este caso entre 104 °C y 184 °C.

Ejemplo comparativo de mezcla madre CM1 a CM3

30 La CM1 es una mezcla madre disponible en el mercado, conocida como CNano Technology CP320-07. La CM1 contiene poliestireno y el 7 % en peso de nanotubos de carbono FloTube™ 9000, en base al peso total de la mezcla madre. El índice de fluidez del polímero usado en CM1 no se conoce, pero la ficha técnica del producto indica que cuando se diluye al 3,5 % en peso de carga, el índice de fluidez de la mezcla madre es de 1,5 g/10 min (200 °C/5 kg de acuerdo con la norma ASTM D1238).

35 La CM2 es una mezcla madre disponible en el mercado conocida como TNHIPS y comercializada por Timesnano. La CM2 contiene poliestireno modificado y el 10 % en peso de nanotubos de carbono TNIM4, en base al peso total de la mezcla madre. El índice de fluidez del poliestireno modificado (HIPS) usado en la CM2 es de 2,7 g/10 min (200 °C/5 kg de acuerdo con la norma ASTM D1238).

40 La CM3 es una mezcla madre preparada mezclando poliestireno y nanotubos de carbono, usando un procedimiento clásico de extrusión de doble tornillo. Se mezcló poliestireno de alto impacto (HIPS) Total 8350 con nanotubos de carbono (NTC) en polvo para así obtener un contenido de NTC de aproximadamente el 10 % en peso en base al peso total de la mezcla. La mezcla madre se mezcla en una extrusora de doble tornillo en co-rotación Leitztriz con una L/D de 52 (D = 27), a una temperatura del tambor de 190 a 210 °C. Los nanotubos de carbono usados son nanotubos de carbono de pared múltiple Nanocyl™ NC 7000, disponibles en el mercado en Nanocyl. El índice de fluidez del poliestireno modificado (HIPS) usado en la CM2 es de 4,5 g/10 min (200 °C/5 kg de acuerdo con la norma
45 ASTM D1238).

Los resultados se dan en la Tabla 1. De los resultados se puede observar que las mezclas madre de la invención tienen un HLMI (21,6 kg - 200 °C de acuerdo con la norma ISO1133) inferior a 20 g/10 min, a diferencia de las mezclas madre disponibles en el mercado. Las mezclas madre de la invención muestran una mejora de las propiedades de resistividad superficial en comparación con las mezclas madre disponibles en el mercado. Las
50 mezclas madre de la invención muestran una mejora en la dispersión de los NTC en comparación con la mezcla madre comparativa CM3, dicha mejora en la dispersión se evidencia en el material compuesto como se ve en el Ejemplo 2.

Tabla 1 - Mezclas madre

| Mezclas | M1 | M2 | M3 | M4 | CM1 | CM2 | CM3 |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| PS (% en peso) | 90 | 90 | 88 | 89,7 | 93 | 80 ⁽¹⁾ | 90 |
| MFI de PS (g/10 min) | 30 | 30 | 30 | 30 | desconocido | 2,7 | 4,5 |
| NTC (% en peso) | 10 | 10 | 10 | 10 | 7 | 10 | 10 |
| Aditivo | no | no | EBS | ZnSt | desconocido | desconocido | no |
| Aditivo (% en peso) | - | - | 2 | 0,3 | - | - | - |
| Velocidad del tornillo (rpm) | 250 | 500 | 500 | 500 | desconocido | desconocido | 250 |
| Caudal (kg/h) | 14 | 14 | 14 | 14 | desconocido | desconocido | 14 |
| Temperatura del cilindro (°C) | 110-145 | 110-145 | 160-175 | 160-175 | desconocido | desconocido | 190-210 |
| Temperatura de fusión (°C) | 155 | 180 | 177 | 177 | desconocido | desconocido | no determinado |
| HLMI (g/10 min) de la mezcla | 15,8 | 6,7 | 7,7 | 8,0 | 52,4 | 53,8 | 2,4 |
| RS (ohmios/cuadrado) | 3,1 x 10 ¹ | 2,8 x 10 ¹ | 2,9 x 10 ¹ | 4,5 x 10 ¹ | 2,2 x 10 ³ | 1,7 x 10 ² | 4,2 x 10 ¹ |

(1) el PS usado es poliestireno modificado HIPS, la CM2 comprende el 80 % en peso de HIPS, el 10 % en peso de SBS y el 10 % en peso de NTC en base al peso total de la mezcla madre.

