

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 214**

51 Int. Cl.:

C08K 3/04	(2006.01)
C08K 7/06	(2006.01)
C08K 7/24	(2006.01)
C08J 5/18	(2006.01)
C08L 23/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.06.2013 PCT/FR2013/051246**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013 WO13182794**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2013 E 13730020 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2855569**

54 Título: **Utilización de nanocargas carbonadas en porcentajes muy bajos para la estabilización UV de materiales compuestos**

30 Prioridad:

04.06.2012 FR 1255186
04.06.2012 US 201261667725 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KORZHENKO, ALEXANDER;
DELPAT, PATRICK;
BLUTEAU, CATHERINE;
TYMOSHENKO, ANDRIY;
GORYACHKIN, ANATOLIY y
ZAKHAROV, DMITRY

74 Agente/Representante:

ELZABURU SLP, .

ES 2 627 214 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

Utilización de nanocargas carbonadas en porcentajes muy bajos para la estabilización UV de materiales compuestos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la utilización de porcentajes muy bajos de nanocargas carbonadas, en particular de nanotubos de carbono, para mejorar la resistencia al envejecimiento, principalmente la protección frente a la luz ultravioleta (UV), de un material compuesto a base de una matriz polimérica.

Estado de la técnica

10 Los nanotubos de carbono (o NTC) se conocen y poseen estructuras cristalinas particulares, de forma tubular, huecas y cerradas, obtenidas a partir de carbono. Los NTC están formados en general por una o varias hojas de grafito organizadas de forma concéntrica alrededor de un eje longitudinal. Se distinguen así los nanotubos mono-pared (Single Wall Nanotubes o SWNT) y los nanotubos multi-pared (Multi Wall Nanotubes o MWNT).

15 Los NTC están disponibles comercialmente o se pueden preparar por métodos conocidos. Existen varios procedimientos de síntesis de NTC, principalmente la descarga eléctrica, la ablación láser y el depósito químico en fase vapor o CVD (Chemical Vapour Deposition). Este procedimiento CVD consiste precisamente en inyectar una fuente de carbono a relativamente alta temperatura sobre un catalizador que puede estar formado por un metal tal como el hierro, el cobalto, el níquel o el molibdeno, soportado sobre un sólido inorgánico tal como la alúmina, la sílice o magnesia. Las fuentes de carbono pueden comprender el metano, el etano, el etileno, el acetileno, el etanol, el metanol, incluso una mezcla de monóxido de carbono y de hidrógeno.

20 Desde un punto de vista mecánico, los NTC presentan a la vez una excelente rigidez (medida por el módulo de Young), comparable a la del acero, a la vez que son extremadamente ligeros. Además, presentan excelentes propiedades de conductividad eléctrica y térmica que permiten considerar su utilización como aditivos para conferir estas propiedades a diferentes materiales, principalmente macromoleculares, tales como polímeros termoplásticos, elastómeros así como otros polímeros termoendurecibles.

25 No obstante, los NTC resultan difíciles de manipular y de dispersar, debido a su pequeño tamaño, a su pulverulencia y eventualmente, cuando se obtienen mediante la técnica CVD, a su estructura enredada, de mayor importancia pues se busca aumentar su productividad másica con el fin de mejorar la producción y reducir la tasa de cenizas residuales. La existencia de fuertes interacciones de Van der Waals entre los nanotubos también perjudica su dispersabilidad y la estabilidad de los materiales compuestos obtenidos.

30 La mala dispersabilidad de los NTC afecta de forma importante a las características de los materiales compuestos que forman con las matrices poliméricas en las que se introducen. En particular, se observa la aparición de nanofisuras, que se forman a nivel de los agregados de nanotubos, que conducen a una fragilización del material compuesto. Además, en la medida en que los NTC están mal dispersados, es necesario aumentar su porcentaje para obtener las propiedades deseadas.

35 Con este fin, los NTC se utilizan principalmente por sus propiedades eléctricas actualmente en un porcentaje elevado, generalmente superior al 0,5% en peso.

Dadas las dificultades técnicas para incorporar NTC en matrices poliméricas, sus efectos no se han explorado completamente.

40 Para remediar la mala dispersabilidad de los NTC, susceptible de afectar de forma importante las características de las matrices poliméricas en las que se introducen, se han propuesto diferentes soluciones en el estado de la técnica. Entre éstas, se pueden citar la sonicación, que en cualquier caso no tiene más que un efecto temporal, o la ultrasonicación que tiene como efecto cortar en parte los nanotubos y la creación de funciones oxigenadas que pueden afectar algunas de sus propiedades; O también se pueden citar técnicas de injerto o de funcionalización de los NTC que, no obstante, presentan el inconveniente de emplearse lo más a menudo en condiciones agresivas susceptibles de dañar, incluso destruir los nanotubos.

45 Más recientemente, los últimos desarrollos se han centrado en la preparación de mezclas-maestras que comprenden nanotubos de carbono en porcentajes elevados, dispersados eficazmente y de forma homogénea a escala industrial, en una matriz polimérica, a base de polímero termoplástico, un elastómero o una resina termoendurecible. Por ejemplo, se pueden citar los documentos a nombre de la Sociedad Solicitante que describen dichos procedimientos de preparación, EP1.995.274; WO 2010/046.606; WO 2010/109.118; WO 2010/109.119.

