

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 689**

51 Int. Cl.:

<b>C08J 3/22</b>	(2006.01) <b>B29K 105/16</b>	(2006.01)
<b>C08J 5/00</b>	(2006.01) <b>B29K 507/04</b>	(2006.01)
<b>C08K 3/00</b>	(2008.01)	
<b>C08K 3/04</b>	(2006.01)	
<b>C08L 23/04</b>	(2006.01)	
<b>C08L 23/06</b>	(2006.01)	
<b>C08L 25/04</b>	(2006.01)	
<b>H01B 1/24</b>	(2006.01)	
<b>B29C 45/00</b>	(2006.01)	
<b>B29C 47/00</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2016 PCT/EP2016/055379**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2016 WO16142545**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2016 E 16711180 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 3268415**

54 Título: **Proceso para la preparación de artículos de composite que tienen propiedades eléctricas mejoradas**

30 Prioridad:

**12.03.2015 EP 15158861**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.04.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROUSSEAU, DIMITRI;  
VAES, GEERT y  
BOUKALIDIS, CRISTO**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 709 689 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**

Proceso para la preparación de artículos de composite que tienen propiedades eléctricas mejoradas

**Campo técnico**

- 5 La presente invención hace referencia a un proceso para la preparación de artículos de composite que comprende partículas de carbono tal como nanotubos o grafeno. En particular, el proceso hace referencia a la preparación de artículos de composite conformados. La presente invención también hace referencia a artículos de composite conformados producidos a partir de los mismos.

**Antecedentes de la invención**

- 10 A medida que los dispositivos electrónicos se vuelven más pequeños y rápidos, su sensibilidad a las cargas electrostáticas aumenta y se han proporcionado un envase electrónico para mejorar las propiedades de disipación electrostática. El envasado de aparatos electrónicos está diseñado para evitar la acumulación de cargas eléctricas estáticas y la descarga electrostática consecutiva (ESD) que pueden ser responsables de daños serios en los aparatos electrónicos sensibles y tener como resultado defectos de producto y elevadas tasas de residuos.

- 15 Con el fin de garantizar la protección ESD, los polímeros aislantes de forma inherentemente eléctrica se pueden convertir en conductores o disipadores mediante la incorporación de cargas conductoras - tales como negro de carbono (CB) - permitiendo la disipación eficaz de cargas eléctricas estáticas.

- 20 Actualmente los plásticos disipadores o conductores están dominados por CB, principalmente porque CB es relativamente barato en comparación con otras cargas conductoras, tales como fibra de carbono, nanotubos de carbono (CNT), fibra metálica, fibra de carbono revestida con metal y polvo metálico. El nivel de adición de CB debe ser suficiente para que las partículas creen un mecanismo conductor a través de los materiales. En consecuencia, se requieren niveles elevados de CB (15-30 %) para cumplir los requisitos, lo cual modifica las propiedades físicas críticas del polímero básico tales como resistencia frente a impactos, estiramiento y viscosidad del compuesto.

- 25 Es preciso que estas propiedades se conserven cuando se usan otras cargas en lugar de CB y cargas conductoras. Sin embargo, se requiere una concentración mínima para obtener la conductividad deseada. Dichas otras cargas son más costosas que CB, sigue siendo necesario mejorar las composiciones conductoras que son eléctricamente aislantes y continúan siendo atractivos desde el punto de vista del coste.

- 30 Las composiciones conductoras que contienen CNT resultan conocidas. La producción de composites de CNT-polímero se puede llevar a cabo por medio de mezcla física del polvo polimérico y, por ejemplo, el CNT por medio de técnicas de mezcla con cizalladura o mediante trituración. No obstante, la desventaja de estos métodos es que el CNT no se dispersa bien en el polímero, lo cual finalmente afecta a las propiedades eléctricas de las composiciones conductoras.

- 35 Se conocen a partir del documento WO2015/014897 lotes maestros para la preparación de composites conductores que comprenden nanotubos de carbono y se producen a partir de polímeros amorfos tales como poliestireno. El documento también desvela un composite obtenido por medio de mezcla de dichos lotes maestros y un segundo polímero amorfo, así como también el uso del composites en un proceso seleccionado entre moldeo por soplado, inyección, rotomoldeo de moldeo por soplado e inyección.

- 40 El documento KR2009 0095766 desvela un método de tres etapas para la fabricación de materiales nanocompuestos de polímero-nanotubo de carbono. La composición de resina obtenida se puede usar en procesos de inyección u otros procesos de conformación.

- 45 El documento EP2028218 muestra un proceso para la preparación de una composición de resina que comprende mezclar nanotubos de carbono con poli(ácido hidroxil carboxílico) para formar un composite y posteriormente mezclar el composite con una poliolefina para formar la composición. El presente documento desvela el uso de poli(ácido hidroxil carboxílico) como agente de compatibilidad para mezclar nanotubos de carbono en poliolefinas. La composición se puede usar posteriormente en procesos de inyección, extrusión u otros procesos de conformación.

- El documento WO2013/107535 desvela una composición que comprende nanotubos de carbono y el proceso para preparar dicha composición.

- 50 **Sumario de la invención**

5 Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para la preparación de artículos de composite que tienen propiedades eléctricas mejoradas a bajo contenido de partículas de carbono, tales como grafeno o contenido de nanotubos de carbono. También es un objeto de la invención proporcionar un proceso que sea rentable.

10 En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación de un artículo de composite conformado. Por lo tanto, el primer aspecto hace referencia a un proceso para la preparación de un artículo de composite conformado que comprende una composición polimérica y partículas de carbono que son nanotubos de carbono o grafeno, comprendiendo dicha composición polimérica una mezcla de un primer polímero y un segundo polímero, y el artículo de composite comprende de un 0,01 a un 4 % en peso de partículas de carbono, basado en el peso total del artículo de composite como viene determinado de acuerdo con ISO 11358, caracterizado por que dicho proceso comprende las etapas de:

- 15 (a) proporcionar un lote maestro que comprende el primer polímero y al menos un 5 % en peso de partículas de carbono en peso del lote maestro tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358,  
 (b) proporcionar el segundo polímero, y  
 (c) mezclar y conformar, en la etapa, el lote maestro y el segundo polímero en un dispositivo de moldeo por inyección o extrusión individual para formar dicho artículo de composite conformado.

20 Sorprendentemente, se ha observado que el presente proceso permite la preparación del artículo de composite conformado o artículo conformado que tiene al menos propiedades eléctricas mejoradas en comparación con un proceso para la preparación de un artículo conformado en el que la mezcla del lote maestro con un segundo polímero y la conformación del artículo de composite se llevan a cabo por medio de una etapa intermedia de formación de compuestos.

25 Resulta común en la técnica la preparación de un artículo de composite conformado mediante el suministro de un lote maestro que comprende el primer polímero y partículas de carbono, proporcionando el segundo polímero, y mezclando el lote maestro y el segundo polímero para formar una composición polimérica sometida a formación de compuestos en un primer extrusor. Posteriormente, la composición polimérica sometida a formación de compuestos se enfría, se reduce para formar gránulos y se transporta a otra máquina donde la composición polimérica sometida a formación de compuestos se conforma para proporcionar el artículo o artículo de composite conformado deseado.

30 Se ha observado que por medio de mezcla y conformación simultánea del lote maestro y el segundo polímero, es decir, en el mismo extrusor, el artículo de composite conformado tiene una resistividad superficial mejorada. Además, evitando la etapa intermedia tal como la etapa de formación de compuestos, el proceso proporciona interés económico.

35 En una realización preferida, el artículo de composite conformado es una fracción extruida y dicha fracción extruida no se corta para dar lugar a gránulos. El artículo de composite conformado puede ser una película, lámina, alambre, haz de fibras o perfil.