Ejemplo 2: Preparación del material compuesto

5 El segundo polímero amorfo es poliestireno modificado: poliestireno de alto impacto. El mismo segundo polímero amorfo se selecciona para el ejemplo de la invención y el ejemplo comparativo.

Ejemplos de la invención

10 El poliestireno de alto impacto (HIPS) seleccionado de acuerdo con la invención tiene un índice de fluidez de 2,8 g/10 min, medido de acuerdo con la norma ISO 1133 H (200 °C-5 kg), una densidad de 1,04 g/cm³ (norma ISO 1183), un módulo de flexión de 1600 MP (norma ISO 178), una resistividad superficial > 10¹³ Ohms, medida de acuerdo con la norma ISO IEC 93. El índice de fluidez del segundo polímero amorfo es no superior a 5 g/10 min. El HIPS muestra una temperatura de transición vítrea de 100 °C (es decir Tg2). El peso molecular del segundo polímero amorfo es Mw: 225.000 g/mol.

15 El HIPS se selecciona de manera que el índice de fluidez del primer polímero amorfo usado en las mezclas madre de la invención tenga un índice de fluidez más alto que el segundo polímero amorfo. En particular, el índice de fluidez del primer polímero amorfo tiene un valor (es decir, 30 g/min) de al menos dos veces el valor del índice de fluidez del segundo polímero amorfo (por ejemplo, 2,8 g/min).

Ejemplo E1 - material compuesto que contiene el 1 % en peso de NTC

20 En la etapa de dilución, la mezcla madre se mezcla con el segundo polímero amorfo, usando el procedimiento clásico de extrusión de un solo tornillo. Tanto la primera como la segunda composición polimérica se introducen en la extrusora a través de la tolva. La extrusión se lleva a cabo en una extrusora Brabender de un solo tornillo con una L/D de 25 (D = 19) a una temperatura del tambor de 200 °C y la velocidad del tornillo se fija a 60 rpm.

Ejemplos E2 a E4 - material compuesto que contiene el 0,9 % en peso de NTC

25 En la etapa de dilución, las mezclas madre se mezclan con el segundo polímero amorfo, con el procedimiento clásico de extrusión de doble tornillo. Tanto la primera como la segunda composición polimérica se introducen en la extrusora a través de la alimentación principal. La extrusión se lleva a cabo en una extrusora Brabender de doble tornillo con una L/D de 40 (D = 20), a una temperatura del tambor de 220-260 °C y la velocidad del tornillo se fija a 80 rpm, a un caudal de 2 kg/h.

La temperatura del cilindro se encuentra entre $T_g + 120\text{ }^\circ\text{C}$ y $T_g + 200\text{ }^\circ\text{C}$, en este caso entre $220\text{ }^\circ\text{C}$ y $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Ejemplos comparativos

Los ejemplos comparativos se producen usando el mismo procedimiento y el segundo polímero amorfo que los ejemplos de la invención. La diferencia radica en las mezclas madre usadas.

5 Los resultados se dan en la Tabla 2. De los resultados se puede observar que la dilución de las mezclas madre de la invención según el procedimiento de la invención proporcionan material compuesto que tiene una buena resistividad superficial incluso a una baja concentración en nanotubos de carbono. Los materiales compuestos de la invención muestran una mayor resistividad superficial que los materiales compuestos comparativos producidos a partir de los disponibles en el mercado. El procedimiento de la invención demuestra una mejora de las propiedades de resistividad superficial en el material compuesto obtenido con un aumento de la temperatura del tambor usado para la extrusión.

10 La atención se centra en particular en los ejemplos E2 y C4 para los que se ha determinado la fracción de área de aglomerado. E2 muestra una mejora de las propiedades de resistividad superficial sobre los ejemplos comparativos, pero también una mejora en la fracción de área de aglomerado comparado con C4. Las Figuras 1 y 2 muestran los aglomerados de NTC en el material compuesto del Ejemplo E2 y C4, respectivamente.