50 Estas mezclas-maestras con alta dosis de nanotubos de carbono pueden ser manipulados a continuación fácilmente y luego diluidas en matrices poliméricas para formar materiales compuestos de bajo porcentaje de NTC perfectamente homogéneos, destinados a la fabricación de piezas de materiales compuestos.

De forma sorprendente, se ha descubierto ahora que la incorporación de nanocargas carbonadas tales como nanotubos de carbono en una matriz polimérica con un porcentaje extremadamente bajo, inferior a 0,1% en peso,

permitía mejorar en ella la estabilización, principalmente la protección contra la luz ultravioleta (UV) a la vez que conserva propiedades mecánicas elevadas. En estas condiciones, se ha observado que las nanocargas carbonadas tales como los nanotubos de carbono reemplazan ventajosamente al negro de carbono para evitar la degradación de las propiedades mecánicas ligadas al envejecimiento UV de materiales compuestos.

- 5 En efecto, la protección de materias plásticas frente a la degradación por los UV se obtiene generalmente añadiendo aditivos apropiados tales como antioxidantes, agentes típicos de protección contra los UV (es decir HALS) y a menudo negro de carbono.

10 El negro de carbono es así uno de los agentes de estabilización frente a la luz UV más ampliamente utilizados y más eficaces para ciertas aplicaciones de materias plásticas (tubos, películas para la agricultura, envolturas de cable de telecomunicaciones, etc.).

Con este fin, matrices poliméricas son aditivadas con negro de carbono, generalmente con contenidos que pueden ir de uno a algunos % para proteger contra el envejecimiento de los materiales compuestos y los objetos producidos a partir de estas matrices poliméricas.

- 15 En el documento US 2006/112.512, se ha propuesto incorporar nanotubos de carbono con un contenido que va de 0,1 a 1% en composiciones a base de elastómeros para mejorar su resistencia a la degradación UV. Sin embargo, según este documento, es necesario añadir fulerenos para obtener el efecto deseado.

20 La presente invención tiene como objetivo reemplazar el negro de carbono por nanocargas carbonadas, tales como nanotubos de carbono de contenidos notablemente más bajos, del orden de 50 veces más bajos que los contenidos habituales de negro de carbono, para proteger materiales compuestos a base de matrices poliméricas contra el envejecimiento ligado a la exposición a los UV.

Resumen de la invención

25 De forma más precisa, la invención tiene como objetivo la utilización de nanocargas carbonadas para mejorar la resistencia al envejecimiento frente a la luz UV de un material compuesto que comprende una composición polimérica, caracterizada por que el contenido de nanocargas carbonadas está comprendido entre 1 ppm y 0,075% en peso en relación al material compuesto.

Según la invención, las nanocargas carbonadas se eligen entre los nanotubos de carbono, las nanofibras de carbono, el grafeno o una mezcla de éstos cualquier proporción.

30 Según la invención, el material compuesto estabilizado de esta forma no comprende agregados de nanocargas carbonadas de tamaño superior a 10 μm . Además, la estabilización UV de la composición polimérica no se realiza en detrimento de las propiedades mecánicas, termomecánicas o relacionadas con la procesabilidad industrial de esta composición. Se ha constatado por el contrario que al menos una de estas propiedades podía ser mejorada durante la estabilización UV por medio de nanocargas carbonadas.

35 El material compuesto estabilizado según la invención puede ser ventajosamente transformado en película transparente y resistente a los UV, por ejemplo en película de un espesor que va de 10 μm a 50 μm y que absorbe al menos 5% de la luz UV, visible o IR en transmisión, comparativamente con los materiales no absorbentes que no están estabilizados con nanocargas carbonadas.

Descripción detallada

Las nanocargas carbonadas

40 Según la invención, las nanocargas carbonadas se eligen entre los nanotubos de carbono, las nanofibras de carbono, el grafeno o una mezcla de éstos en cualquier proporción.

45 Los nanotubos de carbono pueden ser del tipo monopared, de doble pared o de paredes múltiples. Los nanotubos de doble pared se pueden preparar principalmente como lo describe FLAHAUT *et al* en *Chem. Com.* (2003), 1442. Por su parte, los nanotubos de paredes múltiples se pueden preparar tal como se describe en el documento WO 03/02.456. Se prefieren, según la invención, nanotubos de carbono multi-paredes obtenidos según un procedimiento de depósito químico en fase vapor (o CVD) por descomposición catalítica de una fuente de carbono (preferentemente de origen vegetal), tal como se describe principalmente en la solicitud EP 1.980.530 de la Solicitante.

