

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 331**

51 Int. Cl.:

C08K 3/04 (2006.01)

H01B 1/24 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 25/00 (2006.01)

C08K 13/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.01.2013 PCT/EP2013/050964**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.07.2013 WO13107876**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2013 E 13700582 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2804898**

54 Título: **Un procedimiento de preparación de una composición conductora usando una mezcla madre.**

30 Prioridad:

20.01.2012 EP 12151931

13.11.2012 WO PCT/EP2012/072471

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

02.08.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROUSSEAU, DIMITRI;
DUC, MICHEL;
LODEFIER, PHILIPPE y
LHOST, OLIVIER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 628 331 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

Un procedimiento de preparación de una composición conductora usando una mezcla madre

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición de polímero que comprende nanotubos de carbono. En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de composiciones de polímero conductoras que comprenden nanotubos de carbono.

A medida que los dispositivos electrónicos se vuelven más pequeños y más rápidos, su sensibilidad a cargas electrostáticas se incrementa y se ha proporcionado embalaje electrónico para mejorar las propiedades disipativas electrostáticas. El embalaje de productos electrónicos está diseñado para evitar la acumulación de cargas eléctricas estáticas y la descarga electrostática consecutiva (ESD) que puede ser responsable de daños graves a los productos electrónicos y dar lugar a defectos del producto y altas tasas de desecho.

Con el fin de asegurar la protección de ESD, los polímeros inherente y eléctricamente aislantes pueden hacerse conductores o disipativos incorporando cargas conductoras (tales como negro de humo, CB) permitiendo la disipación eficaz de cargas eléctricas estáticas.

Los productos plásticos actualmente conductores o disipativos están dominados por el CB, principalmente porque el CB es relativamente barato en comparación con otras cargas conductoras, tales como fibra de carbono, nanotubos de carbono (CNT), fibra de metal, fibra de carbono recubierta de metal, y polvo de metal. El nivel de adición de CB debe ser suficiente de forma que las partículas creen una ruta conductora a través de los materiales. En consecuencia, se requieren altos niveles de CB (15-30 %) para cumplir los requisitos, que alteran las propiedades físicas críticas del polímero básico tales como resistencia al impacto, alargamiento y viscosidad del compuesto.

Estas propiedades necesitan conservarse cuando se usan otras cargas en lugar de CB como cargas conductoras. No obstante, se requiere una concentración mínima para obtener la conductividad deseada. Puesto que otras cargas son más caras que el CB, sigue habiendo una necesidad de proporcionar composiciones conductoras mejoradas que son eléctricamente aislantes.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar una composición conductora, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de (a) proporcionar una mezcla madre que comprende al menos el 5 % en peso de nanotubos de carbono basado en el peso total de la mezcla madre, y una poliolefina y/o copolímero estirénico; (b) mezclar la mezcla madre de la etapa (a) con poliestireno o poliestireno modificado o mezcla de los mismos, y con una poliolefina, en cantidades de manera que se obtenga la composición conductora que comprende como máximo el 1,90 % en peso de nanotubos de carbono basado en el peso total de la composición.

Las reivindicaciones independientes y dependientes exponen las características particulares y preferidas de la invención. Las características de las reivindicaciones dependientes pueden combinarse con las características de las reivindicaciones independientes u otras dependientes, según sea apropiado.

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

Tal como se usa en el presente documento, las formas singulares «un», «una», «el» y «la» incluyen tanto los referentes singulares como plurales a menos que el contenido dicte claramente lo contrario. A modo de ejemplo, «un poliestireno» significa un poliestireno o más de un poliestireno.

Los términos «que comprende», «comprende» y «compuesto/a de», tal como se usan en el presente documento, son sinónimos con «que incluye», «incluye» o «que contiene», «contiene», y son inclusivos o de final abierto y no excluyen miembros, elementos o etapas de procedimiento adicionales y no enumerados. Se apreciará que los términos «que comprende», «comprende» y «compuesto/a de», tal como se usan en el presente documento, comprenden los términos «que consiste en», «consiste» y «consiste en».

La enumeración de intervalos numéricos mediante criterios de valoración incluye todos los números enteros y, cuando sea apropiado, las fracciones subsumidas dentro de ese intervalo (por ejemplo, de 1 a 5 puede incluir 1, 2, 3, 4 cuando se hace referencia a, por ejemplo, un número de elementos, y también puede incluir 1,5, 2, 2,75 y 3,80, cuando se hace referencia a, por ejemplo, mediciones). La enumeración de criterios de valoración también incluye los propios valores de criterio de valoración (por ejemplo, de 1,0 a 5,0 incluye tanto 1,0 como 5,0).

Cualquier intervalo numérico enumerado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos subsumidos en el mismo.

La presente invención proporciona una composición conductora que comprende un poliestireno o poliestireno modificado o mezcla de los mismos, en la que la composición comprende además una poliolefina; y en la que la

composición comprende además como máximo el 1,90 % en peso de nanotubos de carbono, basado en el peso total de la composición.

En una realización, la composición comprende el producto de mezcla por fusión de dicho poliestireno o poliestireno modificado o mezcla de los mismos, dicha poliolefina o dichos nanotubos de carbono.

5 Tal como se usa en el presente documento, el término «mezcla por fusión» implica el uso de fuerza de cizalla, fuerza extensional, 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 el equipo de procesamiento en el que las fuerzas mencionadas anteriormente se ejercen mediante un solo tornillo, múltiples tornillos, tornillos de corrotación o contrarrotación engranados entre sí, tornillos de corrotación o contrarrotación no engranados entre sí, tornillos recíprocos, tornillos con pernos, cilindros con pernos, rodillos, pistones, rotores helicoidales, o combinaciones que comprenden al menos uno de los anteriores. La mezcla por fusión puede llevarse a cabo en máquinas tales como, extrusoras de un solo tornillo o de múltiples tornillos, amasadora Buss, mezcladoras Eirich, Henschel, de tipo Helicone, mezcladora Ross, Banbury, molinos de rodillos, máquinas de moldeo tales como máquinas de moldeo por inyección, máquinas de formación al vacío, máquinas de moldeo por soplado, o similares, o combinaciones que comprenden al menos una de las máquinas anteriores. Generalmente es deseable durante la fusión o mezcla de la solución de la composición conferir una energía específica de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 kilovatios-hora/kilogramo (kWh/kg) de la composición. En una realización preferida, la mezcla por fusión se realiza en una extrusora de doble tornillo, tal como una extrusora de doble tornillo de corrotación de Brabender.

20 Preferentemente, la composición comprende al menos dos fases inmiscibles: una fase de poliestireno y una fase de poliolefina.

En algunas realizaciones, la composición puede comprender al menos el 30 % en peso del poliestireno o poliestireno modificado o mezcla de los mismos, basado en el peso total de la composición. Preferentemente, la composición comprende al menos el 35 % en peso, por ejemplo, al menos el 40 % en peso, por ejemplo, al menos el 45 % en peso, más preferentemente al menos el 50 % en peso del poliestireno o poliestireno modificado o mezcla de los mismos, aún más preferentemente al menos el 54 % en peso del poliestireno o poliestireno modificado o mezcla de los mismos, basado en el peso total de la composición.