En una realización preferida, el lote maestro tiene una resistividad superficial menor de  $10^3$  ohm/cuadrado tal y como se mide sobre placas moldeadas por compresión a partir de gránulos de acuerdo con ASTM D257-07. En una realización preferida, el primer y segundo polímeros son bien:

- 40 • polímeros amorfos independientemente seleccionados entre el grupo que consiste en poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estireno, policarbonato, estireno acrilonitrilo, poli(metilmacrilato), poli(cloruro de vinilo), polibutadieno, poli(tereftalato de isobutileno), poli(óxido de p-fenileno), polisulfona, poliétersulfona, polietilenimina, polifenilsulfona, acrilato de estireno y acrilonitrilo o cualquiera combinación de los mismos; con preferencia de que al menos uno del primer y segundo polímero amorfo sea poliestireno, estando dicho poliestireno seleccionado entre poliestireno, poliestireno modificado o una combinación de poliestireno y poliestireno modificado o
- 45 • polímeros semi-cristalinos independientemente seleccionados entre el grupo que consiste en polietileno, polipropileno sindiotáctico o isotáctico, poli(ácido láctico), poliamida, homopolímero o copolímero de acetato de etilo-vinilo, poliuretano, copolímero de etileno con olefinas  $C_3-C_{10}$ , copolímero de propileno con etileno u olefinas  $C_4-C_{10}$ , copolímero de propileno de impacto, poliétertercetona, polioximetileno, poliestireno sindiotáctico (SPS), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), polímero cristalino líquido (LCP), homo- y copolímero de buteno, homo- y copolímero de hexeno; preferentemente el primer y segundo polímero semi-cristalino están seleccionados independientemente entre polietileno, polipropileno sindiotáctico o isotáctico, poli(ácido láctico), copolímero de etileno con olefinas  $C_3-C_{10}$ , copolímero de propileno con etileno u olefinas  $C_4-C_{10}$ ,
- 50 copolímero de propileno de impacto.
- 55

- 5 Preferentemente, el primer y segundo polímeros son amorfos, y el lote maestro comprende una mezcla del primer polímero con al menos un 5 %, preferentemente de un 5 % a un 25 %, más preferentemente de aproximadamente un 5 % a un 15 %, en peso de nanotubos de carbono o grafeno basado en el peso total del lote maestro, tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358, presentando dicho lote maestro un índice de flujo en masa fundida con carga elevada HLMI menor de 40 g/10 minutos, determinado a 200 °C, bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con ISO 1133.
- 10 Con preferencia, el primer y segundo polímeros son amorfos, y el lote maestro comprende una mezcla del primer y segundo polímero con al menos un 5 %, preferentemente de un 7 % a un 15 %, más preferentemente de aproximadamente un 5 % a un 15 %, en peso de nanotubos de carbono o grafeno basado en el peso total del lote maestro, tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358, presentando dicho lote maestro un índice de flujo en masa fundida con carga elevada HLMI menor de 40 g/10 minutos, determinado a 200 °C, bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con ISO 1133 y en el que el primer polímero amorfo tiene un flujo en masa fundida de al menos 1 g/10 minutos determinado a 200 °C bajo una carga de 5 kg de acuerdo con el procedimiento B condición H de ISO 1133:2005.
- 15 En una realización preferida, el primer y segundo polímeros son amorfos y el lote maestro comprende de un 0,01 a un 4,0 % en peso de uno o más aditivos basados en el peso total del lote maestro, estando seleccionados dicho uno o más aditivos entre ceras, triestearina, estearato de cinc, estearato de calcio, estearato de magnesio, erucil amida, amida de ácido oleico, copolímero de ácido acrílico-etileno, copolímero de acetato de vinilo y etileno y bromuro de trimetil amonio.
- 20 Preferentemente, el primer y segundo polímeros son amorfos; y el lote maestro y el segundo polímero amorfo se mezclan y conformas de forma conjunta en una etapa individual por medio de extrusión en un extrusor a una temperatura de recipiente que varía de  $Tg_2 + 100\text{ °C}$  a  $Tg_2 + 200\text{ °C}$ , preferentemente que varía de  $Tg_2 + 120\text{ °C}$  a  $Tg_2 + 180\text{ °C}$ , donde  $Tg_2$  es la temperatura de transición vítrea del segundo polímero.
- 25 Como alternativa, el primer y segundo polímeros son semi-cristalinos y el lote maestro comprende una mezcla del primer polímero con al menos un 5 % en peso de nanotubos de carbono o grafeno, preferentemente de un 5 % en peso a un 25 % en peso, más preferentemente de un 5 % en peso a un 15 % en peso, basado en el peso total del lote maestro tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358, presentando dicho lote maestro un índice de flujo en masa fundida con carga elevada HLMI de 2 a 1000 g/10 minutos, que preferentemente varía de 10 a 1000 g/10 minutos, determinada bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con ISO 1133.
- 30 Con preferencia, el primer y segundo polímeros son semi-cristalinos y el lote maestro comprende una mezcla del primer polímero con al menos un 5 % en peso de nanotubos de carbono o grafeno, preferentemente de un 5 % en peso a un 25 % en peso, más preferentemente de un 5 % en peso a un 15 % en peso, basado en el peso total del lote maestro tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358, presentando dicho lote maestro un índice de flujo en masa fundida con carga elevada HLMI de 2 a 1000 g/10 minutos, que preferentemente varía de 10 a 1000 g/10 minutos determinado bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con ISO 1133, y en el que el primer polímero semi-cristalino tiene un índice de flujo en masa fundida MFI que varía de 5 a 250 g/10 minutos, medido de acuerdo con ISO 1133 bajo una carga de 2,16 kg.
- 35 En una realización preferida, el primer y segundo polímeros son semi-cristalinos y el lote maestro comprende de un 0,01 a un 4,0 % en peso de uno o más aditivos basados en el peso total del lote maestro, estando seleccionados dicho uno o más aditivos entre ceras, triestearina, estearato de cinc, estearato de calcio, estearato de magnesio, erucil amida, amida de ácido oleico, copolímero de ácido acrílico-etileno, copolímero de acetato de vinilo y etileno y bromuro de trimetil amonio.
- 40 Preferentemente, el primer polímero es semi-cristalino con una temperatura de fusión,  $Tm_1$  medida de acuerdo con ISO 11357-3:2013; y el lote maestro se produce por medio de mezcla de dicho primer polímero con al menos un 5 % en peso de partículas de carbono en un extrusor que comprende una zona de transporte y una zona de fusión mantenida a una temperatura comprendida entre  $Tm_1 + 1\text{ °C}$  y  $Tm_1 + 50\text{ °C}$ , preferentemente entre  $Tm_1 + 5\text{ °C}$  a  $Tm_1 + 30\text{ °C}$ .
- 45 En una realización preferida, el índice de flujo en masa fundida del primer polímero es mayor que el del segundo polímero, preferentemente el índice de flujo en masa fundida del primer polímero es el doble que el del segundo polímero.
- 50 Preferentemente, el artículo de compositartículo de composite conformado formado en la etapa (c) tiene una resistividad superficial, determinada de acuerdo con IEC 61340-2-3:2000 sobre láminas o determinada de acuerdo con ASTM D-257-07 sobre placa moldeada de compresión, menor de  $10^7$  ohm/cuadrado, preferentemente menor de  $10^5$  ohm/cuadrado y más preferentemente menor de  $10^4$  ohm/cuadrado.
- 55

5 En una realización, el artículo de composite conformado tiene un fracción U% de área de conglomerado menor de un 2,5 %, tal y como viene determinado de acuerdo con ASTM D2663-14, preferentemente menor de un 2 %, más preferentemente menor de un 1,5 %, lo más preferentemente menor de un 1 %. Preferentemente, el porcentaje de nanotubos de carbono que tiene una longitud mayor de 1500 nm en el artículo de composite conformado es mayor de un 3 %, preferentemente mayor de un 5 % basado en la cantidad total de nanotubos de carbono en dicho artículo de composite conformado.

En una realización de la invención, el artículo de composite es un recipiente moldeado por soplado obtenido bien,

- 10 • por medio de moldeo por soplado e inyección del recipiente en la etapa (c), o bien mediante la formación de una preforma en la etapa (c), seguido de una etapa separada de moldeo por soplado de dicha preforma para formar el recipiente.

Preferentemente, la etapa (c) del presente proceso se lleva a cabo en un extrusor de doble husillo con una velocidad de rotación de husillos comprendida entre 25 y 300 rpm.

15 En un segundo aspecto, la presente invención hace referencia a un artículo de composite conformado obtenido por medio del proceso de acuerdo con la presente invención en el que,

- 20 • el primer polímero es poliestireno, el segundo polímero es poliestireno de alto impacto y dicho artículo es una lámina y tiene una resistividad superficial menor de  $5 \cdot 10^3$  ohm/cuadrado medida de acuerdo con IEC 61340-2-3:2000 con un contenido de nanotubos de carbono de un 1,0 % en peso, basado en el peso total del artículo de composite conformado tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358; o
- 25 • el primer polímero es poliestireno y el segundo polímero es un poliestireno de alto impacto y dicho artículo es una lámina y tiene una resistividad superficial menor de  $3 \cdot 10^4$  ohm/cuadrado medida de acuerdo con IEC 61340-2-3:2000 a un contenido de nanotubos de carbono de un 1,25 % en peso, basado en el peso total del artículo de composite conformado tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358; o
- 30 • el primer polímero es poliestireno y el segundo polímero es un poliestireno de alto impacto y dicho artículo es un artículo moldeado por inyección y tiene una resistividad superficial menor de  $5 \cdot 10^5$  ohm/cuadrado medida de acuerdo con ASTM D257-07 a un contenido de nanotubos de carbono de un 2,0 % en peso basado en el peso total del artículo de composite conformado tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358; o
- 35 • el primer y segundo polímeros son polietileno y dicho artículo es una lámina y tiene una resistividad superficial menor de  $6 \cdot 10^6$  ohm/cuadrado medida de acuerdo con IEC 61340-2-3:2000 a un contenido de nanotubos de carbono de un 1\*5 % en peso, basado en el peso total del artículo de composite conformado tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358; o
- el primer y segundo polímeros son polietileno y dicho artículo es una lámina y tiene una resistividad superficial menor de  $1 \cdot 10^6$  ohm/cuadrado medida de acuerdo con IEC 61340-2-3:2000 a un contenido de nanotubos de carbono de un 2,0 % en peso, basado en el peso total del artículo de composite conformado tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358.