50 Los nanotubos tienen generalmente un diámetro medio que va de 0,1 a 100 nm, preferentemente de 0,4 a 50 nm, y mejor, de 1 a 30 nm, incluso de 10 a 15 nm, y ventajosamente una longitud de 0,1 a 10 μm . Su relación longitud/diámetro es preferentemente superior a 10 y lo más a menudo superior a 100. Su superficie específica está comprendida por ejemplo entre 100 y 300 m^2/g , ventajosamente entre 200 y 300 m^2/g , y su densidad aparente puede estar comprendida entre 0,05 y 0,5 g/cm^3 y más preferentemente entre 0,1 y 0,2 g/cm^3 . Los nanotubos multiparedes pueden comprender por ejemplo de 5 a 15 hojas (o paredes) y más preferentemente de 7 a 10 hojas. Estos nanotubos pueden o no estar tratados.

Un ejemplo de nanotubos de carbono brutos está disponible principalmente en el comercio en la sociedad ARKEMA con la denominación comercial Graphistrength® C100.

Estos nanotubos se pueden purificar y/o tratar (por ejemplo ser oxidados) y/o funcionalizar, antes de utilizarse en el procedimiento según la invención.

5 La purificación de los nanotubos se puede realizar por lavado mediante una disolución de ácidos sulfúrico, de forma que se les libere de eventuales impurezas minerales y metálicas residuales, como por ejemplo el hierro, procedentes de procedimiento de preparación. La relación ponderal entre los nanotubos y el ácido sulfúrico puede estar principalmente comprendida entre 1:2 y 1:3. Por otra parte, la operación de purificación se puede efectuar a una temperatura que va de 90 a 120°C, por ejemplo con una duración de 5 a 10 horas. Esta operación puede estar seguida ventajosamente por etapas de lavado con agua y de secado de los nanotubos purificados. Como variante, los nanotubos pueden ser purificados por tratamiento térmico a alta temperatura, generalmente superior a 1000°C.

15 La oxidación de los nanotubos se realiza ventajosamente poniendo éstos en contacto con una disolución de hipoclorito de sodio que comprende de 0,5 a 15% en peso de NaOCl y preferentemente de 1 a 10% en peso de NaOCl, por ejemplo en una relación ponderal entre los nanotubos y el hipoclorito de sodio que va de 1:0,1 a 1:1. La oxidación se realiza ventajosamente a una temperatura inferior a 60°C y preferentemente a temperatura ambiente, con una duración que va de algunos minutos a 24 horas. Esta operación de oxidación puede ir seguida ventajosamente por etapas de filtración y/o centrifugación, lavado y secado de los nanotubos oxidados.

20 La funcionalización de los nanotubos se puede llevar a cabo por injerto de restos reactivos tales como monómeros vinílicos en la superficie de los nanotubos. El material constitutivo de los nanotubos se utiliza como iniciador de polimerización radicalica después de haber sido sometido a un tratamiento térmico a más de 900°C, en medio anhidro y desprovisto de oxígeno, que se destina a eliminar los grupos oxigenados de su superficie. Así es posible polimerizar metacrilato de metilo o metacrilato de hidroxietilo en la superficie de nanotubos de carbono con el fin de facilitar principalmente su dispersión en el PVDF.

25 En la presente invención se pueden utilizar nanotubos brutos, es decir nanotubos que no están ni oxidados ni purificados ni funcionalizados y que no han sufrido ningún otro tratamiento químico y/o térmico. Como variante, se pueden utilizar nanotubos purificados, principalmente por tratamiento térmico a alta temperatura. Por otra parte, se prefiere que los nanotubos de carbono no sean triturados.

30 Las nanofibras de carbono son, como los nanotubos de carbono, nanofilamentos producidos por depósito químico en fase vapor (o CVD) a partir de una fuente carbonada que se descompone sobre un catalizador que comprende un metal de transición (Fe, Ni, Co, Cu) en presencia de hidrógeno, a temperaturas de 500 a 1200°C. Sin embargo, estas dos cargas carbonadas se diferencian en su estructura (I. MARTIN-GULLON et al., Carbon 44 (2006) 1572-1580). En efecto, los nanotubos de carbono están constituidos por una o varias hojas de grafeno enrolladas de forma concéntrica alrededor del eje de la fibra para formar un cilindro que tiene un diámetro de 10 a 100 nm. Por el contrario, las nanofibras de carbono se componen de zonas gráficas más o menos organizadas (o apilamientos turbostráticos) cuyos planos están inclinados en ángulos variables con relación al eje de la fibra. Estos apilamientos pueden adoptar la forma de plaquetas, espina de pecado o copas apiladas para formar estructuras que tienen un diámetro que va generalmente de 100 nm a 500 nm incluso más.

35 Se prefiere utilizar nanofibras de carbono que tengan un diámetro de 100 a 200 nm, por ejemplo de aproximadamente 150 nm (VGCF® de SHOWA DENKO), y ventajosamente una longitud de 100 a 200 µm.

40 El término "grafeno" designa una hoja de grafito plana, aislada e individualizada, pero también, por extensión, un ensamblaje que comprende entre una hoja y algunas decenas de hojas y que presenta una estructura plana o más o menos ondulada. Cada hoja de grafeno está formada por átomos de carbono ligados los unos a los otros por enlaces C-C de tipo sp² y que forman una red hexagonal bidimensional.