15 Se cree que los buenos resultados obtenidos con respecto a las propiedades de resistividad superficial se obtienen por una mejora en la dispersión de los NTC, primero en la mezcla madre y después por la dilución de la mezcla madre en el segundo polímero amorfo. Sin limitarse a ninguna teoría, se cree que la elección del primer polímero amorfo usado en la mezcla madre, así como el procedimiento de preparación de la mezcla madre influye en la calidad de dispersión de los NTC en la mezcla madre, como se puede observar por la comparación entre E2 y C4.

Tabla 2 - Material compuesto

| Mezclas | E1 | E2 | E3 | E4 | C1 | C2 | C3 | C4 |
|------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| % en peso de HIPS | 90 | 90 | 90 | 90 | 87,14 | 87,14 | 87,14 | 90 |
| MFI de HIPS (g/10 min) | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 |
| Mezcla madre | M2 | M2 | M2 | M2 | CM1 | CM1 | CM1 | CM3 |
| % en peso de mezcla madre | 10 | 9 | 9 | 9 | 12,86 | 12,86 | 12,86 | 9 |
| % en peso de NTC | 1 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 |
| Velocidad del tornillo, rpm | 60 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Caudal, kg/h | - | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Temperatura del tambor, T °C | 200 | 220 | 240 | 260 | 220 | 240 | 260 | 220 |
| RS (ohmios/cuadrado) | $5,4 \times 10^3$ | $7,2 \times 10^3$ | $1,8 \times 10^3$ | $8,5 \times 10^2$ | $1,0 \times 10^7$ | $4,2 \times 10^4$ | $2,6 \times 10^4$ | $5,4 \times 10^6$ |
| U (%) | - | $0,77 \pm 0,44$ | - | - | - | - | - | $2,91 \pm 0,55$ |