40 En una realización preferida, la etapa (c) del presente proceso se llevó a cabo por medio de mezcla en seco y conformación del lote maestro y el segundo polímero por medio de moldeo por extrusión o inyección para formar el artículo de composite conformado.

### **Descripción detallada de la invención**

45 En los siguientes párrafos, se definen diferentes aspectos de la invención con más detalle. Cada aspecto definido así se puede combinar con cualquier otro aspecto o aspectos a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier aspecto indicado como preferente o ventajoso puede combinarse con cualquier otro aspecto o aspectos indicados como preferentes o ventajosos.

Como se usa en el presente documento, las formas singulares "un", "uno" y "el" y "la" incluyen tanto referencias en singular como en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. A modo de ejemplo, "un polietileno" significa un polietileno o más de un polietileno.

50 Los términos "comprender", "comprende" y la expresión "comprendido por", tal y como se usan en el presente documento, son sinónimas de "incluir", "incluye" o "contener", "contiene", y son inclusivos o de extremo abierto y no excluyen miembros adicionales, no citados, elementos o etapas del procedimiento. Se apreciará que los términos "comprender", "comprende" y la expresión "comprendido por", tal y como se usan en el presente documento, comprenden los términos "consistir en", "consiste" y "consiste en".

La citación de intervalos numéricos y 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 hace referencia a, por ejemplo, un número de elementos, y también puede incluir 1,5, 2, 2,75 y 3,80, cuando hace referencia, por ejemplo a mediciones). La citación de criterios de valoración incluye los propios valores del criterio de valoración (por ejemplo, de 1,0 a 5,0 incluye tanto 1,0 como 5,0). Se pretende que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento incluya todos los sub-intervalos subsumidos en el mismo.

Todas las referencias citadas en la presente memoria descriptiva se incorporan por referencia en su totalidad. En particular, las consideraciones de todas las referencias del presente documento se incorporan por referencia.

Como se usa en el presente documento, la expresión "lote maestro" hace referencia a concentrados de material activo (tal como nanotubos de carbono (CNT)) en un polímero, cuya incorporación se pretende en otro polímero miscible con el polímero ya presente en los lotes maestros. El uso de lotes maestros hace que los procesos sean más fácilmente adaptables a escala industrial, en comparación con la incorporación directa del polvo de CNT.

Como se usa en el presente documento, el término "miscible" hace referencia a la capacidad de los dos polímeros para formar una fase polimérica individual. El término "miscible" se define en el presente documento de acuerdo con la definición reconocida por I.U.P.A.C. que afirma que dos polímeros son miscibles cuando  $\left(\frac{\partial^2 \Delta_{mix}G}{\partial \phi^2}\right)_{T,p} > 0$ , donde  $\Delta_{mix}G$  es la energía de Gibbs de mezcla y  $\phi$  la composición, donde  $\phi$  es la fracción en volumen de uno de los componentes determinada a su temperatura de fusión ( $T_m$ ) y a presión atmosférica.

De acuerdo con la invención, se dice que dos polímeros son miscibles cuando son de la misma naturaleza, por ejemplo cuando ambos son polietileno. Dos polímeros de diferente naturaleza, en general, son no miscibles con cierta excepción tal como por ejemplo polipropileno y polibuteno.

En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación de un artículo de composite conformado que comprende una composición polimérica y partículas de carbono que son nanotubos de carbono o grafeno. Preferentemente, las partículas de carbono son nanotubos de carbono. El artículo de composite preparado de acuerdo con el presente proceso comprende de un 0,01 a un 4 % en peso de partículas de carbono basado en el peso total del artículo de composite tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358, preferentemente el artículo de composite comprende de un 0,05 a un 3 % en peso de partículas de carbono, más preferentemente de un 0,1 a un 2,5 % en peso de partículas de carbono, y lo más preferentemente de un 0,5 a un 2 % en peso de partículas de carbono basado en el peso total del artículo de composite tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358.

Dicha composición polimérica comprende una mezcla de un primer polímero y un segundo polímero. Preferentemente, dicho primer polímero y dicho segundo polímero son miscibles.

El presente proceso comprende las etapas de:

- (a) proporcionar un lote maestro que comprende el primer polímero y al menos un 5 % en peso de partículas de carbono en peso del lote maestro tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358,
- (b) proporcionar el segundo polímero, y
- (c) mezclar y conformar, en la etapa, el lote maestro y el segundo polímero en un dispositivo de moldeo por inyección o extrusión individual para formar dicho artículo de composite conformado.

Preferentemente, el lote maestro comprende al menos un 5 % en peso de partículas de carbono, preferentemente de nanotubos de carbono o grafeno, basado en el peso total del lote maestro tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358. Preferentemente el lote maestro comprende al menos un 8 % en peso de partículas de carbono, preferentemente de nanotubos de carbono o grafeno, basándose en el peso total del lote maestro. Preferentemente el lote maestro comprende al menos un 10 % en peso de partículas de carbono, preferentemente de nanotubos de carbono o grafeno, basado en el peso total del lote maestro tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358.

Preferentemente, el lote maestro comprende como máximo un 25 % en peso de partículas de carbono, preferentemente de nanotubos de carbono o grafeno, basado en el peso total del lote maestro tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358. Preferentemente el lote maestro comprende como máximo un 20 % en peso de partículas de carbono, preferentemente de nanotubos de carbono o grafeno, más preferentemente como máximo un 15 % en peso de partículas de carbono, preferentemente de nanotubos de carbono o grafeno, basado en el peso total del lote maestro tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358.

En particular, el lote maestro comprende de un 5 % a un 25 %, preferentemente de un 5 % a un 15 % en peso de partículas de carbono, preferentemente de nanotubos de carbono o grafeno, basado en el peso total del lote maestro tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358.

5 En una realización preferida, el índice de flujo en masa fundida del primer polímero puede ser al menos 0,01 g/10 minutos, preferentemente al menos 0,1 g/10 minutos, más preferentemente al menos 1 g/10 minutos, lo más preferentemente al menos 10 g/10 minutos. En una realización preferida, el índice de flujo en masa fundida del primer polímero puede ser como máximo 2000 g/10 minutos, preferentemente como máximo 1500 g/10 minutos, más preferentemente como máximo 1000 g/10 minutos, lo más preferentemente como máximo 500 g/10 minutos, en particular como máximo 200 g/10 minutos determinado de acuerdo con ISO 1133.

Preferentemente, el lote maestro comprende de un 0,01 a un 4,0 % en peso de uno o más aditivos basado en el peso total del lote maestro, estando seleccionados dicho uno o más aditivos entre ceras, triestearina, estearato de cinc, estearato de calcio, estearato de magnesio, erucil amida, amida de ácido oleico, copolímero de ácido acrílico-etileno, copolímero de acetato de vinilo y etileno y bromuro de trimetil amonio.

15 En una realización preferida, el primer polímero y el segundo polímero son ambos polímeros amorfos o ambos son polímeros semi-cristalinos.

#### Polímero amorfo

En una realización preferida, el primer polímero y el segundo polímero son ambos polímeros amorfos.

20 La expresión "polímero amorfo" indica un polímero que, debido a su constitución, no es capaz de cristalizar, es decir, un polímero que no es un polímero cristalizabile. La temperatura de transición vítrea es la transición reversible en materiales amorfos procedentes de un estado duro y relativamente frágil hasta un estado fundido o de tipo gomoso. La temperatura de transición vítrea de un polímero amorfo se puede determinar por medio del método de acuerdo con ISO 11357-2:2013.

25 Preferentemente, el primer polímero y el segundo polímero son amorfos y están seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estireno, policarbonato, estireno acrilonitrilo, poli(metacrilato de metilo), poli(cloruro de vinilo), polibutadieno, poli(tereftalato de isobutileno), poli(óxido de p-fenileno), polisulfona, poliétersulfona, polietilenimina, polifenilsulfona, acrilato de estireno y acrilonitrilo o cualquiera combinación de los mismos; con preferencia de que al menos uno del primer y segundo polímero amorfo sea poliestireno, estando dicho poliestireno seleccionado entre poliestireno, poliestireno modificado o una combinación de poliestireno y poliestireno modificado.

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

35 El índice de flujo en masa fundida MFI del primer polímero amorfo es al menos 0,5 g/10 minutos, tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 1133, preferentemente al menos 1 g/10 minutos, más preferentemente al menos 10 g/10 minutos, incluso más preferentemente al menos 15 g/10 minutos, lo más preferentemente al menos 18 g/10 minutos, incluso lo más preferentemente al menos 20 g/10 minutos, y en particular al menos 25 g/10 minutos. En una realización, el índice de flujo en masa fundida del primer polímero amorfo MFI es como máximo de 300 g/10 minutos, preferentemente como máximo 100 g/10 minutos, más preferentemente 60 g/10 minutos, lo más preferentemente de 40 g/10 minutos. Cuando el primer polímero amorfo es poliestireno, el MFI se determina a 200 °C bajo una carga de 5 kg, de acuerdo con los ISO 1133.