45 De forma general, el grafeno utilizado en la invención se presenta en forma de partículas sólidas de tamaño nanométrico que presentan un espesor inferior a 15 nm y al menos una dimensión lateral sensiblemente perpendicular a dicho espesor comprendido entre 0,1 µm y 500 µm, y que comprende de 1 a 50 hojas, siendo susceptibles dichas hojas de ser desacopladas las unas de las otras en forma de hojas independientes por ejemplo durante un tratamiento con ultrasonidos.

50 Según una forma de ejecución preferida de la invención, las nanocargas carbonadas comprenden nanotubos de carbono, preferentemente nanotubos de carbono multi-paredes obtenidos siguiendo un procedimiento de depósito químico en fase vapor, solos o en mezcla con grafeno.

Según una forma de ejecución preferida de la invención, las nanocargas carbonadas se utilizan con un contenido comprendido entre 10 ppm y 0,075% en peso con relación al material compuesto.

55 Es posible añadir a las nanocargas carbonadas otros estabilizantes convencionales para reforzar el efecto de estabilización UV de las nanocargas carbonadas.

La composición polimérica

Según la invención, la composición polimérica comprende una matriz polimérica que encierra al menos un polímero que puede ser un polímero termoplástico o una base de resina elastomérica o una mezcla de estos en cualquier proporción.

- 5 Según una primera forma de ejecución de la invención, la composición polimérica encierra un polímero termoplástico. Por "polímero termoplástico", se entiende, en el sentido de la presente invención, un polímero que funde cuando se calienta y que se puede conformar y volver a conformar en estado fundido.

10 Este polímero termoplástico se puede elegir principalmente entre: los homo- y copolímeros de olefinas tales como el polietileno, el polipropileno, el polibutadieno, el polibutileno y los copolímeros de acrilonitrilo-butadien-estireno; los homo- y copolímeros acrílicos y los poli(met)acrilatos de alquilo tales como el poli(metacrilato de metilo); las homo- y copoliámidas; los policarbonatos; los poliésteres entre ellos poli(tereftalato de etileno) y el poli(tereftalato de butileno); los poliéteres tales como el poli(éter de fenileno), el poli(oximetileno) y el poli(oxietileno) o poli(etilenglicol); el poliestireno; los copolímeros de estireno y de anhídrido maléico; el poli(cloruro de vinilo); los polímeros fluorados tales como el poli(fluoruro de vinilideno), el politetrafluoroetileno y el policlorotrifluoroetileno; los cauchos naturales o sintéticos; los poliuretanos termoplásticos; los poliariéter cetona (PAEK) tales como la polieteretercetona (PEEK) y la poliéter cetona (PEKK); la poliéterimida; la polisulfona; el poli(sufuro de fenileno); el acetato de celulosa; el poli(acetato de vinilo); y sus mezclas.

15 Según una forma de ejecución, el polímero se elige entre los homo- y copolímeros de olefinas, en particular los homo- y copolímeros de etileno o de propileno, y los homo- y copolímeros de amidas como las poliamidas 6, 6.6, 6.10, 6.12, 11, 12, 10.10, 12.12, 4.6, o copolímeros con olefinas o ésteres, éteres o compuestos fenólicos.

20 En una segunda forma de ejecución de la invención, la composición polimérica comprende una base de resina elastomérica. Por "base de resina elastomérica", se entiende, en la presente descripción, un polímero orgánico o siliconado, que forma, después de vulcanización, un elastómero capaz de soportar grandes deformaciones de forma casi reversible, es decir susceptible de ser sometido a una deformación uniaxial, ventajosamente de al menos dos veces su longitud de origen a temperatura ambiente (23°C), durante cinco minutos, y luego recuperar, una vez liberada la tensión, su dimensión inicial, con una deformación remanente inferior al 10% de su dimensión inicial.

25 Desde el punto de vista estructural, los elastómeros generalmente están formados por cadenas poliméricas unidas entre sí, para formar una red tridimensional. Más precisamente, se distinguen a veces los elastómeros termoplásticos, en los que las cadenas poliméricas se unen entre sí mediante enlaces físicos, tales como enlaces de hidrógeno o dipolo-dipolo, y los elastómeros termoendurecibles, en los que estas cadenas se unen por enlaces covalentes, que constituyen puntos de reticulación química. Estos puntos de reticulación se forman por procedimientos de vulcanización empleando un agente de vulcanización que puede elegirse por ejemplo, según la naturaleza del elastómero, entre los agentes de vulcanización a base de azufre, en presencia de sales metálicas de ditiocarbamatos; los óxidos de zinc combinados con ácido esteárico; las resinas fenol-formaldehído bifuncionales eventualmente halogenadas, en presencia de cloruro de estaño o de óxido de zinc; los peróxidos; las aminas; los hidrosilanos en presencia de platino.

30 La presente invención se refiere más particularmente a las bases de resina elastomérica que comprenden, o están constituidas por, elastómeros termoendurecibles eventualmente en mezcla con elastómeros no reactivos, es decir, no vulcalizables (tales como los cauchos hidrogenados).