Los ejemplos no limitantes de poliestirenos adecuados que pueden usarse en la composición comprenden poliestireno, poliestireno modificado, o mezclas de poliestireno y poliestireno modificado.

30 En el poliestireno modificado, parte del estireno puede estar reemplazado por monómeros insaturados copolimerizables con estireno, por ejemplo, alfa-metil estireno o (met)acrilatos. Otros ejemplos que pueden mencionarse son cloropoliestireno, polialfa-metil estireno, 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 estirenoacrilonitrilo-acrilato de alquilo.

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

40 Los poliestirenos pueden prepararse mediante una serie de procedimientos. Este procedimiento es bien conocido por los expertos en la materia y se describe, por ejemplo, en la referencia mencionada anteriormente.

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

El caucho puede prepararse mediante una serie de procedimientos, preferentemente mediante emulsión o polimerización de solución. Estos procedimientos son bien conocidos por los expertos en la materia.

45 Si está presente, preferentemente el caucho está presente en una cantidad de aproximadamente el 3 al 15 % en peso. El polibutadieno es un caucho particularmente útil.

Preferentemente, el poliestireno modificado es poliestireno modificado con caucho.

50 En una realización, el poliestireno modificado con caucho es un poliestireno de alto impacto (HIPS). El procedimiento para fabricar HIPS es bien conocido por 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, puede iniciarse mediante calentamiento y/o mediante un iniciador, a modo de ejemplo, un iniciador de radical. El caucho puede estar «disuelto» en el monómero de estireno. Los tipos de caucho habituales utilizados en la fabricación de HIPS incluyen polibutadieno (PB), caucho de estireno-butadieno (SBR), y caucho de estireno-butadieno-estireno (SBS). El poliestireno puede formarse inicialmente a partir del monómero de estireno dentro de la solución de caucho homogénea en estireno. En el HIPS, una parte del estireno puede estar reemplazado por monómeros insaturados copolimerizables con estireno tales como otros monómeros

monovinil aromáticos, alquil ésteres de ácido acrílico o metacrílico y acrilonitrilo. Los ejemplos no limitantes de procedimientos adecuados para preparar HIPS se describen en el documento NS2010/240832.

Ventajosamente, el poliestireno modificado es un HIPS o una mezcla de poliestireno y HIPS. En una realización, la composición comprende al menos el 30 % en peso de HIPS o una mezcla de poliestireno e HIPS, basado en el peso total de la composición. Por ejemplo, la composición comprende al menos el 35 %, al menos el 40 %, al menos el 45 %, al menos el 50 % en peso de HIPS o una mezcla de HIPS y poliestireno, basado en el peso total de la composición. La composición también comprende al menos una poliolefina. Tal como se usa en el presente documento, los términos «polímero de olefina» y «poliolefina» se usan intercambiamente.

En una realización, la composición comprende como máximo el 70 %, por ejemplo, como máximo el 60 %, en peso de poliolefina basado en el peso total de la composición. Por ejemplo, la composición comprende al menos el 15 % en peso, por ejemplo, al menos el 20 %, por ejemplo, al menos el 25 %, por ejemplo, al menos el 30 % de poliolefina basado en el peso total de la composición, preferentemente, al menos el 35 % de poliolefina basado en el peso total de la composición, preferentemente, al menos el 40 % de poliolefina basado en el peso total de la composición.

Las poliolefinas adecuadas usadas en la presente invención pueden ser cualquier homopolímero de olefina o cualquier copolímero de una olefina o uno o más comonómeros. Tal como se usa en el presente documento, el término «homopolímero» se refiere a un polímero que se fabrica uniendo monómeros (preferentemente olefina, preferentemente etileno), en ausencia de comonómeros. Tal como se usa en el presente documento, el término «copolímero» se refiere a un polímero, que se fabrica uniendo dos tipos diferentes de monómeros en la misma cadena de polímero. Las poliolefinas pueden ser atácticas, sindiotácticas o isotácticas. La olefina puede ser monoolefina, o di-olefina. La monoolefina puede ser, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno o 1-octeno, pero también cicloolefinas tales como, por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno o norborneno. Preferentemente, la olefina es alfa-olefina. La di-olefina también puede ser, por ejemplo, butadieno (tal como 1,3-butadieno), 1,2-propadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 1,5-ciclooctadieno, norbornadieno, dicitopentadieno, 1,3-heptadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 2-etil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno o 2,4-hexadieno.

El comonómero, si está presente, es diferente de la olefina y se elige de tal manera que se adecuado para la copolimerización con la olefina. El comonómero también puede ser una olefina, tal como se ha definido anteriormente. Los comonómeros pueden comprender, pero sin limitación, alfa-olefinas C₂-C₂₀ alifáticas. Los ejemplos de alfa-olefinas C₂-C₂₀ alifáticas incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. Los ejemplos adicionales de comonómeros adecuados son acetato de vinilo (H₃C-C(=O)O-CH=CH₂) o alcohol de vinilo («HO-CH=CH₂», que como tal no es estable y tiende a polimerizarse). Los ejemplos de copolímeros de olefina adecuados para su uso en la presente composición son copolímeros aleatorios de propileno y etileno, copolímeros aleatorios de propileno y 1-buteno, copolímeros heterofásicos de propileno y etileno, copolímeros de etileno-buteno, copolímeros de etileno-hexeno, copolímeros de etileno-octeno, copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno y alcohol de vinilo (EVOH).

La cantidad de comonómero puede ser del 0 al 12 % en peso, basado en el peso de la poliolefina, más preferentemente puede ser del 0 al 9 % en peso y lo más preferentemente puede ser del 0 al 7 % en peso. Un copolímero puede ser un copolímero aleatorio o en bloque (heterofásico). Preferentemente, el copolímero es un copolímero aleatorio.

Las poliolefinas preferidas para su uso en la presente composición son homopolímeros de olefina y copolímeros de una olefina y opcionalmente uno o más comonómeros. En una realización preferida, la poliolefina es un homopolímero o un copolímero de etileno, o propileno. En una realización, la poliolefina se selecciona entre el grupo que comprende polietileno, polipropileno o una combinación de los mismos. Preferentemente, la poliolefina se selecciona entre homopolímeros y copolímeros de polietileno y polipropileno. Preferentemente, la poliolefina es polietileno o polipropileno, o un copolímero de los mismos.

En una realización preferida, la poliolefina se selecciona entre el grupo que comprende poliolefina de baja densidad lineal, poliolefina de baja densidad, y poliolefina de alta densidad.

En una realización, la poliolefina tiene una densidad de 0,890 a 0,975 g/cm³, preferentemente de 0,890 a 0,960 g/cm³, preferentemente de 0,890 a 0,930 g/cm³, preferentemente de 0,890 a 0,925 g/cm³, preferentemente de 0,890 a 0,920 g/cm³ con la densidad estando determinada con el ensayo normalizado de ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C.