45 Preferentemente, el lote maestro puede comprender una mezcla de un primer polímero amorfo con nanotubos de carbono, al menos un 5 %, preferentemente de un 5 % a un 25 %, más preferentemente de aproximadamente un 5 % a un 15 %, en peso de los nanotubos de carbono basado en el peso total del lote maestro tal y como viene determinado de acuerdo con ISO11358, y que tiene un índice de flujo en masa fundida con carga elevada HLMI menor de 40 g/10 minutos, determinado a 200 °C bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con ISO 1133. Preferentemente, el primer polímero amorfo tiene un índice de flujo en masa fundida MFI de al menos 0,5 g/10 minutos, preferentemente al menos 1 g/10 minutos, más preferentemente al menos 10 g/10 minutos, tal y como viene determinado a 200 °C bajo una carga de 5 kg de acuerdo con ISO 1133.

50 En una realización de la invención, el lote maestro que comprende el polímero amorfo y el nanotubo de carbono se prepara de acuerdo con el proceso descrito en el documento WO2015/014897.

En otra realización, el lote maestro que comprende el polímero amorfo y el nanotubo de carbono se prepara de acuerdo con el proceso descrito en el documento WO2015/014897 con la diferencia de que el primer polímero amorfo tiene un flujo en masa fundida de al menos 5 g/10 minutos, tal y como viene determinado con ISO 1133 y que la temperatura del recipiente es elevada.

5 Por tanto, en una realización preferida de la invención, el proceso de preparación de un lote maestro a partir del polímero amorfo comprende las etapas de:

a1. proporcionar nanotubos de carbono;

10 a2. proporcionar un primer polímero amorfo, presentando dicho primer polímero amorfo una temperatura de transición vítrea  $T_g1$ , y un índice de flujo en masa fundida MFI1 de al menos 5 g/10 minutos tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 1133, preferentemente de al menos 10 g/10 minutos, y opcionalmente de 0,01 a 4,0 % en peso, de uno o más aditivos basados en el peso total del lote maestro, estando seleccionados el uno o más aditivos entre ceras, triestearina, estearato de cinc, estearato de calcio, estearato de magnesio, erucil amida, amida de ácido oleico, copolímero de ácido acrílico-etileno, copolímero de acetato de vinilo y etileno y bromuro de trimetil amonio;

15 a3. mezclar junto con dichos nanotubos de carbono y dicho primer polímero amorfo por medio de extrusión en un extrusor a una temperatura de recipiente que varía de  $T_g1$  a  $T_g1 + 120$  °C, preferentemente de  $T_g1 + 5$  °C a  $T_g1 + 50$  °C, determinándose la temperatura de transición vítrea de acuerdo con ISO 11357-2:2013.

20 Con preferencia cuando el MFI del primer polímero está comprendido entre 5 y 10 g/10 minutos determinado de acuerdo con ISO 1133, entonces la temperatura del recipiente en la etapa a3) está comprendida entre  $T_g1$  y  $T_g1 + 120$  °C.

En una realización de la invención, el MFI del primer polímero es al menos 10 g/10 minutos, tal y como viene determinado de acuerdo con ISO1133 y la temperatura del recipiente en la etapa a3) está comprendida entre  $T_g1$  y  $T_g1 + 80$  °C.

25 Con preferencia, la etapa a3) de mezcla conjunta de dichos nanotubos de carbono y dicho primer polímero amorfo por medio de extrusión se lleva a cabo en co-rotación de un extrusor de doble husillo a una velocidad de husillo de al menos 250 rpm, con preferencia al menos 300 rpm.

Se prefieren los lotes maestros preparados por medio de dicho proceso ya que se obtiene una buena dispersión del CNT en el polímero.

30 En una realización preferida, el lote maestro comprende como máximo un 15 %, preferentemente un 13 % en peso de los nanotubos de carbono basado en el peso total del lote maestro, tal y como se determina de acuerdo con ISO 11358 y tiene una resistividad superficial de como máximo  $1 \cdot 10^7$  ohm/cuadrado tal y como se mide en placas moldeadas por compresión a partir de gránulos de acuerdo con ASTM D257-07; preferentemente el lote maestro comprende como máximo un 11 % en peso de nanotubos de carbono, basado en el peso total del lote maestro, tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358 u tiene una resistividad superficial de como máximo  $1 \cdot 10^4$  ohm/cuadrado, preferentemente como máximo  $5 \cdot 10^3$  ohm/cuadrado, tal y como se mide en placas moldeadas por compresión a partir de gránulos de acuerdo con ASTM D257-07.

Se aprecia, que si es necesario, con el fin de determinar su MFI, el primer polímero amorfo que es PS se puede extraer a partir del lote maestro usando el método siguiente:

40 1) Pesarse una cantidad de muestra, teniendo en cuenta todos los aditivos, para finalmente obtener la cantidad necesaria por medio de diversos análisis necesarios sobre PS puro (para determinar MFI, pesar aproximadamente 7 g).

45 2) Disolver la muestra en un volumen de tetrahidrofurano (THF) (con exceso de hidroxitolueno butilado (BHT) que corresponde a una disolución de  $\pm 1$  % (usando una botella de volumen suficiente para contener el THF).

3) Activar la tabla de agitación usada para GPC\_TBT ( $\pm 50$  rpm) durante al menos una noche.

4) Usar filtración a vacío en equipo de THF.

50 5) Posteriormente, filtrar sobre vidrio sinterizado cubierto con un filtro plano de politetrafluoroetileno (PTFE)  $0,22 \mu\text{m}$ .

6) Tan pronto como se aprecie que la filtración casi ha finalizado, cambiar el filtro de PTFE.

7) Cuando se completa la filtración, aclarar 3 veces la botella que contiene los gránulos disueltos.

8) Añadir un pellizco de Aox (1076), que corresponde a unos pocos cientos de ppm, a la disolución filtrada.

9) Evaporar sobre un baño de agua (95 °C) en una cápsula de aluminio grande.

55 10) Una vez que se ha completado la evaporación, colocar la cápsula en un horno a vacío a 80 °C durante una noche o hasta que el residuo se encuentre completamente seco.

11) Finalmente, dejar enfriar en un desecador y determinar el MFI del PS puro recuperado.

Sin embargo, la persona experta en la técnica determinará preferentemente el MFI del primer polímero amorfo antes de mezclar con los nanotubos de carbono.

El índice de flujo en masa fundida del segundo polímero amorfo no es mayor de 10 g/10 minutos, preferentemente no mayor de 5 g/10 minutos.

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

En una realización, el primer y segundo polímero amorfo difieren uno de otro en el peso molecular.

- 10 En una realización, el primer y segundo polímero amorfo difieren uno de otro en su índice de flujo en masa fundida (MFI), determinándose el MFI de acuerdo con ISO 1133.

En una realización preferida, el primer y segundo polímero amorfo son el mismo tipo de polímero y difieren uno de otro en el peso molecular. En una realización preferida de la invención, tanto el primero como el segundo polímero amorfo se escogen para que sean poliestireno, uno del primer o segundo poliestireno tiene un peso molecular que varía de 80000 a 120000 g/mol, mientras que el otro tiene un peso molecular que varía de 160000 a 240000 g/mol, tal y como se determina por medio de GPC. La composición polimérica del artículo de composite muestra bimodalidad. Con preferencia, el primer polímero amorfo tiene el peso molecular más bajo.

- 15

Los ejemplos no limitantes de poliestirenos apropiados que se pueden usar en la composición comprenden poliestireno (por ejemplo, Poliestireno de Finalidad General- GPPS), poliestireno modificado (por ejemplo, Poliestireno de Alto Impacto - HIPS) o una combinación de poliestireno y poliestireno modificado. Se comprende la combinación de poliestireno y poliestireno modificado como cualquier mezcla de poliestireno y poliestireno modificado.

- 20

Con preferencia, al menos uno del primer o segundo polímero amorfo está seleccionado entre poliestireno, poliestireno modificado o una combinación de poliestireno y poliestireno modificado. En una realización tanto el primero como el segundo polímero amorfo están seleccionados entre poliestireno, poliestireno modificado o una combinación de poliestireno y poliestireno modificado. Preferentemente, en tal realización, el primer y segundo polímeros difieren por su respectivo peso molecular y/o su respectivo índice de flujo en masa fundida.

- 25

En el poliestireno modificado, parte del estireno puede estar sustituido por monómeros insaturados copolimerizables con estireno, por ejemplo alfa-metilestireno o (met)acrilatos, Otros ejemplos que se pueden mencionar son cloropoliestireno, poli-alfa-metilestireno, copolímeros de estireno-cloroestireno, copolímeros de estireno-propileno, copolímeros de estirenobutadieno, 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 y fenilo), copolímeros de estireno y cloroacrilato de metilo y copolímeros de estireno-acrilonitrilo-acrilato de alquilo.