35 Las bases de resina elastomérica utilizables según la invención pueden comprender principalmente, incluso estar constituidos por, uno o varios polímeros elegidos entre: los elastómeros fluorocarbonados o fluorosiliconados; los homo- y copolímeros del butadieno, eventualmente funcionalizados por monómeros insaturados tales como el anhídrido maléico, el ácido (met)acrílico, el acrilonitrilo (NBR) y/o el estireno (SBR; SBS; SEBS); el neopreno (o policloropreno); el poliisobutileno (PIB); el poliisopropileno (PIP); el poliisopreno; los copolímeros de isopreno con el estireno, el butadieno, el acrilonitrilo y/o el metacrilato de metilo; los copolímeros a base de propileno y/o de etileno y principalmente los terpolímeros a base de etileno, de propileno y de dienos (EPDM), así como los copolímeros de estas olefinas con un (met)acrilato de alquilo o el acetato de vinilo; los cauchos naturales (NR); los cauchos de butilo halogenados; los elastómeros de silicona tales como los poli(dimetilsiloxanos) de extremos vinílicos; los poliuretanos (PU); los plastómeros que comprenden olefinas de C-4, C-5, C-6, C-8, C-9, o C-12; los poliésteres; los polímeros acrílicos tales como el poli(acrilato de butilo) portador de funciones ácido carboxílico o epoxi; así como sus derivados modificados o funcionalizados y sus mezclas.

40 Se prefiere utilizar según la invención las resinas elastoméricas EPDM, SBR, SBS, SEBS, NBR, NR, PIB, PIP, PU, o los plastómeros de C-4, C-5, C-6, C-8, C-9, o C-12, o sus mezclas en cualquier proporción.

45 Según una forma de ejecución preferida de la invención, la composición polimérica comprende al menos un polímero termoplástico.

Otros constituyentes

Además de los constituyentes anteriormente citados, según la invención, el material compuesto que comprende una composición polimérica, puede comprender otros aditivos, en particular elegidos entre los aditivos no poliméricos o los aditivos poliméricos.

5 Los aditivos no poliméricos eventualmente incluidos en el material compuesto según la invención comprenden en particular plastificantes no poliméricos, tensioactivos tales como el dodecil benceno sulfonato de sodio, cargas inorgánicas tales como la sílice, el dióxido de titanio, el talco o el carbonato de calcio, filtros UV, principalmente a base de dióxido de titanio, retardadores de llama, disolventes del polímero, estabilizantes térmicos o a la luz, principalmente a base de fenol o de fosfito, y sus mezclas.

10 Como aditivos poliméricos, se pueden citar polímeros dispersantes o plastificantes, principalmente polímeros mejorantes de la dispersión de las nanocargas en la matriz poliméricas.

15 La naturaleza química del dispersante es función de la naturaleza química de la matriz poliméricas que se va a reforzar con las nanocargas carbonadas. Se pueden citar por ejemplo como dispersantes, los oligómeros de tereftalato de butilo cíclico (principalmente la resina CBT® 100 de CYCLICS), las ceras naturales, las ceras sintéticas, las ceras de poliolefinas, los ácidos grasos y sus derivados, los ésteres/amidas, los ácidos grasos saponificados, el estearato de zinc, los ésteres sorbitánicos de ácidos el glicerol éster, los derivados de ácidos orgánicos, la parte orgánica de organosilanos tales como el amino silano, (STRUKTOL® SCA 1100) el cloropropilo silano (STRUKTOL® SCA 930), el epoxi silano (STRUKTOL® SCA 960), el metacriloxi silano (STRUKTOL® SCA 974), los vinil silanos, STRUKTOL® SCA 971 y SCA 972), los polímeros injertados (Polymer-G-MAH, Polymer-G-GMA), los titanatos y zirconatos (Tyzor). Los oligómeros silsesquioxanos (POSS), los aditivos ramificados y polímeros comercializados con los nombres Boltorn H20, H30, H40, H20, H30, H40, S 1200, D 2800, P/S80 1200, DEO750 8500, H 1500, H/S80 1700, HV 2680, P 1000, PS 1925, PS 2550, H311, H2004, P500, P1000, W3000, U3000, y otros, DSM Hybrane), BYK-C 8000 de BYK Company.

25 Un procedimiento de preparación de un material compuesto que comprende una composición polimérica y nanocargas carbonadas, estabilizado frente a la luz UV según la presente invención se va a describir ahora más en detalle.

Este procedimiento comprende al menos las siguientes etapas:

30 a) introducción, y luego amasado, en un dispositivo de mezcla, de una mezcla-maestra concentrada de nanocargas carbonadas, con una matriz polimérica para obtener un pre-material compuesto que comprende de 0,25% a 3% en peso de nanocargas carbonadas.

b) eventualmente la transformación del pre- material compuesto en forma sólida aglomerada tal como granulados o polvo triturado;

35 c) la introducción del pre- material compuesto en una matriz polimérica que comprende al menos un polímero elegido entre un polímero termoplástico y una base de resina elastómera o una mezcla de éstos en cualquier proporción, para obtener un material compuesto.

Este procedimiento comprende una etapa a) de dilución de una mezcla-maestra concentrada en nanocargas carbonadas en una matriz polimérica con el fin de obtener un pre-material compuesto que comprende de 0,25% a 3% en peso de nanocargas carbonadas.