Preferentemente, la poliolefina es una poliolefina de baja densidad lineal. Preferentemente, la poliolefina se selecciona entre el grupo que comprende polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), y polietileno de alta densidad (HDPE). El polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y el polietileno de baja densidad adecuados tienen una densidad de por debajo de 0,930 g/cm³ con la densidad estando determinada con el ensayo normalizado de ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C. El polietileno de alta densidad (HDPE) adecuado tiene una densidad que varía de 0,940 a 0,975 g/cm³, con la densidad estando determinada con el ensayo normalizado de ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C. Preferentemente, la

poliolefina es polietileno de baja densidad lineal (LLDPE).

Los polietilenos de baja densidad lineales están comercialmente disponibles, por ejemplo, a través de Total Petrochemicals, a través de Exxon con el nombre comercial Escorene o a través de Dow Chemicals con el nombre comercial DOWLEX. Como alternativa, pueden prepararse fácilmente mediante los procedimientos de polimerización del estado de la técnica tales como los descritos en los documentos U.S. 4.354.009, U.S. 4.076.698, solicitud de patente europea 4645 (publicada con fecha 17-10-79), y el documento U.S. 4.128.607. Los polímeros de polietileno de baja densidad lineal adecuados pueden ser copolímeros de etileno y una cantidad menor, por ejemplo, menos del 20 % molar, preferentemente menos del 15 % molar, de una alfa olefina de 3 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono, lo más preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono.

Los copolímeros de baja densidad lineal preferidos pueden prepararse a partir de etileno y una o más alfa olefinas seleccionadas entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno, lo más preferentemente 1-buteno. Los polímeros de densidad deseada pueden obtenerse controlando la relación de copolimerización de alfa olefina y la proporción de formación del polímero durante la copolimerización. La adición de cantidades crecientes de los comonómeros a los copolímeros da como resultado una reducción de la densidad del copolímero.

La poliolefina, tal como el polietileno, puede prepararse, tal como se conoce en la técnica, en presencia de cualquier catalizador conocido en la técnica. Tal como se usa en el presente documento, el término «catalizador» se refiere a una sustancia que causa un cambio en la velocidad de una reacción de polimerización sin que ella misma se consuma en la reacción. En la presente invención, es especialmente aplicable a catalizadores adecuados para la polimerización de etileno a polietileno. Se hará referencia a estos catalizadores como catalizadores de polimerización de etileno o catalizadores de polimerización. En una realización de la invención, la composición de polímero comprende una poliolefina preparada en presencia de un catalizador seleccionado entre el catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador de metaloceno o un catalizador de cromo. En una realización preferida de la invención, la composición de polímero comprende una poliolefina preparada en presencia de un catalizador seleccionado entre el catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador de metaloceno, o ambos; preferentemente preparada en presencia de un catalizador de metaloceno.

La expresión «catalizadores de cromo» se refiere a catalizadores obtenidos mediante la deposición de óxido de cromo en un soporte, por ejemplo, un soporte de sílice o aluminio. Los ejemplos ilustrativos de catalizadores de cromo comprenden, pero sin limitación, CrSiO_2 o CrAl_2O_3 .

La expresión «catalizador de Ziegler-Natta» o «catalizador de ZN» se refiere a catalizadores que tienen una fórmula general M^1X_v , en la que M^1 es un compuesto de metal de transición seleccionado entre el grupo de IV a VII de la tabla periódica de elementos, en la que X es un halógeno, y en la que v es la valencia del metal. Preferentemente, M^1 es un metal del grupo IV, grupo V o grupo VI, más preferentemente titanio, cromo o vanadio y lo más preferentemente titanio. Preferentemente, X es cloro o bromo, y lo más preferentemente, cloro. Los ejemplos ilustrativos de los compuestos de metal de transición comprenden, pero sin limitación, TiCl_3 y TiCl_4 . Los catalizadores de ZN adecuados para su uso en la invención se describen en los documentos US6930071 y US6864207.

La expresión «catalizador de metaloceno» se usa en el presente documento para describir cualquier complejo de metal de transición que consiste en átomos de metal enlazados a uno o más ligandos. Los catalizadores de metaloceno son compuestos de los metales de transición de Grupo 4 de la tabla periódica tal como titanio, zirconio, hafnio, etc., y tienen una estructura coordinada con un compuesto de metal y ligandos compuestos de uno o más grupos ciclo-pentadienilo, indenilo, fluorenilo o sus derivados. La estructura y geometría del metaloceno pueden variarse para adaptarse a la necesidad específica del productor dependiendo del polímero deseado. Los metalocenos comprenden un solo sitio de metal, que permite un mayor control de la ramificación y la distribución de peso molecular del polímero. Los monómeros se insertan entre el metal y la cadena de crecimiento de polímero.

En una realización, el catalizador de metaloceno tiene una fórmula general (I) o (II):



o



en la que los metalocenos según la fórmula (I) son metalocenos no ramificados y los metalocenos según la fórmula (II) son metalocenos puenteados; en la que dicho metaloceno según la fórmula (I) o (II) tiene dos Ar enlazados a M que pueden ser los mismos o diferentes entre sí;

en la que Ar es un anillo, grupo o resto aromático y en la que Ar se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, en la que cada uno de dichos grupos puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente

cada uno entre el grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR^2_3 en el que R^2 es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P;

5 en la que M es un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en titanio, zirconio, hafnio y vanadio; y preferentemente es zirconio;

10 en la que cada Q se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en halógeno; un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en la que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P; y

15 en la que R^1 es un grupo o resto divalente que puentea los dos grupos Ar y se selecciona entre el grupo que consiste en un alquileo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, un germanio, un silicio, un siloxano, una alquifosfina y una amina, y en la que R^1 está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente cada uno entre el grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR^3_3 en el que R^3 es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P.

20 La expresión «hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono», tal como se usa en el presente documento pretende referirse a un resto seleccionado entre el grupo que comprende un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineal o ramificado; cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{20}$; arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$; alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ y arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$, o una combinación de los mismos. Los grupos hidrocarbilo ejemplares son metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo, y fenilo. Los átomos de halógeno ejemplares incluyen cloro, bromo, flúor o yodo y de estos átomos de halógeno, se prefieren flúor y cloro.

25 Tal como se usa en el presente documento, el término «alquilo» por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo de radical hidrocarburo saturado lineal o ramificado unido mediante enlaces de carbono-carbono simples que tienen 1 o más átomos de carbono, por ejemplo, de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, de 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, de 2 a 3 átomos de carbono. Cuando se usa un subíndice en el presente documento después de un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que puede contener el grupo nombrado. De este modo, por ejemplo, alquilo C_{1-12} significa un alquilo de 1 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquilo C_{1-12} son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, *terc*-butilo, pentilo y sus isómeros de cadena, hexilo y sus isómeros de cadena, heptilo y sus isómeros de cadena, octilo y sus isómeros de cadena, nonilo y sus isómeros de cadena, decilo y sus isómeros de cadena, undecilo y sus isómeros de cadena, dodecilo y sus isómeros de cadena.

35 Tal como se usa en el presente documento, la expresión «alquilo C_{3-20} », por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical alquilo cíclico saturado o parcialmente saturado que contiene de 3 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de cicloalquilo C_{3-20} incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo.