- 30  
35

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

Los poliestirenos se pueden preparar por medio de un número de métodos. Este proceso se conoce bien por parte de los expertos en la técnica. Un ejemplo del método para producir poliestireno se proporciona en el documento EP2401311. Un ejemplo del método para producir poliestireno de alto impacto (HIPS) se proporciona en el documento US2012/ 0289656.

- 40

El poliestireno-modificado para su uso en la composición puede ser caucho modificado.

El caucho se puede preparar por medio de un número de métodos, preferentemente por medio de polimerización en emulsión o disolución. Estos procesos se conocen bien por parte del experto en la técnica.

- 45 Si está presente, preferentemente el caucho está presente en una cantidad de aproximadamente un 3 a un 15 % en peso, con respecto al peso total del poliestireno modificado. Polibutadieno es un caucho particularmente útil.

Preferentemente, el poliestireno modificado es poliestireno modificado con caucho.

En una realización, el poliestireno modificado con caucho es Poliestireno de Alto Impacto (HIPS). El proceso de preparación de HIPS se conoce bien por parte de los expertos en la técnica. Por ejemplo, el proceso puede comprender polimerización de monómero de estireno en presencia de un caucho disuelto. La polimerización de estireno, y opcionalmente un comonómero, se puede iniciar por medio de calentamiento y/o por medio de un

- 50

iniciador, a modo de ejemplo un iniciador de radicales. El caucho se puede "disolver" en el monómero de estireno. Los tipos de caucho normales utilizados en la fabricación de HIPS incluyen polibutadieno (PBU), caucho de estireno-butadieno (SBR) y caucho de estireno-butadieno-estireno (SBS). El poliestireno se puede formar inicialmente a partir del monómero de estireno en la disolución de caucho homogénea en estireno. En HIPS, se puede sustituir una parte del estireno por monómeros insaturados copolimerizables con estireno tal como otros monómeros monovinil aromáticos, ésteres alquílicos de ácido acrílico o metacrílico y acrilonitrilo. Los ejemplos no limitantes de procesos apropiados para la preparación de HIPS se describen en el documento US2010/240832, Incorporado por referencia en el presente documento.

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

Preferentemente, el primer y segundo polímeros son amorfos; y el lote maestro y el segundo polímero amorfo se mezclan y conforman de forma conjunta por medio de extrusión en una etapa individual en un extrusor a una temperatura de recipiente que varía de  $Tg2 + 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $Tg2 + 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , preferentemente que varía de  $Tg2 + 120\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $Tg2 + 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , donde  $Tg2$  es la temperatura de transición vítrea del segundo polímero.

Preferentemente, cuando el lote maestro comprende un primer polímero amorfo tal y como se desvela anteriormente, el segundo polímero es también amorfo, y el artículo de composite conformado preparado de acuerdo con el presente proceso comprende de un 0,05 a un 1,95 % en peso de nanotubos de carbono, basado en el peso total del artículo de composite, y tiene una resistividad superficial de como máximo  $1 \cdot 10^6$  ohm/cuadrado, preferentemente como máximo  $1 \cdot 10^5$  ohm/cuadrado, más preferentemente como máximo  $1 \cdot 10^4$  ohm/cuadrado.

#### 20 Polímeros semi-cristalinos

Como se ha mencionado anteriormente, el primer polímero y el segundo polímero pueden ser semi-cristalinos.

Preferentemente, primer y segundo polímero están seleccionados independientemente entre polietileno, polipropileno sindiotáctico o isotáctico, poli(ácido láctico), poliamida, acetato de etilo-vinilo, poliuretano, poliétertercetona, polioximetileno, poliestireno sindiotáctico (SPS), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), polímero cristalino líquido (LCP), polibuteno o polihexeno.

Preferentemente, primer y segundo polímero están seleccionados independientemente entre:

- (a) un homopolímero de polietileno, un homopolímero de polipropileno sindiotáctico o isotáctico, un homopolímero de poli(ácido láctico), un homopolímero de polibuteno, o un homopolímero de polihexeno, o
- (b) un copolímero de etileno con olefinas  $C_3-C_{10}$ , un copolímero de propileno con etileno u olefinas  $C_4-C_{10}$ , un copolímero de propileno de impacto, un copolímero de buteno o un copolímero de hexeno.

En una realización preferida, el lote maestro que comprende la mezcla de un primer polímero semi-cristalino, con nanotubos de carbono, siendo el contenido de nanotubos de carbono de al menos un 5 % en peso de nanotubos de carbono, preferentemente de un 5 % en peso a un 25 % en peso, más preferentemente de un 5 % en peso a un 15 % en peso, basado en el peso total del lote maestro tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358, presentando dicho lote maestro un HLMI de 2 g/10 minutos a 1000 g/10 minutos, que preferentemente varía de 10 a 1000 g/10 minutos bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con ISO 1133.

En una realización preferida, el primer polímero tiene un índice de flujo en masa fundida que varía de 5 a 250 g/10 minutos tal y como se mide de acuerdo con ISO 1133 bajo una carga de 2,16 kg.

El índice en masa fundida con carga elevada de un lote maestro que comprende polietileno como primer polímero semi-cristalino varía de 2 a 1000 g/10 minutos, preferentemente de 10 a 1000 g/10 minutos y más preferentemente de 10 a 100 g/10 minutos, determinado bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con ISO 1133.

El índice en masa fundida con carga elevada de un lote maestro que comprende polipropileno como primer polímero semi-cristalino varía de 2 a 1000 g/10 minutos, preferentemente de 10 a 1000 g/10 minutos, determinado bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con ISO 1133. El índice en masa fundida con carga elevada de un lote maestro que comprende poli(ácido láctico) como primer polímero semi-cristalino tiene un HLMI que varía de 1 a 2000 g/10 minutos tal y como se determina bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con ISO 1133.

En una realización preferida, el índice de flujo en masa fundida del segundo polímero semi-cristalino es mayor de 0,5 g/10 minutos determinado bajo una carga de 2,16 kg a la misma temperatura que la escogida para la determinación del índice de flujo en masa fundida del primer polímero semi-cristalino bajo una carga de 2,16 kg de acuerdo con ISO 1133; preferentemente el índice de flujo en masa fundida es como máximo de 100 g/10 minutos, más preferentemente como máximo 60 g/10 minutos.

Preferentemente, el lote maestro se caracteriza de forma adicional porque cuando el lote maestro se mezcla con un segundo polímero en proporciones respectivas para obtener un compositocomposite que contiene un 1

% en peso de nanotubos de carbono con respecto al peso total de dicho composite determinado de acuerdo con ISO 11358, dicho composite produce:

- 5 (a) una fracción U % de área de aglomerado menor de un 2,5 %, preferentemente menor de un 2 %, más preferentemente menor de un 1 %, tal y como viene determinado de acuerdo con ASTM D2663-14,  
 (b) una resistividad superficial menor de  $10^7$  ohm/cuadrado tal y como se determina de acuerdo con IEC 60167, preferentemente menor de  $10^5$  ohm/cuadrado, más preferentemente menor de  $10^4$  ohm/cuadrado, tal y como se mide en placas moldeadas por compresión a partir de gránulos de acuerdo con ASTM D257-07;

en el que dicho segundo polímero,

- 10 • es miscible con el primer polímero,  
 • tiene una temperatura de fusión, Tm2, comprendida dentro de  $Tm1 \pm 25$  °C, preferentemente dentro de  $Tm1 \pm 10$  °C, más preferentemente dentro de  $Tm1 \pm 5$  °C, y

15 tiene un índice de flujo en masa fundida menor que el índice de flujo en masa fundida de la primera composición polimérica, preferentemente de no más de 100 g/10 minutos, determinado bajo una carga de 2,16 kg de acuerdo con ISO 1133.

20 En una realización preferida de la invención, el lote maestro comprende una mezcla de un primer polímero semi-cristalino que tiene una temperatura de fusión Tm1 tal y como se mide de acuerdo con ISO 11357-3:2013, con nanotubos de carbono, en el que el contenido de nanotubos de carbono es de al menos un 5 % en peso de nanotubos de carbono, basado en el peso total del lote maestro tal y como se determina de acuerdo con ISO 11358, presentando dicho lote maestro un índice HLMI en masa fundida con carga elevada que varía de 2 g/10 minutos a 1000 g/10 minutos tal y como se determina de acuerdo con ISO1133 bajo una carga de 21,6 kg;

25 y se puede señalar que cuando el lote maestro se mezcla con un segundo polímero semi-cristalino en proporciones respectivas para obtener un composite que contiene un 1 % en peso de nanotubos de carbono con respecto al peso total de dicho composite determinado de acuerdo con ISO 11358, dicho composite produce:

- 30 - una fracción U % de área de conglomerado menor de un 2 %, más preferentemente menor de un 1 %, tal y como viene determinado de acuerdo con ASTM D2663-14,  
 - una resistividad superficial menor de  $10^5$  ohm/cuadrado, más preferentemente menor de  $10^4$  ohm/cuadrado, tal y como se determina de acuerdo con IEC 60167

en la que, el segundo polímero semi-cristalino está seleccionado para que sea miscible con el primer polímero semi-cristalino, para tener una temperatura de fusión Tm2 que varía de  $Tm1 - 5$  °C a  $Tm1 + 5$  °C y para tener un índice de flujo en masa fundida de no más de 20 g/10 min tal y como se determina bajo una carga de 2,16 kg de acuerdo con ISO 1133.