REIVINDICACIONES

- 5 1. Mezcla madre para su uso en un procedimiento de preparación de un material compuesto, comprendiendo la mezcla madre una mezcla de un primer polímero amorfo con nanotubos de carbono, al menos el 5 %, y preferentemente del 5 % al 15 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total de la mezcla madre como se determina de acuerdo con la norma ISO 11358, y que tiene un índice de fluidez de carga alta HLMI1 inferior a 40 g/10 min determinado a 200 °C bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con la norma ISO1133, la mezcla madre que se **caracteriza porque** el primer polímero amorfo tiene un índice de fluidez MF11 de al menos 10 g/10 min determinado a 200 °C bajo una carga de 5 kg de acuerdo con la norma ISO1133H.
- 10 2. Mezcla madre de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizada porque** tiene una resistividad superficial máxima de 1×10^2 Ohm/cuadrado como se determina de acuerdo con la norma CEI 60167, y/o un índice de fluidez de carga alta HLMI1 inferior a 20 g/10 min determinado a 200 °C bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con la norma ISO1133.
- 15 3. Mezcla madre de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** comprende, además, del 0,01 al 4,0 en peso de uno o más aditivos en base al peso total de la mezcla madre, el uno o más aditivos que se seleccionan entre ceras, triestearina, estearato de zinc, estearato de calcio, estearato de magnesio, erucil amida, amida del ácido oleico, copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-acetato de vinilo y bromuro de cetil trimetil amonio.
- 20 4. Mezcla madre de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que además se **caracteriza porque** el primer polímero amorfo se selecciona entre poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estireno, policarbonato, estireno acrilonitrilo, poli(metacrilato de metilo), poli(cloruro de vinilo), polibutadieno, tereftalato de polibutileno, poli(óxido de p-fenileno), polisulfona, polietersulfona, polietilenimina, polifenilsulfona, acrilato de acrilonitril estireno o cualquiera de sus combinaciones; preferentemente, el primer polímero es poliestireno y se selecciona entre poliestireno, poliestireno modificado, o una combinación de poliestireno y poliestireno modificado.
- 25 5. Procedimiento de preparación de una mezcla madre de acuerdo con la reivindicación 1 a 4, **caracterizado por** las etapas de:
- 30 a1. proporcionar nanotubos de carbono;
a2. proporcionar un primer polímero amorfo, teniendo dicho primer polímero amorfo una temperatura de transición vítrea Tg1, y un índice de fluidez MF11 de al menos 10 g/10 min determinado a 200 °C bajo una carga de 5 kg de acuerdo con la norma ISO1133H, y opcionalmente del 0,01 al 4,0 en peso de uno o más aditivos en base al peso total de la mezcla madre, el uno o más aditivos que se seleccionan entre ceras, triestearina, estearato de zinc, estearato de calcio, estearato de magnesio, erucil amida, amida del ácido oleico, copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-acetato de vinilo y bromuro de cetil trimetil amonio;
a3. mezclar dichos nanotubos de carbono y dicho primer polímero amorfo por extrusión en una extrusora a una temperatura del tambor que oscila de Tg1 a Tg1 + 80 °C, preferentemente de Tg1 + 5 °C a Tg1 + 50 °C,
- la temperatura de transición vítrea que se determina de acuerdo con la norma ISO 11357-2: 2013.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** la etapa a3) de mezclar juntos dichos nanotubos de carbono y dicho primer polímero amorfo por extrusión se lleva a cabo en la extrusora de doble tornillo en co-rotación a una velocidad del tornillo de al menos 250 rpm, con preferencia de al menos 300 rpm.
- 40 7. Procedimiento de preparación de un material compuesto que comprende una composición polimérica y nanotubos de carbono, **caracterizado porque** dicha composición polimérica comprende una mezcla de un primer y un segundo polímero amorfo y el material compuesto comprende del 0,05 al 1,95 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total del material compuesto, tal como se determina de acuerdo con la norma ISO 11358, y **porque** el material compuesto tiene una resistividad superficial máxima de 1×10^4 Ohm/cuadrado, dicho procedimiento que comprende las etapas de:
- 45 b. proporcionar una mezcla madre que comprende un primer polímero amorfo y al menos el 5 %, y preferentemente del 5 % al 15 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total de la mezcla madre como se determina de acuerdo con la norma ISO 11358, y en el que el primer polímero amorfo tiene un índice de fluidez MF11 de al menos 10 g/10 min, determinado a 200 °C bajo una carga de 5 kg de acuerdo con la norma ISO1133H;
c. proporcionar un segundo polímero amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea Tg2;
50 d. mezclar la mezcla madre y el segundo polímero amorfo por extrusión en una extrusora a una temperatura del tambor que oscila de Tg2 + 100 °C a Tg2 + 200 °C, preferentemente en el intervalo de Tg2 + 120 °C a Tg2 + 180 °C,
- la temperatura de transición vítrea que se determina de acuerdo con la norma ISO 11357-2: 2013.
- 55 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 **caracterizado porque** la mezcla madre es una mezcla madre de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, **caracterizado porque** el procedimiento incluye antes de la etapa b) de proporcionar una mezcla madre, una etapa de preparación de la mezcla madre de acuerdo con la reivindicación 5 o 6.
- 5 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, el primer polímero amorfo que tiene un índice de fluidez MF11 y el segundo polímero amorfo que tiene un índice de fluidez MF12, el procedimiento que está **caracterizado porque** además comprende la etapa de selección del primer y segundo polímeros amorfos de modo que MF11 tiene un valor de al menos dos veces el valor de MF12.
- 10 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, **caracterizado porque** dicho material compuesto comprende del 0,05 al 0,95 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total del material compuesto, tal como se determina de acuerdo con la norma ISO 11358.
- 15 12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, **caracterizado porque** el primer y/o segundo polímeros amorfos se seleccionan entre poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estireno, policarbonato, estireno acrilonitrilo, poli(metacrilato de metilo), poli(cloruro de vinilo), polibutadieno, tereftalato de polibutileno, poli(óxido de p-fenileno), polisulfona, polietersulfona, polietilenimina, polifenilsulfona, acrilato de acrilonitril estireno o cualquiera de sus combinaciones; con preferencia al menos uno del primer o segundo polímero amorfo es poliestireno, dicho poliestireno que se selecciona entre poliestireno, poliestireno modificado, o una combinación de poliestireno y poliestireno modificado.
- 20 13. Material compuesto que comprende una composición polimérica y nanotubos de carbono, **caracterizado porque** el material compuesto:
- comprende del 0,05 al 1,95 % en peso de nanotubos de carbono en base al peso total del material compuesto como se determina de acuerdo con la norma ISO 11358;
 - comprende una parte de nanotubos de carbono que están en forma de aglomerados, con la fracción de área de aglomerado que es inferior al 2,5 % , como se determina de acuerdo con la norma ASTM D-2663-14, y
- 25 **porque**
- tiene una resistividad superficial máxima de 1×10^4 Ohm/cuadrado, preferentemente como máximo de 9×10^3 Ohm/cuadrado como se determina de acuerdo con la norma CEI 60167.
- 30 14. Artículo fabricado de un material compuesto de la reivindicación 13, preferentemente el artículo es una lámina monocapa, o una lámina multicapa que comprende al menos dos capas coextrudidas de materiales diferentes en la que al menos una de las capas está fabricada de un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 13, preferentemente, la lámina multicapa comprende tres capas, en la que al menos una de las capas exteriores está fabricada de un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 13.
- 35 15. Uso del material compuesto de la reivindicación 13 en la fabricación de un artículo en un procedimiento seleccionado entre moldeo por soplado, moldeo por inyección, moldeo por rotación o moldeo por inyección y soplado.