40 Tal como se usa en el presente documento, la expresión «arilo C_{6-20} », por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo hidrocarbilo aromático y poliinsaturado que tiene un solo anillo (es decir, fenilo) o múltiples anillos aromáticos condensados entre sí (por ejemplo, naftaleno), o unidos covalentemente, conteniendo típicamente de 6 a 20 átomos de carbono; en el que al menos un anillo es aromático. Los ejemplos de arilo C_{6-20} incluyen fenilo, naftilo, indanilo, bifenilo, o 1,2,3,4-tetrahidro-naftilo.

45 El término «arilalquilo», como un grupo o parte de un grupo, se refiere a un alquilo, tal como se ha definido en el presente documento, en el que uno o más átomos de hidrógeno están reemplazados por un arilo, tal como se ha definido en el presente documento. Los ejemplos de radicales arilalquilo incluyen bencilo, fenetilo, dibencilmetilo, metilfenilmetilo, 3-(2-naftil)-butilo, y similares.

Tal como se usa en el presente documento, el término «alquilarilo», por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo arilo, tal como se ha definido en el presente documento, en el que uno o más átomos de hidrógeno están reemplazados por un alquilo, tal como se ha definido en el presente documento.

50 La expresión «hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono» se refiere a un radical que tiene la fórmula $-\text{O}-\text{R}_a$ en la que R_a es hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbilo preferidos son grupos alcoxi. El término «alcoxi» o «alquiloxi», tal como se usa en el presente documento, se refiere a un radical que tiene la fórmula $-\text{O}-\text{R}_b$ en la que R_b es alquilo. Los ejemplos no limitantes de grupos alcoxi adecuados incluyen metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, sec-butoxi, *terc*-butoxi, pentiloxi, amiloxi, hexiloxi, heptiloxi y octiloxi. Los grupos hidrocarbilo preferidos son metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, y amiloxi.

55 Los ejemplos ilustrativos de catalizadores de metaloceno comprenden, pero sin limitación, dicloruro de bis(ciclopentadienil) zirconio (Cp_2ZrCl_2), dicloruro de bis(ciclopentadienil) titanio (Cp_2TiCl_2), dicloruro de

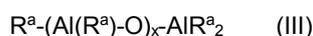
bis(ciclopentadienil) hafnio (Cp_2HfCl_2); dicloruro de bis(tetrahidroindenil) zirconio, dicloruro de bis(indenil) zirconio, y dicloruro de bis(n-butyl-ciclopentadienil) zirconio, dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio, dicloruro de etilenbis(1-indenil) zirconio, dicloruro de dimetilsilen bis(2-metil-4-fenil-inden-1-il) zirconio, dicloruro de difenilmetilen (ciclopentadienil)(fluoren-9-il) zirconio, y dicloruro de dimetilmelilen [1-(4-terc-butyl-2-metil-ciclopentadienil)](fluoren-9-il) zirconio.

Los catalizadores de metaloceno pueden proporcionarse en un soporte sólido. El soporte puede ser un sólido inerte, orgánico o inorgánico, que es no reactivo químicamente con cualquiera de los componentes del catalizador de metaloceno convencional. Los materiales de soporte adecuados para el catalizador soportado de la presente invención incluyen óxidos orgánicos sólidos, tales como sílice, alúmina, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de torio, así como óxidos mezclados de sílice y uno o más óxidos de metal de Grupo 2 o 13, tales como óxidos mezclados de sílice-magnesia y sílice-alúmina. El sílice, la alúmina, y los óxidos mezclados de sílice y uno o más óxidos de metal de Grupo 2 o 13 son materiales de soporte preferidos. Los ejemplos preferidos de dichos óxidos mezclados son los de sílice-alúmina. El sílice es el más preferido. El sílice puede estar en forma granular, aglomerada, pirógena o de otro tipo. El soporte es preferentemente un compuesto de sílice. En una realización preferida, el catalizador de metaloceno se proporciona en un soporte sólido, preferentemente un soporte de sílice.

Preferentemente, el catalizador de metaloceno está activado con un cocatalizador. El cocatalizador, que activa el componente de catalizador de metaloceno, puede ser cualquier cocatalizador conocido para este fin tal como un cocatalizador que contiene aluminio, un cocatalizador que contiene boro o un catalizador fluorado. El cocatalizador que contiene aluminio puede comprender un alumoxano, un aluminio de alquilo, un ácido Lewis y/o un soporte de catalítico fluorado.

En una realización, el alumoxano se usa como un agente de activación para el catalizador de metaloceno. El alumoxano puede usarse en conjunción con un catalizador con el fin de mejorar la actividad del catalizador durante la reacción de polimerización.

Tal como se usa en el presente documento, el término «alumoxano» y «aluminoxano» se usan intercambiamente, y se refieren a una sustancia, que es capaz de activar el catalizador de metaloceno. En una realización, los alumoxanos comprenden alquil alumoxanos lineales y/o cíclicos oligoméricos. En una realización adicional, el alumoxano tiene la fórmula (III) o (IV)



para alumoxanos oligoméricos y lineales; o



para alumoxanos oligoméricos y cíclicos

en la que x es 1-40, y preferentemente 10-20;

en la que y es 3-40, y preferentemente 3-20; y

en la que cada R^a se selecciona independientemente entre un alquilo C_1-C_8 , y preferentemente es metilo.

En una realización preferida, el alumoxano es metilalumoxano (MAO).

En una realización, el catalizador usado para preparar la poliolefina es un catalizador de metaloceno-alumoxano soportado que comprende un metaloceno y un alumoxano que están unidos en un soporte de sílice poroso.

La composición comprende como máximo el 1,90 % en peso de nanotubos de carbono (CNT), basado en el peso total de la composición.

Los nanotubos de carbono adecuados usados en la presente invención pueden estar caracterizados generalmente 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.

Los nanotubos de carbono adecuados, también denominados como «nanotubos» en el presente documento, pueden tener forma cilíndrica y estar relacionados estructuralmente con los fullerenos, un ejemplo del cual es el fullereno de Buckminster (C_{60}). Los nanotubos de carbono adecuados pueden estar abiertos o encapsulados en sus extremos. El encapsulado del extremo 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 más preferentemente más del 99,9 % de su peso total en carbono. Sin embargo, también pueden estar presentes cantidades menores de otros átomos.

Los nanotubos de carbono adecuados que van a usarse en la presente invención pueden prepararse mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica. Pueden prepararse mediante la descomposición de catalizador de hidrocarburos, una técnica que se denomina deposición de vapor de carbono catalítico (CCVD). Otros procedimientos para preparar nanotubos de carbono incluyen el procedimiento de descarga por arco, la descomposición de plasma de hidrocarburos o la pirólisis de la poliolefina seleccionada en las condiciones oxidativas

seleccionadas. Los hidrocarburos de partida pueden ser acetileno, etileno, butano, propano, etano, metano o cualquier otro compuesto que contenga carbono volátil o gaseoso. El catalizador, si está presente, se usa en forma pura o 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 retirar estos subproductos y las impurezas. Esto puede llevarse a cabo según las siguientes dos etapas:

1) la disolución de las partículas de soporte, llevadas a cabo típicamente con un agente apropiado que depende de la naturaleza del soporte y

2) la retirada del componente de carbono pirolítico, basándose típicamente en los procedimientos de oxidación o de reducción.