35 En una realización preferida, el primer y segundo polímeros semi-cristalinos son polietileno y podrían diferir o no por su respectiva temperatura de fusión y por su respectivo índice de flujo en masa fundida. En una realización preferida, el polietileno está seleccionado entre el grupo que comprende polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media y de alta densidad. En una realización, el polietileno tiene una densidad de 0,890 a 0,975 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de 0,890 a 0,960 g/cm<sup>3</sup>  
 40 determinándose la densidad con el ensayo normalizado ISO 1183 a una temperatura de 23 °C. Preferentemente, el polietileno está seleccionado entre el grupo que comprende polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE).

45 Como alternativa, el primer y segundo polímeros semi-cristalinos son polipropileno y podrían diferir o no por su respectiva temperatura de fusión y por su respectivo índice de flujo en masa fundida. Como alternativa, el primer y segundo polímeros semi-cristalinos son poli(ácido láctico) y podrían diferir o no por su respectiva temperatura de fusión y por su respectivo índice de flujo en masa fundida.

El lote maestro se puede preparar de acuerdo con las siguientes etapas:

- i. proporcionar nanotubos de carbono,  
 50 ii. proporcionar un primer polímero que es semi-cristalino y tiene una temperatura de fusión, Tm1, medida de acuerdo con ISO 11357-3:2013, y en el que dicho primer polímero tiene un índice de flujo en masa fundida preferentemente comprendido entre 5 y 250 g/10 minutos tal y como se mide de acuerdo con ISO 1133 bajo una carga de 2,16 kg,  
 iii. mezclar de forma conjunta dichos nanotubos de carbono y dicha primera composición polimérica por  
 55 medio de extrusión en un extrusor que comprende una zona de transporte y una zona de fusión mantenida a una temperatura comprendida entre  $Tm1 + 1$  °C y  $Tm1 + 50$  °C, preferentemente entre  $Tm1 + 5$  °C y  $Tm1$

+ 30 °C, y

iv. formar un lote maestro a través de una boquilla, de forma que dicho lote maestro,

- comprende al menos un 5 % en peso de nanotubos de carbono, preferentemente de un 5 % en peso a un 25 % en peso, más preferentemente de un 5 % en peso a un 15 % en peso, basado en el peso total del lote maestro tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358, y
- tiene un índice en masa fundida con carga elevada, HLMI, de 2 g/10 minutos a 1000 g/10 minutos, que preferentemente varía de 10 a 1000 g/10 minutos, determinado bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con ISO 1133.

En una realización preferida, el proceso comprende además la etapa de (i') de adición de un 0,01 a un 4,0 % en peso de uno o más aditivos basado en el peso total del lote maestro, estando seleccionados dicho uno o más aditivos entre ceras, triestearina, estearato de cinc, estearato de calcio, estearato de magnesio, erucil amida, amida de ácido oleico, copolímero de ácido acrílico-etileno, copolímero de acetato de vinilo y etileno y bromuro de trimetil amonio. La adición de uno o más aditivos de acuerdo con la etapa (i') se puede llevar a cabo antes de la etapa (i) o antes de la etapa (ii) o antes de la etapa (iii).

En una realización preferida, la etapa (iii) se lleva a cabo en co-rotación de un extrusor de husillo gemelar a una velocidad de husillo de al menos 300 rpm.

En una realización preferida, el primer polímero semi-cristalino es un polietileno y la temperatura dentro de la zona de transporte y fusión del extrusor, preferentemente en toda la longitud del extrusor, varía de 150 °C a 180 °C, preferentemente de 150 °C a 170 °C, más preferentemente de 150 °C a 160 °C, y preferentemente el lote maestro formado tiene un HLMI que preferentemente varía de 10 a 100 g/10 minutos.

Como alternativa, el primer polímero semi-cristalino es un polipropileno y la temperatura dentro de la zona de transporte y fusión del extrusor varía de 155 °C a 195 °C, preferentemente de 155 °C a 185 °C, más preferentemente de 155 °C a 175 °C, y preferentemente el lote maestro formado tiene un HLMI que preferentemente varía de 10 a 1000 g/100 minutos.

Como alternativa, el primer polímero semi-cristalino es un poli(ácido láctico) y la temperatura dentro de la zona de transporte y fusión del extrusor varía de 180 °C a 210 °C, más preferentemente de 182 °C a 195 °C, y preferentemente el lote maestro formado tiene un HLMI que preferentemente varía de 1 a 2000 g/10 minutos.

En una realización preferida, el artículo de composite conformado en el que el primer polímero y el segundo polímero son semi-cristalinos puede tener un contenido de compuestos orgánicos volátiles menor de 100 ppm, preferentemente menor de 50 ppm tal y como se mide de acuerdo con ISO 11890. Además, el artículo de composite conformado puede tener una resistividad superficial menor de  $1 \cdot 10^7$  ohm/cuadrado, tal y como se determina de acuerdo con IEC 61340-2-3:2000 sobre láminas o de acuerdo con ASTM D257-07, preferentemente menor de  $1 \cdot 10^6$  ohm/cuadrado, más preferentemente menor de  $1 \cdot 10^5$  ohm/cuadrado, lo más preferentemente menor de  $1 \cdot 10^4$  ohm/cuadrado, en particular menor de  $5 \cdot 10^3$  ohm/cuadrado. El artículo de composite conformado puede tener una resistividad superficial de al menos  $1 \cdot 10^2$  ohm/cuadrado, preferentemente, al menos  $5 \cdot 10^2$  ohm/cuadrado. En una realización preferida, el artículo de composite conformado tiene una fracción U % de área de conglomerado menor de un 2,5 %, preferentemente menor de un 2,0 %, más preferentemente menor de un 1,5 %, incluso más preferentemente menor de un 1 % tal y como se determina de acuerdo con ASTM D2663-14, lo más preferentemente menor de un 0,9 %, incluso lo más preferentemente menor de un 0,8 %, en particular menor de un 0,7 %, incluso más particular menor de un 0,6 % e incluso lo más particular menor de un 0,5 %.

#### Partículas de carbono

Como se ha mencionado anteriormente, las partículas de carbono pueden ser nanotubos de grafeno o carbono.

Los nanotubos de carbono apropiados usados en la presente invención se pueden caracterizar generalmente por tener un tamaño de 1 nm a 5000 nm, la presente definición de tamaño puede estar limitada a dos dimensiones únicamente, es decir, la tercera puede estar fuera de estos límites.

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

Los nanotubos de carbono apropiados a usar en la presente invención se pueden preparar por medio de cualquier métodos conocido en la técnica. Se pueden preparar por medio de descomposición de hidrocarburos con catalizador, una técnica que se denomina Deposición de Vapor con Carbono Catalítico (CCVD).

5 Otros métodos de preparación de nanotubos de carbono incluyen el método de descarga de arco, la descomposición de hidrocarburos con plasma o la pirolisis de poliolefina seleccionada en condiciones oxidativas seleccionadas. Los hidrocarburos de partida pueden ser acetileno, etileno, butano, propano, etano, metano o cualquier otro compuesto que contiene carbono volátil o gaseoso. El catalizador, si está presente, se usa en forma bien pura o sobre soporte. 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  
10 carbono amorfo preparado durante la pirolisis. La purificación puede retirar estos subproductos e impurezas. Esto se puede llevar a cabo de acuerdo con las siguientes etapas:

- 1) la disolución de las partículas de soporte, típicamente llevada a cabo con un agente apropiado que depende de la naturaleza del soporte y
- 15 2) la retirada del componente de carbono pirolítico, típicamente basado en procesos de oxidación o reducción.

Los nanotubos pueden existir como nanotubos de pared individual (SWNT) y nanotubos de pared múltiple (MWNT), es decir, nanotubos que tienen una pared individual y nanotubos que tienen más de una pared, respectivamente. En los nanotubos de pared individual se enrolla sin junta alguna un lámina de átomos de un átomo de espesor, por ejemplo un lámina de grafito de un átomo de espesor (también denominada grafeno), para formar un cilindro. Los nanotubos de pared múltiple consisten en número de dichos cilindros dispuestos de forma concéntrica. La configuración de un nanotubo de pared múltiple se puede describir por medio del denominado modelo de muñeca rusa, en el que una muñeca grande se abre para descubrir una muñeca más pequeña.

25 En una realización, los nanotubos son nanotubos de carbono de pared múltiple, más preferentemente nanotubos de carbono de pared múltiple que tienen de media de 5 a 15 paredes.