40 Por mezcla-maestra concentrada en nanocargas carbonadas, se entiende una mezcla-maestra que comprende de 5% a 50% en peso de nanocargas carbonadas, principalmente de nanotubos de carbono, dispersados en una matriz polimérica a base de un polímero termoplástico, de una base de resina elastómera y/o de un polímero dispersante.

Entre las mezclas-maestras utilizables, se pueden citar por ejemplo los grados Graphistrength® CM de la sociedad Solicitante, disponibles comercialmente, principalmente los grados CM 12-30; CM 13-30; CM 1-20; CM 2-20; CM 3-20; CM 6-20; y CM 7-20.

45 La etapa de dilución se puede realizar por amasado en un dispositivo de mezcla y lleva directamente a un pre-material compuesto que comprende de 0,25% a 3% en peso de nanocargas carbonadas.

50 En una variante, la etapa de dilución se realiza en al menos dos etapas sucesivas, con el fin de afinar la dispersión, la primera conduce a un pre-material compuesto que comprende de 2,5% a 10% en peso, preferentemente de 2,5% a 5% en peso de nanocargas carbonadas, la segunda conduce a un pre-material compuesto que comprende de 0,25% a 3% en peso de nanocargas carbonadas.

Según esta variante, es posible obtener con precisión unos porcentajes muy bajos de nanocargas en la dispersión, evitando al mismo tiempo el riesgo de aglomeración de las nanocargas carbonadas en el seno de la dispersión.

Por "dispositivo de mezcla", se entiende, en la presente descripción, un equipo clásicamente utilizado en la industria de las materias plásticas. En este equipo, la composición polimérica y la mezcla-maestra se mezclan por medio de un dispositivo de gran cizallamiento, por ejemplo una extrusora con husillo doble co-rotativos o contra rotativos o un co-amasador.

- 5 Ejemplos de co-amasadores utilizables según la invención son amasadores BUSS® MDK46 y los de la serie BUSS® MKS o MX, comercializados por la sociedad BUSS AG, que están todos formados por un árbol de tornillo provisto de paletas, dispuesto en una vaina eventualmente calentadora formada por varias partes y cuya pared interna está provista de dientes de amasado adaptados para cooperar con las paletas para producir cizallamiento de la materia amasada. El árbol se hace rotar con un motor, y está provisto de un movimiento de oscilación en la dirección axial.
- 10 Estos co-amasadores pueden estar equipados de un sistema de fabricación de gránulos, adaptado por ejemplo a su orificio de salida, que puede estar formado por un tornillo de extrusión o por una bomba.

Los co-amasadores utilizables según la invención tienen preferentemente una relación de tornillo L/D que va de 7 a 22, por ejemplo de 10 a 20, mientras que las extrusoras co-rotativas tienen ventajosamente una relación L/D que va de 15 a 56, por ejemplo de 20 a 50.

- 15 Como dispositivo de mezcla, se puede utilizar, principalmente en el caso en el que la matriz polimérica sea a base de una base de resina elastómera sólida, un mezclador o triturador de cilindros (bi- o tricilíndricos).

Según la etapa a) del procedimientos según la invención, la introducción, en el dispositivo de mezcla, de la mezcla-maestra concentrada y de la matriz polimérica se puede hacer de diferentes formas, bien simultáneamente en dos partes de introducción separados, o bien sucesivamente en una misma zona de alimentación del mezclador.

- 20 La matriz polimérica puede ser de la misma naturaleza que la matriz polimérica que constituye la mezcla-maestra concentrada. Como variante, la mezcla-maestra concentrada comprende un dispersante y la matriz polimérica puede ser diferente de la matriz polimérica que constituye la mezcla-maestra concentrada.

- 25 A la salida de la etapa a) el pre-material compuesto se puede transformar eventualmente en una forma física sólida aglomerada, por ejemplo en forma de gránulos, o de polvo triturado, o en forma de alambre, banda o película (etapa b).

Según la etapa c) del procedimiento según la invención, el pre-material compuesto se introduce en una matriz polimérica encerrando al menos un polímero elegido entre un polímero termoplástico y una base de resina elastómera, tal como se han descrito anteriormente.

- 30 La etapa c) se puede realizar por medio de cualquier dispositivo clásico, en particular por medio de mezcladores internos, o de mezcladores o trituradores de cilindros (bi- o tricilíndricos). La cantidad de pre-material compuesto introducida en la matriz polimérica depende del porcentaje de nanocargas carbonadas que se desee añadir a esta matriz con el fin de obtener las propiedades mecánicas buscadas para el material compuesto obtenido.

- 35 Esta matriz polimérica comprende al menos un polímero, que puede ser idéntico a, (o diferente de), o a los utilizados en la fabricación de la mezcla-maestra, o en la preparación del pre-material compuesto, así como eventualmente diferentes aditivos, por ejemplo, lubricantes, pigmentos, estabilizantes, cargas o refuerzos, agentes anti-estáticos, fungicidas, agentes ignífugos, disolventes, agentes de expansión, modificadores de reología y sus mezclas.