Los nanotubos pueden existir como nanotubos monocapa (SWNT) y nanotubos multicapa (MWNT), es decir, nanotubos que tienen una sola capa y nanotubos que tienen más de una capa, respectivamente. En los nanotubos monocapa, una lámina de átomos de un átomo de espesor, por ejemplo, una lámina de grafito de un átomo de espesor (también denominada grafeno), se enrolla a la perfección para formar un cilindro. Los nanotubos multicapa consisten en una serie de dichos cilindros dispuestos concéntricamente. La disposición en un nanotubo multicapa puede describirse mediante el denominado modelo de la muñeca rusa, en el que una muñeca más grande se abre para mostrar una muñeca más pequeña.

En una realización, los nanotubos son nanotubos de carbono multicapa, más preferentemente nanotubos de carbono multicapa que tienen un promedio de 5 a 15 capas.

Los nanotubos, independientemente de si son monocapa o multicapa, pueden estar caracterizados por su diámetro externo o por su longitud o por ambos.

Los nanotubos monocapa están caracterizados preferentemente por un diámetro externo de al menos 0,5 nm, más preferentemente de al menos 1 nm, y más preferentemente de al menos 2 nm. Preferentemente, su diámetro externo es de como máximo 50 nm, más preferentemente de como máximo 30 nm y más preferentemente de como máximo 10 nm. Preferentemente, la longitud de los nanotubos monocapa es de al menos 0,1 μm , más preferentemente de al menos 1 μm , incluso más preferentemente de al menos 10 μm . Preferentemente, su longitud es de como máximo 50 mm, más preferentemente de como máximo 25 mm.

Los nanotubos multicapa están caracterizados preferentemente por un diámetro externo 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 de como máximo 100 nm, lo más preferentemente de como máximo 80 nm, 60 nm o 40 nm, y lo más preferentemente de como máximo 20 nm. Lo más preferentemente, el diámetro externo está en el intervalo de 10 nm a 20 nm. La longitud preferida de los nanotubos multicapa 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 de como máximo 20 mm, más preferentemente de como máximo 10 mm, 500 μm , 250 μm , 100 μm , 75 μm , 50 μm , 40 μm , 30 μm o 20 μm , y lo más preferentemente de como máximo 10 μm . La longitud más preferida está en el intervalo de 100 nm a 10 μm . En una realización, los nanotubos de carbono multicapa tienen un diámetro externo promedio en el intervalo de 10 nm a 20 nm o una longitud promedio en el intervalo de 100 nm a 10 μm o ambos.

Los nanotubos de carbono preferidos son nanotubos de carbono que tienen un área superficial de 200-400 m^2/g (medida por el procedimiento BET).

Los nanotubos de carbono preferidos son nanotubos de carbono que tienen un número medio de 5-15 capas.

Los ejemplos no limitantes de nanotubos de carbono multicapa comercialmente disponibles son Graphistrength™ 100, disponible a través de Arkema, Nanocyl™ NC 7000 disponible a través de Nanocyl, FloTube™ 9000 disponible a través de CNano Technology, Baytubes® C 150 B disponible a través de Bayer Material Science.

En las realizaciones preferidas, dichos nanotubos de carbono se proporcionan como una mezcla madre de poliolefina o copolímero estirénico. Tal como se usa en el presente documento, el término «mezcla madre» se refiere a concentrados de material activo (tales como los nanotubos de carbono) en un polímero, que pretenden incorporarse posteriormente en otro polímero (compatible o no compatible con el polímero ya contenido en estas mezclas madre). El uso de nanotubos de carbono que contienen mezclas madre hace que los procedimientos sean más fácilmente adaptables a escala industrial, en comparación con la incorporación directa de polvo de nanotubos de carbono.

En una realización, la composición comprende al menos el 0,10 % en peso de nanotubos de carbono, relativo al peso total de la composición. Por ejemplo, la composición 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, relativo 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 preferentemente al menos el 0,65 % en peso, lo más preferentemente al menos el 0,68 % en peso, relativo al

peso total de la composición.

En una realización, la composición 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, basado en el peso total de la composición.

En una realización, la composición comprende:

al menos el 40 % en peso de poliestireno o poliestireno modificado, o una mezcla de los mismos, basado en el peso total de la composición, preferentemente al menos el 45 %, más preferentemente al menos el 50 % en peso de poliestireno o poliestireno modificado, o una mezcla de los mismos; preferentemente de poliestireno de alto impacto o una mezcla de poliestireno de alto impacto y poliestireno; al menos el 15 % en peso de poliolefina, basado en el peso total de la composición, preferentemente al menos el 20 % en peso de poliolefina, preferentemente al menos el 25 % en peso de poliolefina, preferentemente al menos el 30 % en peso de poliolefina, preferentemente al menos el 40 % en peso de poliolefina, preferentemente de polietileno o polipropileno; y

como máximo el 1,90 % en peso de nanotubos de carbono, preferentemente como máximo el 1,75 % en peso de nanotubos de carbono, preferentemente como máximo el 1,50 % en peso de nanotubos de carbono, preferentemente como máximo el 1,25 % en peso de nanotubos de carbono, preferentemente como máximo el 1,00 %, por ejemplo, como máximo el 0,95 %, por ejemplo, como máximo el 0,90 %, en peso de nanotubos de carbono basado en el peso total de la composición.

En una realización, la composición comprende:

al menos el 40 % en peso de poliestireno o poliestireno modificado, o una mezcla de los mismos, basado en el peso total de la composición, preferentemente al menos el 45 % en peso de poliestireno o poliestireno modificado, o una mezcla de los mismos; preferentemente de poliestireno de alto impacto o una mezcla de poliestireno de alto impacto y poliestireno;

como máximo el 60 % en peso de poliolefina, preferentemente como máximo el 55 % en peso de poliolefina, y al menos el 15 % en peso de poliolefina, preferentemente al menos el 20 % en peso de poliolefina, preferentemente al menos el 25 % en peso de poliolefina, preferentemente al menos el 30 % en peso de poliolefina, preferentemente al menos el 40 % en peso de poliolefina, basado en el peso total de la composición; preferentemente de polietileno o polipropileno; y

al menos el 0,10 % en peso de nanotubos de carbono, preferentemente al menos el 0,30 % en peso de nanotubos de carbono, preferentemente al menos el 0,40 % en peso de nanotubos de carbono, 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 preferentemente al menos el 0,65 % en peso, lo más preferentemente al menos el 0,68 % en peso, y como máximo el 1,90 % en peso de nanotubos de carbono, preferentemente como máximo el 1,75 % en peso de nanotubos de carbono, preferentemente como máximo el 1,50 % en peso de nanotubos de carbono, preferentemente como máximo el 1,25 % en peso de nanotubos de carbono, preferentemente como máximo el 1,00 % en peso, por ejemplo, como máximo el 0,95 % en peso, por ejemplo, como máximo el 0,90 % en peso, de nanotubos de carbono basado en el peso total de la composición.