Los nanotubos, independientemente de si son de pared individual o pared múltiple, se pueden caracterizar por su diámetro externo o por su longitud o ambas.

30 Preferentemente, los nanotubos de pared individual se caracterizan por un diámetro de al menos 0,5 nm, más preferentemente al menos 1 nm y lo más preferentemente al menos 2 nm. Preferentemente, su diámetro es como máximo de 50 nm, más preferentemente como máximo 30 nm y lo más preferentemente como máximo 10 nm. Preferentemente, la longitud de los nanotubos de pared individual es al menos 0,05  $\mu\text{m}$ , más preferentemente al menos 0,1  $\mu\text{m}$ , incluso más preferentemente al menos 1  $\mu\text{m}$ . Preferentemente, su longitud es como máximo 50 mm, más preferentemente como máximo 25 mm.

35 Preferentemente, los nanotubos de pared múltiple se caracterizan por un diámetro externo de al menos 1 nm, más preferentemente al menos 2 nm, 4 nm, 6 nm o 8 nm, y lo más preferentemente de al menos 9 nm. El diámetro externo preferido es como máximo de 100 nm, más preferentemente 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 dentro del intervalo de 9 nm a 20 nm. La longitud preferida de los nanotubos de pared múltiple es al menos 50 nm, más preferentemente al menos 75 nm y lo más preferentemente al menos 100 nm. La longitud preferida es como máximo de 500  $\mu\text{m}$ , más preferentemente como máximo 100  $\mu\text{m}$ . La longitud más preferida está dentro del intervalo de 100 nm a 10  $\mu\text{m}$ . En una realización, los nanotubos de carbono de pared múltiple tienen un diámetro externo promedio dentro del intervalo de 9 nm a 20 nm o una longitud promedio dentro del intervalo de 100 nm a 10  $\mu\text{m}$  o ambas.

45 Los nanotubos de carbono preferidos son nanotubos de carbono que tienen un área superficial de 200-400  $\text{m}^2/\text{g}$  (medida por medio del método BET).

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

50 Los ejemplos no limitantes de nanotubos de carbono de pared múltiple disponibles comercialmente son Graphistrength™ 100, disponibles en Arkema, Nanocyl™ NC 7000 disponibles en Nanocyl, FloTube™ 9000 disponibles en CNano Technology.

55 En una realización, la composición comprende un antioxidante. Los antioxidantes apropiados incluyen, por ejemplo, antioxidantes fenólicos tales como tetraquis[3-(3',5'-di-*terc*-butil-4'-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol (denominado en el presente documento Irganox 1010), fosfito de tris(2,4-diterc-butilfenil) (denominado en la presente memoria 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'-metilendis(6-

*terc*-butil-4-metilfenol), bis[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato] de hexametileno, bencenopropanamida, bis[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi] N,N'-1,6-hexanodiilo (Antioxidante 1098), 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil fosfonato de dietilo, bis[monoetil(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)fosfonato] de calcio, bis(3-*terc*-butil-4-hidroxil-5-metilfenil)propionato de trietilen glicol (Antioxidante 245), 6,6'-di-*terc*-butil-4,4'-butilidendi-*m*-cresol, 3,9-bis(2-(3-(3-*terc*-butil-4-hidroxil-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-hidroxil-5-*terc*-butilfenil)butano, tris[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato] de (2,4,6-trioxo-1,3,5-triazin-1,3,5(2H,4H,6H)-tril)trietileno, isocianurato de tris(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil), isocianurato de tris(4-*terc*-butil-3-hidroxil-2,6-dimetilbencil), bis[3,3-bis(3-*terc*-butil-4-hidroxifenil)butirato] de etileno y 2,6-bis[[3-(1,1-dimetil-etil)-2-hidroxil-5-metilfenil] octahidro-4,7-metano-1H-indenil]-4-metil-fenol. Los antioxidantes apropiados también incluyen, por ejemplo, antioxidantes fenólicos con funcionalidad dual tal como 4,4'-tio-bis(6-*terc*-butil-*m*-metil fenol) (Antioxidante 300), 2,2'-sulfandiilbis(6-*terc*-butil-4-metilfenol) (Antioxidante 2246-S), 2-methyl-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(octitio)-1,3,5-triazin-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-hidroxibenzoato de hexadecilo, acrilato de 2-(1,1-dimetiletil)-6-[[3-(1,1-dimetiletil)-2-hidroxil-5-metilfenil] metil]-4-metilfenil y CAS nr. 128961-68-2 (Sumilizer GS). Los antioxidantes apropiados también incluyen, por ejemplo, antioxidantes aniónicos 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, CAS nr. 68411-46-1 (Antioxidante 5057) y 4,4-bis(alfa,alfa-dimetilbencil)difenilamina (Antioxidante KY 405). Preferentemente, el antioxidante está seleccionado entre tetraquis[3-(3',5'-di-*terc*-butil-4'-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol (denominado en el presente documento Irganox 1010), fosfito de tris(2,4-diterc-butyl-fenilo) (denominado en la presente memoria Irgafos 168) o una mezcla de los mismos.

#### Proceso para la preparación de un artículo de composite conformado

El proceso se puede reseñar ya que la mezcla del lote maestro con el segundo polímero y su conformación para formar el artículo de composite conformado se lleva a cabo en una etapa individual en un dispositivo individual de moldeo por extrusión o inyección. El proceso de la invención permite la obtención de propiedades eléctricas mejoradas en el artículo conformado en comparación con los procesos que comprenden una primera etapa de formación de compuesto del lote maestro con el segundo polímero para obtener una composición y la etapa posterior de conformación de la composición para formar un artículo conformado.

Preferentemente, en la etapa (c) del presente proceso, la mezcla es una mezcla en seco del lote maestro y el segundo polímero. Preferentemente, la etapa (c) del presente proceso se lleva a cabo en un extrusor de husillo gemelar con una velocidad de rotación de husillo comprendida entre 5 y 1000 rpm, preferentemente entre 10 y 750 rpm, más preferentemente entre 15 y 500 rpm, lo más preferentemente entre 20 y 400 rpm, en particular entre 25 y 300 rpm. Se prefiere que el extrusor de husillo gemelar lleve a cabo la etapa (c) del presente proceso ya que se genera una tensión de cizalladura elevada que favorece la mejora de las propiedades eléctricas.

En una realización preferida, el artículo de composite conformado es una fracción extruida y dicha fracción extruida no se corta para dar lugar a gránulos.

En una realización preferida, la etapa (c) del presente proceso se lleva a cabo por medio de extrusión de láminas, extrusión de película, moldeo por soplado e inyección, o en el que el artículo de composite conformado es una preforma moldeada por inyección, y en el que el proceso comprende la etapa de moldeo por soplado de dicha preforma moldeada por inyección.

En una realización preferida, el artículo de composite conformado formado en la etapa (c) de acuerdo con el presente proceso tiene una resistividad superficial, expresada en ohm/cuadrado y determinada de acuerdo con IEC 61340-2-3:2000 sobre láminas o de acuerdo con ASTM D257-07, menor que la resistividad superficial de un artículo de composite conformado preparado de acuerdo con un proceso en el que el artículo se forma a partir de gránulos sometidos a extrusión y cortados, preferentemente con la condición de que el primer y segundo polímeros son iguales en ambos procesos y las partículas de carbono y su contenido en el lote maestro son iguales en ambos procesos.

En una realización preferida, el artículo de composite conformado preparado de acuerdo con el presente proceso y obtenido en la etapa (c) del presente proceso tiene una resistividad superficial, expresada en ohm/cuadrado y determinada de acuerdo con IEC 61340-2-3:2000 sobre láminas o de acuerdo con ASTM D257-07, menor que la resistividad superficial de un artículo de composite conformado preparado de acuerdo con un proceso en el que la mezcla y la conformación del lote maestro y el segundo polímero no es simultánea, es decir, es secuencial, preferentemente en el que la mezcla se lleva a cabo en una etapa de proceso distinta antes de la conformación del artículo de composite.

En una realización preferida, el artículo de composite conformado preparado de acuerdo con el presente proceso y obtenido en la etapa (c) del presente proceso tiene una resistividad superficial menor de  $10^{12}$  ohm/cuadrado, preferentemente menor de  $10^{10}$  ohm/cuadrado, más preferentemente menor de  $10^7$  ohm/cuadrado, lo más preferentemente menor de  $10^5$  ohm/cuadrado, en particular menor de  $10^4$  ohm/cuadrado como se determina de acuerdo con IEC 61340-2-3:2000 sobre láminas o de acuerdo con ASTM D257-07. Preferentemente, el artículo de composite conformado preparado de acuerdo con el presente proceso tiene una resistividad superficial menor de  $10^7$  ohm/cuadrado, lo más preferentemente menor de  $10^5$  ohm/cuadrado, en particular menor de  $10^4$  ohm/cuadrado como se determina de acuerdo con IEC 61340-2-3:2000 sobre láminas o de acuerdo con ASTM D257-07, a un contenido de nanotubos de carbono o grafeno de un 1,0 % en peso, como se determina de acuerdo con ISO 11358.