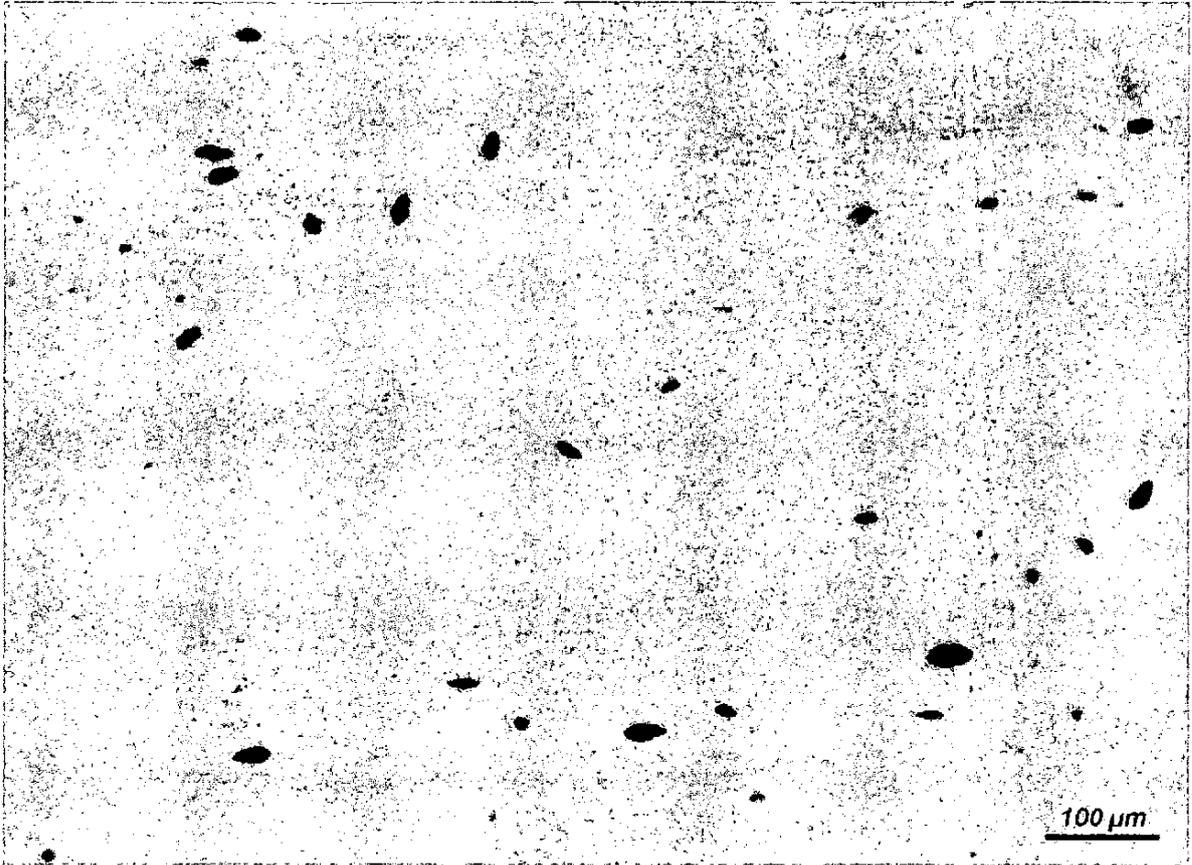


Figura 1

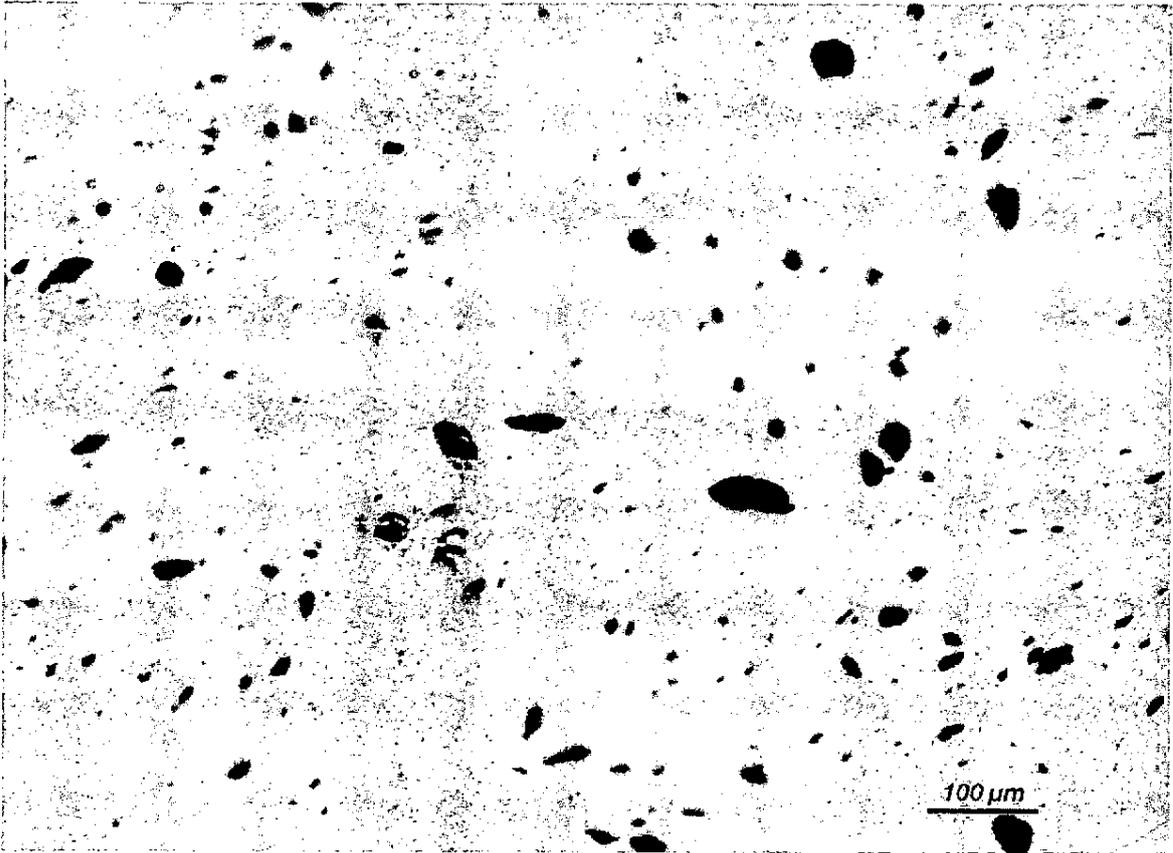


Figura 2