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

Preferentemente, el copolímero estirénico es un copolímero en bloque estirénico. Los copolímeros en bloque estirénicos adecuados incluyen al menos dos bloques de monoalquenoil areno, preferentemente dos bloques de poliestireno, separados por un bloque de un dieno conjugado saturado, tal como un bloque de polibutadieno saturado. Los copolímeros en bloque insaturados adecuados incluyen, pero sin limitación, aquellos representados por las siguientes fórmulas: $A-B-R(-B-A)_n$ o $A_x-(BA)_y-BA$ en las 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 remanente de un agente de acoplamiento multifuncional (si R está presente, el copolímero en bloque puede ser un copolímero en bloque de 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.

En una realización de la invención, la composición comprende uno o más aditivos seleccionados entre el grupo que comprende un antioxidante, un antiácido, un absorbedor de UV, un agente antiestático, un agente estabilizante de luz, un neutralizante de ácidos, un lubricante, un agente clarificante/nucleante, un colorante o un peróxido. Una visión de conjunto de aditivos adecuados puede encontrarse en *Plastics Additives Handbook*, ed. H. Zweifel, 5ª edición, 2001, Hanser Publishers.

En una realización, la composición está libre de cualquier compatibilizador.

La composición comprende del 0 % al 10 % en peso de al menos un aditivo tal como antioxidante, basado en el

peso total de la composición. En una realización preferida, dicha composición comprende menos del 5 % en peso de aditivo, basado en el peso total de la composición, por ejemplo, del 0,1 al 3 % en peso de aditivo, basado en el peso total de la composición.

En una realización, la composición comprende un antioxidante. Los antioxidantes adecuados incluyen, por ejemplo, antioxidantes fenólicos tales como *tetraquis*[3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol (en el presente documento denominado como Irganox 1010), fosfito de tris(2,4-diterc-builfenilo) (en el presente documento denominado como Irgafos 168), 3DL-alfa-tocoferol, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, éster estearílico de ácido dibutilhidroxifenilpropiónico, ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocínámico, 2,2'-metilénbis(6-terc-butil-4-metilfenol), bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de hexametileno, bencenopropanamida, N,N'-1,6-hexanodiol bis[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi] (Antioxidant 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 (Antioxidant 245), 6,6'-di-terc-butil-4,4'-butilidendi-m-cresol, 3,9-bis(2-(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, tris[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de (2,4,6-trioxo-1,3,5-triazina-1,3,5(2H,4H,6H)-triiil)trietileno, tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)isocianurato, bis[3,3-bis(3-terc-butil-4-hidroxifenil)butirato] de etileno, y 2,6-bis[[3-(1,1-dimetiletil)-2-hidroxi-5-metilfenil] octahidro-4,7-metano-1H-indenil]-4-metilfenol. Los antioxidantes adecuados también incluyen, por ejemplo, antioxidantes fenólicos con funcionalidad dual tales como 4,4'-tio-bis(6-terc-butil-metil fenol) (Antioxidant 300), 2,2'-sulfanodilbis(6-terc-butil-4-metilfenol) (Antioxidant 2246-S), 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol, bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de tiodietileno, 2,6-di-terc-butil-4-(4,6-bis(octiltio)-1,3,5-triazina-2-ilamino)fenol, N-(4-hidroxifenil)estearamida, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) [[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]metil]butilmalonato, 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 (Antioxidant 5057), y 4,4-bis(alfa,alfa-dimetilbencil)difenilamina (Antioxidant KY 405). Preferentemente, el antioxidante se selecciona entre *tetraquis*[3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol (en el presente documento denominado como Irganox 1010), fosfito de tris(2,4-diterc-builfenilo) (en el presente documento denominado como Irgafos 168), o una mezcla de los mismos.

La composición puede tener conductividad conductora-disipativa mejorada. La resistividad diana puede depender de la aplicación particular (ANSI-ESD F 541-2008). Preferentemente, la resistividad superficial es de como máximo 10^{11} Ω , preferentemente como máximo 10^8 Ω , preferentemente como máximo 10^6 Ω , por ejemplo, como máximo 10^5 Ω , por ejemplo, como máximo 10^4 Ω , por ejemplo, como máximo 10^3 Ω . La resistividad puede medirse usando el procedimiento descrito en la ASTM-D257, o descrito en el presente documento más adelante en la sección de ejemplos.

En una realización, la composición comprende como máximo el 1,90 % en peso de nanotubos de carbono, preferentemente como máximo el 1,75 % en peso de nanotubos de carbono, preferentemente como máximo el 1,50 % en peso de nanotubos de carbono, preferentemente como máximo el 1,25 % en peso de nanotubos de carbono, preferentemente como máximo el 1,00 %, por ejemplo, como máximo el 0,95 %, por ejemplo, como máximo el 0,90 %, en peso de nanotubos de carbono basado en el peso total de la composición; y una resistividad superficial de como máximo 10^{11} ohmios, preferentemente como máximo 10^8 ohmios, preferentemente como máximo 10^6 ohmios, por ejemplo, como máximo 10^5 ohmios, por ejemplo, como máximo 10^4 ohmios, por ejemplo, como máximo 10^3 ohmios.

La presente invención abarca un procedimiento para preparar una composición conductora fabricada de la presente composición, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- (a) proporcionar una mezcla madre que comprende al menos el 5 % en peso de nanotubos de carbono basado en el peso total de la mezcla madre, y una poliolefina y/o un copolímero estirénico;
- (b) mezclar la mezcla madre de la etapa (a) con poliestireno o poliestireno modificado o mezcla de los mismos, y con una poliolefina,

en cantidades de manera que se obtenga la composición conductora que comprende como máximo el 1,90 % en peso de nanotubos de carbono, basado en el peso total de la composición.

El poliestireno o poliestireno modificado, copolímero estirénico, poliolefina y nanotubos adecuados pueden ser tal como se ha definido anteriormente.

Tal como se usa en el presente documento, el término «mezcla madre» se refiere a concentrados de material activo (tales como los nanotubos de carbono (CNT)) en un polímero, que pretenden incorporarse posteriormente en 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 CNT. En una realización, la mezcla madre comprende al menos el 5 % en peso de