El material compuesto obtenido se puede conformar según cualquier técnica apropiada, principalmente por inyección, extrusión, compresión o moldeado, seguido por un tratamiento de vulcanización o de reticulación en el caso en el que la matriz polimérica comprenda una base de resina elastomérica.

- 40 Como variante, la introducción del pre-material compuesto en la matriz polimérica según la etapa c) se puede efectuar en seco, directamente en la herramienta de conformado del material compuesto, tal como un dispositivo de inyección.

- 45 La resistencia al envejecimiento frente a la luz UV del material compuesto, obtenida según la invención, se puede controlar por la determinación de sus propiedades mecánicas después de una exposición a los UV durante más de un mes.

La presencia de nanocargas carbonadas con un porcentaje tan bajo como 1 ppm al 0,1% en peso permite además obtener un efecto comparable el efecto estándar obtenido con contenidos claramente superiores de negro de carbono, en términos de coloración intrínseca.

- 50 La invención se comprenderá mejor a la vista de los siguientes ejemplos no limitativos y puramente ilustrativos.

Ejemplos

Ejemplo 1: Efecto de los NTC sobre la estabilización UV del polietileno

5 Se ha preparado una mezcla-maestra (MB) que contiene 2,5% de NTC GRAPHISTRENGTH C100 producido por Arkema en polietileno HDPE, HMA 018 de Exxon-Mobil. La mezcla se ha realizado por mezcla en una extrusadora de tornillo doble CLEXTRAL BC21.

Las propiedades de esta mezcla-maestra (MB) se indican en la tabla 1.

Tabla 1

	MB
NTC (%)	2,5
HDPE, HMA 018 (%)	97,5
MFI 190°C, 2,16 Kg (g/10 min)	18
Resistencia a la tracción en el punto de fluencia, 50 mm/min (MPa)	22
Resistencia a la tracción en el punto de fluencia, 100 mm/min (MPa)	23
Resistencia a la rotura, 50 mm/min (MPa)	12
Resistencia a la rotura, 100 mm/min (MPa)	11
Alargamiento a la rotura, 50 mm/min (%)	180
Alargamiento a la rotura, 100 mm/min (%)	120

10 La mezcla-maestra MB se ha diluido en polietileno MDPE 3802 de Total Petrochemicals en seco en las mismas condiciones de mezcla con el fin de preparar 2 materiales compuestos que comprenden 2% y 4% de mezcla-maestra MB, es decir por lo tanto 2 materiales compuestos que comprenden 0,05% y 0,1% de NTC.

Las propiedades mecánicas (norma NF A 49-110, velocidad de elongación 100 mm/min) se han evaluado en los 2 materiales compuestos antes y después de la exposición UV.

La exposición UV se ha realizado sobre alteras 1BA, dimensiones 10x2 mm, cortadas según la norma ISO 527-2:

- Fuente de irradiación: lámpara Xenon (según la norma NF T 51-056)
- 15 - Intensidad de irradiación: 60±5 W/m²
- Filtro: Xenocromo 300, longitud de onda 300-400 nm
- Temperatura del fondo negro: 50±5°C
- Humedad relativa: 45±10%
- Duración de la exposición: 800 horas.

20 Las muestras se han acondicionado a temperatura ambiente durante 48 horas antes de realizar las medidas de tracción.

A modo comparativo, se han sometido a las mismas condiciones de ensayo muestras de polietileno MDPE 3802, MDPE 3802 B (MDPE 3802 aditivado de 2-2,5% de Negro de carbono) y HDPE 4206 B (HDPE 4206 aditivado de 2-2,5% de Negro de carbono) procedentes de Total Petrochemicals.

25 El conjunto de los resultados figura en la tabla 2.

Tabla 2

		MDPE 3802 (referencia)	MDPE 3802 B	HDPE 4206 B	MDPE 3802 + 2% MB	MDPE 3802 + 4% MB
Negro de carbono, %		0	2,0-2,5	2,0-2,5	0	0
NTC, %		0	0	0	0,05	0,1
Resistencia a la tracción en el punto de fluencia, (MPa)	Antes de exposición UV	18	16	19	16	16
	Después de exposición UV	8	20	24	20	20
Resistencia a la ruptura, (MPa)	Antes de exposición UV	23	24	22	23	17
	Después de exposición UV	21	28	30	28	27
Alargamiento a la ruptura, (%)	Antes de exposición UV	680	750	690	720	520
	Después de exposición UV	6	670	650	650	640
Evolución del alargamiento a la ruptura, (%)		-99	-10	-6	-10	+23

Estos ensayos han demostrado que el polietileno de media densidad MDPE 3802 de base ha perdido completamente sus propiedades mecánicas después de una exposición a los UV durante 800 horas.

- 5 Los grados comerciales MDPE 3802 B y HDPE 4206 B, estabilizado con negro de carbono presentan un comportamiento similar con una estabilidad frente a los UV satisfactoria.

La incorporación de 0,05% de NTC en el MDPE 3802 de base conduce a una estabilización UV similar a la obtenida con los 2-2,5% de negro de carbono presentes en el grado comercial MDPE 3802 B.