- nanotubos de carbono basado en el peso total de la mezcla madre. Preferentemente, la mezcla madre comprende al menos el 8 % en peso de nanotubos de carbono basado en el peso total de la mezcla madre. Preferentemente, la mezcla madre comprende al menos el 10 % en peso de nanotubos de carbono basado en el peso total de la mezcla madre. Preferentemente, el contenido de nanotubos de carbono en la mezcla madre está comprendido entre el 5 y el 30 % en peso, preferentemente entre el 8 y el 20 % en peso basado en el peso total de la mezcla madre.
- 5 Para formar una mezcla madre, el CNT y los polvos de polímero pueden mezclarse en una mezcladora que está integrada en el equipo de procesamiento, o posicionada aguas arriba de este último.
- En algunas realizaciones, la etapa (b) del presente procedimiento se realiza añadiendo simultáneamente poliestireno o poliestireno modificado o mezcla de los mismos, la poliolefina y la mezcla madre de nanotubos de carbono.
- 10 En una realización, la poliolefina de la etapa (b), o si la hay en la etapa (a), se selecciona entre el grupo que consiste en polietileno, polipropileno o una combinación de los mismos. Preferentemente, la poliolefina es polietileno.
- En una realización preferida, las poliolefinas de la etapa (a) y (b) son las mismas.
- En una realización, en la etapa (a) del presente procedimiento, cuando se usa una mezcla madre que comprende copolímero estirénico, el contenido del copolímero estirénico en la composición conductora está comprendido entre el 1 y el 25 % en peso, preferentemente entre el 2 y el 20 % basado en el peso total de dicha composición.
- 15 Esta mezcla de polvos, mezclas y mezcla madre, pueden llevarse a cabo en reactores de síntesis convencionales, mezcladoras de cuchillas, reactores de lecho fluidizado o en el equipo de mezclado de la extrusora o mezcladora de cuchillas de tipo Z de Brabender. Según una variante de la invención, de este modo es posible usar una mezcladora de paletas o cuchillas.
- 20 En algunas realizaciones, el procedimiento puede comprender las etapas de:
- mezclar una mezcla madre que comprende una poliolefina o copolímero estirénico y nanotubos de carbono (CNT), con una poliolefina para preparar una primera mezcla; y
 - mezclar un poliestireno y/o poliestireno modificado con dicha primera mezcla.
- En algunas realizaciones, el procedimiento puede comprender las etapas de:
- 25 - mezclar una mezcla madre que comprende una poliolefina o copolímero estirénico y nanotubos de carbono (CNT), con un poliestireno y/o poliestireno modificado para preparar una primera mezcla; y
- mezclar una poliolefina con dicha primera mezcla.
- Preferentemente, la poliolefina forma una fase inmiscible en el poliestireno o poliestireno modificado.
- 30 En una realización, el poliestireno, poliestireno modificado o mezcla de los mismos es el mayor constituyente o al menos la principal fase polimérica continua o cocontinua. En una realización, la poliolefina es el menor constituyente en como máximo una fase polimérica cocontinua o dispersada.
- En una realización preferida, la composición comprende un poliestireno modificado (PS) tal como HIPS y un polietileno (PE), por ejemplo, LLDPE. Todas las mezclas de polímero-polímero o polímero-CNT pueden fabricarse mediante un procedimiento de extrusión doble tornillo clásico.
- 35 Por ejemplo, la composición puede prepararse fabricando primero un PS conductor mezclando la mezcla madre de PE-CNT con PS o la mezcla madre de SEBS-CNT con PS. La composición conductora puede obtenerse después mezclando el PS conductor con PE en el que la fase de PE forma una fase inmiscible en el PS. En otro ejemplo, la composición puede prepararse fabricando primero un PE conductor mezclando la mezcla madre de PE-CNT con PE o la mezcla madre de SEBS-CNT con PE. La composición conductora puede obtenerse después mezclando el PE conductor con PS. En otro ejemplo, la composición conductora puede prepararse directamente mezclando la mezcla madre de PS, PE y PE-CNT o la mezcla madre de SEBS-CNT en la que el PS conductor se preparará *in situ* y la fase de PE forma una fase inmiscible en el PS. El mismo procedimiento puede usarse para preparar una composición conductora que comprende poliestireno, una poliolefina y CNT, en el que la poliolefina es polipropileno, polietileno de baja densidad o de alta densidad, y similares.
- 40
- 45 La descripción también se refiere a artículos formados que comprenden la composición según el primer aspecto de la invención.
- La composición puede ser adecuada para las aplicaciones típicas de inyección, extrusión y moldeo por soplado y estirado, pero también de termoformado, espumado y rotomoldeo. Los artículos fabricados según estos procedimientos pueden ser monocapa o multicapa, en los que al menos una de las capas comprende las composiciones de la invención.
- 50
- Los artículos fabricados a partir de la composición pueden utilizarse comúnmente en dispositivos electrónicos y de manipulación de materiales tales como películas de embalaje, láminas y objetos termoformados a partir de las

mismas, portadores de chips, ordenadores, impresoras y componentes de fotocopiadora en los que la disipación electrostática o el blindaje electromagnético son requisitos importantes. Preferentemente, el artículo formado comprende el embalaje. Preferentemente, el artículo formado comprende el embalaje de productos electrónicos.

5 La invención proporciona nuevas composiciones conductoras-disipativas y materiales de las mismas que comprenden bajas cantidades de CNT, por debajo del 1,9 % en peso. Preferentemente, la composición es una mezcla de al menos dos polímeros inmiscibles: poliestireno y poliolefina.

10 Dichas composiciones son económicamente viables en comparación con los compuestos conductores-disipativos habituales cargados con negro de humo. La ventaja de la presente composición conductora-disipativa que comprende nanotubos de carbono sobre la que comprende negro de humo es menor alteración de las propiedades mecánicas, mayor procesabilidad, superficie de la parte más lisa, limpieza, deformación de la parte inferior, menos desgasificación de los volátiles y estiramiento del material.

15 La descripción también se refiere a una composición que comprende al menos dos fases inmiscibles: una fase de poliestireno que comprende poliestireno o poliestireno modificado, o una mezcla de los mismos, y una fase de poliolefina que comprende una poliolefina, en la que dicha composición comprende además nanotubos de carbono, en una concentración de como máximo el 1,90 % en peso, basado en el peso total de la composición.

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

Ejemplos

20 Las mezclas según las realizaciones de la invención se prepararon usando un procedimiento de dos etapas. Las mezclas comprendieron poliestireno, polietileno de baja densidad lineal y nanotubos de carbono.

25 Para los nanotubos de carbono (CNT), se usaron nanotubos de carbono multicapa Nanocyl™ NC 7000, disponibles comercialmente a través de Nanocyl. Estos nanotubos tienen un área superficial de 250-300 m²/g (medida por el procedimiento BET), una pureza de carbono de aproximadamente el 90 % en peso (medida por el análisis termogravimétrico), un diámetro promedio de 9,5 nm y una longitud promedio de 1,5 μm (medidas por microscopía electrónica de transmisión).

30 Para el polímero de poliestireno, se usó el poliestireno de alto impacto (HIPS) Polystyrene Impact 8350, disponible a través de Total Petrochemicals. El Polystyrene Impact 8350 tiene un índice de flujo de fusión de 4,5 g/10 min medido según la ISO 1133 H (200 °C-5 kg), una dureza Rockwell de R 54 (ISO 2039-2), una densidad de 1,04 g/cm³ (ISO 1183), una resistividad superficial >10¹³ ohmios medida según la ISO IEC 93.

Para el polímero de polietileno, se usó el polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) Total 1810, disponible a través de Total Petrochemicals. El LL 1810 es un copolímero de etileno-buteno producido en un reactor de fase de gas. El LL1810 tiene una densidad de 0,919 g/cm³ medida según la ISO 1183, y una velocidad de flujo de fusión de 1,0 g/10 min medida según la ISO 1133 (190 °C/2,16 kg).