- 10 El MDPE 3802 aditivado con 0,1% de NTC presenta propiedades mecánicas iniciales en términos de resistencia y de alargamiento a la ruptura, inferiores a las del MDPE 3802 B, pero tiene propiedades equivalentes a las del MDPE 3802 B después de una exposición UV durante 800 horas.

Ejemplo 2: Efecto de los NTC sobre la coloración de un polietileno

- 15 La mezcla-maestra Graphistrength C M4-30 de la sociedad Arkema se ha diluido en polietileno, grado MDPE en una extrusadora de doble tornillo, en varias etapas para obtener una composición que comprende 0,25% de NTC. Esta composición se ha dosificado en seco directamente en la máquina de inyección produciendo materiales compuestos de diferentes contenidos de NTC.

Se han realizado determinaciones de coloración por reflexión en un ángulo de 10°, según la norma ISO 12-647. Para contenidos muy bajos, inferiores a 0,01%, principalmente que van de 5 ppm a menos de 100 ppm, los NTC son utilizables como pigmentos negros.

- 20 En la siguiente tabla 3, el parámetro L corresponde a la claridad del producto (L = 0, producto negro, L = 100, producto blanco), los parámetros a y b son próximos a 0 para productos negros.

Tabla 3

Contenido NTC, %	0 MDPE ref	0,001	0,005	0,01	0,05
L	85,36	59,08	33,93	28,08	24,5
a	-2,1	-0,05	-0,31	-0,36	-0,2
b	1,7	2,94	-0,01	-0,25	0,08

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de nanocargas carbonadas elegidas entre los nanotubos de carbono, las nanofibras de carbono, el grafeno o una mezcla de éstos en cualquier proporción, para mejorar la resistencia al envejecimiento frente a la luz UV, de un material compuesto que comprende una composición polimérica, caracterizada por que el contenido en nanocargas carbonadas está comprendido entre 1 ppm y 0,075% en peso, preferentemente entre 10 ppm y 0,075% en peso en relación con el material compuesto.
2. Utilización según la reivindicación 1 caracterizada por que las nanocargas carbonadas son nanotubos de carbono, solos o en mezcla con grafeno.
- 10 3. Utilización según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que la composición polimérica comprende una matriz polimérica que comprende al menos un polímero elegido entre un polímero termoplástico, una base de resina elastomérica y sus mezclas.
- 15 4. Utilización según la reivindicación 3, caracterizada por que el polímero termoplástico se elige entre los homo- y copolímeros de olefinas tales como el polietileno, el polipropileno, el polibutadieno, el polibutileno y los copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno; los homo- y copolímeros acrílicos y los poli(met)acrilatos de alquilo tales como el poli(metacrilato de metilo); las homo- y copoliámidas; los policarbonatos; los poliésteres entre ellos poli(tereftalato de etileno) y el poli(tereftalato de butileno); los poliéteres tales como el poli(éter de fenileno), el poli(oximetileno) y el poli(oxietileno) o poli(etilenglicol); el poliestireno; los copolímeros de estireno y de anhídrido maléico; el poli(cloruro de vinilo); los polímeros fluorados tales como el poli(fluoruro de vinilideno), el politetrafluoroetileno y el policlorotrifluoroetileno; los cauchos naturales o sintéticos; los poliuretanos termoplásticos; las poliaryl éter cetonas (PAEK) tales como la polieteretercetona (PEEK) y la poliéter cetona cetona (PEKK); la poliéterimida; la polisulfona; el poli(sufuro de fenileno); el acetato de celulosa; el poli(acetato de vinilo); y sus mezclas.
- 20 5. Utilización según la reivindicación 3, caracterizada por que la base de resina elastomérica se elige entre los elastómeros fluorocarbonados o fluorosiliconados; los homo- y copolímeros del butadieno, eventualmente funcionalizados con monómeros insaturados tales como el anhídrido maléico, el ácido (met)acrílico, el acrilonitrilo (NBR) y/o el estireno (SBR; SBS; SEBS); el neopreno (o policloropreno); el poliisobutileno (PIB); el poliisopropileno (PIP); el poliisopreno; los copolímeros de isopreno con el estireno, el butadieno, el acrilonitrilo y/o el metacrilato de metilo; los copolímeros a base de propileno y/o de etileno y principalmente los terpolímeros a base de etileno, de propileno y de dienos (EPDM), así como los copolímeros de estas olefinas con un (met)acrilato de alquilo o acetato de vinilo; los cauchos naturales (NR); los cauchos butil halogenados; los elastómeros de silicona tales como los poli(dimetilsiloxanos) de extremos vinílicos; los poliuretanos (PU); los plastómeros que comprenden olefinas de C-4, C-5, C-6, C-8, C-9, o C-12; los poliésteres; los polímeros acrílicos tales como el poli(acrilato de butilo) portador de funciones ácido carboxílico o epoxi; así como sus derivados modificados o funcionalizados y sus mezclas.
- 25 30 35 6. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que el material compuesto se utiliza para la preparación de una película que comprende un contenido comprendido entre 10 ppm y 0,075% en peso de nanocargas carbonadas, teniendo dicha película un espesor de 10 µm a 50 µm y absorbiendo al menos 5% de la luz UV, visible o IR en transmisión.