35 La mezcla madre de polietileno/nanotubos de carbono comercialmente disponible (MB-PE-CNT), LDPE2001 de PLASTICYL™, y SEBS/nanotubos de carbono (MB-SEBS-CNT), SEBS1001 de PLASTICYL™ se usaron para ejemplificar el presente procedimiento. Se preparó una mezcla de poliestireno de alto impacto (HIPS)-LLDPE conductora-disipativa mezclando, usando el procedimiento de extrusión de doble tornillo clásico, el poliestireno de alto impacto (HIPS) Total 8350 con el polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y la mezcla madre de nanotubos de carbono, ya sea MB-PE-CNT o MB-SEBS-CNT en la extrusora de doble tornillo de corrotación de Brabender usando los mismos parámetros de extrusión que en la etapa 1. Los ejemplos comparativos consisten en el poliestireno de alto impacto (HIPS) Total 8350 mezclado con la mezcla madre de nanotubos de carbono de poliestireno de alto impacto (MB-PS-CNT).

40 El contenido de las mezclas en % en peso se muestran en la Tabla 1 (compuestos de HIPS-PE-CNT, ejemplos 1-2) y Tabla 2 (compuestos de HIPS-CNT, ejemplos comparativos 9-12). Los ejemplos comparativos (9-12) consisten en poliestireno de alto impacto (HIPS) Total 8350 mezclado con la mezcla madre de nanotubos de carbono de poliestireno de alto impacto (MB-PS-CNT).

45 El contenido de nanotubos de carbono en % en peso en las mezclas (% de CNT) se determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA) según la ISO 11358 y ASTM E1131, usando un aparato STAR TGA/DSC 1 de Mettler Toledo. Antes de la determinación del contenido de nanotubos de carbono en % en peso en las mezclas (% de CNT), se determinó el contenido de carbono de los nanotubos de carbono en % en peso (% de C-CNT): se colocaron de 2 a 3 miligramos de nanotubos de carbono en un TGA. El material se calentó a una velocidad de 20 °C/min de 30 °C a 600 °C en nitrógeno (100 ml/min). A 600 °C, el gas se cambió a aire (100 ml/min), y el carbono oxidado, produciendo el contenido de carbono de los nanotubos de carbono en % en peso (% de C-CNT). El valor del % de C-CNT era el promedio de 3 mediciones. Para el contenido de nanotubos de carbono en % en peso en las mezclas (% de CNT), se colocaron de 10 a 20 miligramos de muestra en un TGA. El material se calentó a una

5 velocidad de 20 °C/min de 30 °C a 600 °C en nitrógeno (100 ml/min). A 600 °C, el gas se cambió a aire (100 ml/min), y el carbono oxidado, produciendo el contenido de carbono de los nanotubos de carbono en la muestra (% de C-muestra). El valor del % de C-muestra era el promedio de 3 mediciones. El contenido de nanotubos de carbono en % en peso en la muestra (% de CNT) se determinó después 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-CNT) y multiplicando por 100.

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

10 La resistividad superficial (SR) de la mezcla se midió usando un aparato 2410 SourceMeter®. Las condiciones que se usaron eran similares a las descritas en los procedimientos de ensayo CEI 60167 y NF C26-215. La resistividad superficial (SR) se midió en 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 fabricado de dos líneas de pintura conductoras que usan 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 condicionaron a 23 °C/HR del 50 % durante mínimo 4 horas antes de llevar a cabo el ensayo. Se indicó la medición de la resistencia en ohmios para un área de medición cuadrada y se expresó en ohm/cuadrado usando la siguiente ecuación: $SR = (R \times L) / d$, en la que: SR es la 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 $SR = R \times 12,5$. El valor de resistividad superficial (SR) era el promedio de 3 mediciones.

20 Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 1 y Tabla 2.

Tabla 1 - ejemplos

Mezclas	1	2
% de HIPS	49,5	59,4
% de PE	49,5	39,6
% de CNT	0,97	0,98
SR (ohmios/cuadrado)	9×10^3	1×10^4

Tabla 2 - ejemplos comparativos

Mezclas	9	10	11	12
% de HIPS	98,59	98,45	98,18	97,94
% de CNT	1,41	1,55	1,82	2,06
SR (ohmios/cuadrado)	1×10^6	4×10^4	3×10^4	8×10^3

Las mezclas preparadas mediante el procedimiento según la invención, en particular, cuando los nanotubos de carbono se proporcionaron en una mezcla maestra de poliolefina, tenían una buena resistividad superficial a baja concentración en CNT, tal como se ha demostrado anteriormente.

25 También se obtuvieron excelentes resultados para composiciones preparadas según el presente procedimiento en las que los nanotubos de carbono se proporcionaron en una mezcla maestra de SEBS. También se midió una buena resistividad superficial en estas últimas composiciones que comprenden SEBS incluso a baja concentración en CNT en la muestra (1 % en peso de CNT).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de una composición conductora, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- 5 (c) proporcionar una mezcla madre que comprende al menos el 5 % en peso de nanotubos de carbono basado en el peso total de la mezcla madre, y una poliolefina y/o un copolímero estirénico;
(d) mezclar la mezcla madre de la etapa (a) con poliestireno o poliestireno modificado o mezcla de los mismos, y con una poliolefina,
- en cantidades tales que se obtenga la composición conductora que comprende como máximo el 1,90 % en peso de nanotubos de carbono, basado en el peso total de dicha composición.
- 10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición conductora comprende al menos el 30 %, preferentemente al menos el 50 % en peso de poliestireno o poliestireno modificado, o mezcla de los mismos basado en el peso total de dicha composición.
3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que la composición conductora tiene una resistividad superficial de como máximo 10^4 ohmios/cuadrado, estando dicha resistividad superficial medida según el
- 15 procedimiento desvelado en la página 13, líneas 9 a 19, de la presente solicitud.
4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición conductora comprende al menos el 0,3 %, preferentemente al menos el 0,5 % en peso de nanotubos de carbono relativo al peso total de la composición.
- 20 5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición conductora está libre de cualquier compatibilizador.
6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el poliestireno modificado es un poliestireno modificado con caucho.
7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la poliolefina de la etapa (b), o si la hay en la etapa (a), se selecciona entre el grupo que comprende polietileno, polipropileno o una combinación
- 25 de los mismos, preferentemente, en el que la poliolefina es polietileno.
8. Un procedimiento según la reivindicación anterior, en el que las poliolefinas de la etapa (a) y (b) son las mismas.
9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición conductora comprende al menos el 15 % en peso de la poliolefina, basado en el peso total de la composición.
- 30 10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el copolímero estirénico se selecciona entre copolímero en bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS) o copolímero en bloque de estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS).
11. Un procedimiento según la reivindicación anterior en el que el contenido del copolímero estirénico en la composición conductora está comprendido entre el 1 y el 25 % en peso, preferentemente entre el 2 y el 20 % basado en el peso total de dicha composición.
- 35 12. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el contenido de nanotubos de carbono en la mezcla madre está comprendido entre el 5 y el 30 % en peso, preferentemente entre el 8 y el 20 % en peso basado en el peso total de la mezcla madre.