Preferentemente, el artículo de composite conformado preparado de acuerdo con el presente proceso y obtenido en la etapa (c) del presente proceso tiene una fracción U % de área de conglomerado menor de un 2,5 % como se determina de acuerdo con ASTM D2663-14, preferentemente menor de un 2 %, más preferentemente menor de un 1,5 %, lo más preferentemente menor de un 1 %. Los valores de la fracción U % de área de conglomerado del composite conformado mencionados en el presente documento se obtienen preferentemente por medio de la preparación del lote maestro usado en el presente proceso tal y como se describe en la presente invención.

En una realización preferida, el artículo de composite conformado obtenido por medio del presente proceso y obtenido en la etapa (c) del presente proceso puede tener un porcentaje de nanotubos de carbono que tienen una longitud mayor de 1500 nm mayor de un 3 %, preferentemente mayor de 5 %, más preferentemente mayor de un 10 %, lo más preferentemente mayor de un 15 % basado en la cantidad total de nanotubos de carbono en dicho artículo de composite conformado. Las propiedades eléctricas del artículo conformado se mejoran cuando el porcentaje de nanotubos de carbono que tienen una longitud mayor de 1500 nm aumenta.

En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo de composite conformado. Dicho artículo de composite conformado se obtiene de acuerdo con el presente proceso. En una realización preferida, dicho artículo de composite conformado tiene una resistividad superficial menor que el artículo de composite comparativo preparado de acuerdo con un proceso en el que la mezcla y la conformación del lote maestro y el segundo polímero no se forman a partir de gránulos sometidos a extrusión y cortados.

En una realización preferida, el primer polímero es poliestireno, el segundo polímero es poliestireno de alto impacto y dicho artículo de composite conformado es una lámina y tiene una resistividad superficial menor de  $5 \cdot 10^3$  ohm/cuadrado medida de acuerdo con IEC 61340-2-3:2000 a un contenido de nanotubos de carbono de un 1,0 % en peso, basado en el peso total del artículo de composite conformado tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358.

En otra realización preferida, el primer polímero es poliestireno y el segundo polímero es poliestireno de alto impacto; y dicho artículo de composite conformado es una lámina y tiene una resistividad superficial menor de  $3 \cdot 10^4$  ohm/cuadrado medida de acuerdo con IEC 61340-2-3:2000 a un contenido de nanotubos de carbono de un 1,25 % en peso, basado en el peso total del artículo de composite conformado tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358.

En otra realización preferida, el primer polímero es poliestireno y el segundo polímero es un poliestireno de alto impacto y dicho artículo de composite conformado es un artículo moldeado por inyección y tiene una resistividad superficial menor de  $5 \cdot 10^5$  ohm/cuadrado medida de acuerdo con ASTM D257-07 a un contenido de nanotubos de carbono de un 2,0 % en peso basado en el peso total del artículo de composite conformado tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358.

En otra realización preferida, el primer y segundo polímeros son polietileno y dicho artículo de composite conformado es una lámina y tiene una resistividad superficial menor de  $6 \cdot 10^6$  ohm/cuadrado medida de acuerdo con IEC 61340-2-3:2000 a un contenido de nanotubos de carbono de un 1,5 % en peso, basado en el peso total del artículo de composite conformado tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358.

En otra realización preferida, el primer y segundo polímeros son polietileno y dicho artículo de composite conformado es una lámina y tiene una resistividad superficial menor de  $1,10^6$  ohm/cuadrado medida de acuerdo con IEC 61340-2-3:2000 a un contenido de nanotubos de carbono de un 2,0 % en peso, basado en el peso total del artículo de composite conformado tal y como viene determinado de acuerdo con ISO 11358.

El índice de flujo en masa fundida (MFI) es el peso de masa fundida polimérica que fluye desde una boquilla convencional a una temperatura concreta y con un peso convencional aplicado al pistón, que empuja la muestra. Se determinó el MFI bajo una carga de 2,16 kg a una temperatura igual o mayor que la temperatura de fusión de dicho polímero + 45 °C, basado en los procedimientos de acuerdo con ISO 1133 (bajo una carga

de 2,16 kg a una temperatura de al menos  $T_{m1} + 45\text{ °C}$  en la que  $T_{m1}$  es la temperatura de fusión del polímero semi-cristalino). Por ejemplo, si el polímero es polietileno, la temperatura seleccionada es  $190\text{ °C}$ . Si el polímero es polipropileno, la temperatura seleccionada es  $230\text{ °C}$ . Si el polímero es poli(ácido láctico), la temperatura es  $200\text{ °C}$ . La persona experta en la técnica escogerá la temperatura para determinar el MFI del polímero de acuerdo con ISO 1133 sin ninguna dificultad.

5

Se determinó el índice de flujo en masa fundida con carga elevada (HLMI) bajo una carga de 21,6 kg a una temperatura de  $190\text{ °C}$  para polietileno, de  $230\text{ °C}$  para polipropileno y de  $200\text{ °C}$  para poli(ácido láctico) de acuerdo con ISO 1133. La persona experta en la técnica escogerá la temperatura para determinar el HLMI del polímero de acuerdo con ISO 1133 sin ninguna dificultad.

10

El peso molecular del polímero se determina por medio de Cromatografía de Permeabilidad de Gel (GPC). Los promedios de peso molecular usados en el establecimiento de las relaciones de peso molecular/propiedades son el peso molecular promedio expresado en número ( $M_n$ ), peso molecular promedio expresado en peso ( $M_w$ ) y peso molecular promedio z ( $M_z$ ). Estos promedios se definen por medio de las siguientes expresiones y se determinan a partir del  $M_i$  calculado:

15

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i W_i / M_i} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i h_i / M_i}$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i}{\sum_i M_i}$$

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i^2}{\sum_i h_i M_i}$$

20

Donde  $N_i$  y  $W_i$  son el número y el peso, respectivamente, de moléculas que tienen un peso molecular  $M_i$ . La tercera representación en cada caso (más a la derecha) define el modo de obtención de estos promedios a partir de los cromatogramas SEC.  $h_i$  es la altura (desde la línea base) de la curva SEC en la fracción de elución  $i$ -ésima y  $M_i$  es el peso molecular de las especies que eluyen en este incremento.

25

### **Ejemplos**

#### **Método de determinación de las distribuciones de longitud de nanotubos de carbono**

Las distribuciones de longitud de nanotubos de carbono dentro del artículo de composite conformado se determinan en base al método desvelado en Krause y col., Carbon, 2011,49, 1243-1247. Se disolvieron partes del artículo de composite conformado en 20 ml de xileno durante la noche y se agitó. Se colocó una gota de esta mezcla sobre una rejilla de Cu revestida con película de carbono. Tras la evaporación de xileno, se recolectaron imágenes TEM de la rejilla de Cu (25 imágenes, 100 kV, 50.000 aumentos). Se midieron las longitudes de los nanotubos por medio de aplicación del soporte lógico "ITEM" (Olympus) usando la función de medición "línea poligonal".

30

#### **Lotes maestros de poliestireno (PS)**

35

Los nanotubos de carbono usados fueron nanotubos de carbono de pared múltiple Nanocyl™ NC 7000, disponibles comercialmente en Nanocyl. Estos nanotubos de carbono tuvieron un área superficial de 250-300  $m^2/g$  (medida por medio del método BET), una pureza de carbono de aproximadamente un 90 % en peso

(medida por medio de análisis gravimétrico térmico), un diámetro promedio de 9,5 nm y una longitud media de 1,5 µm (tal y como se mide por medio de microscopia electrónica de barrido).

5 El primer polímero amorfo usado para preparar los lotes maestros PS M1 y M2 fue poliestireno con un índice de flujo en masa fundida de 6,5 y 30 g/10 mm respectivamente y medido de acuerdo con el procedimiento B condición H ISO 1133:2005 (200 °C, 5 kg), una densidad de 1,05 g/cm<sup>3</sup> (ISO 1183), un módulo flexural de 2900 MPa (ISO 178), una resistividad superficial de más de 10<sup>14</sup> ohm medido de acuerdo con ISO IEC 93. El poliestireno mostró una temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> de 104 °C (es decir, T<sub>g1</sub>).

10 Los lotes maestros M1 y M2 se prepararon por medio de mezcla de poliestireno y nanotubos de carbono, usando un proceso clásico de extrusión de husillo gemelar. Se introdujeron polvo de nanotubos de carbono y poliestireno en el extrusor para obtener un contenido de CNT de aproximadamente un 10 % en peso basado en el peso total de la mezcla. Se mezclaron los lotes maestros en un extrusor de husillo gemelar en co-rotación Leitztriz con una relación de longitud con respecto a diámetro L/D de 52 (D = 27 nm).

15 Para el lote maestro M1, el poliestireno usado para preparar el lote maestro tiene un índice de flujo en masa fundida de 6,5 g/10 minutos, la temperatura del recipiente se ajustó en 190-210 °C, la velocidad del husillo se fijó en 250 rpm y el rendimiento en 14 kg/h. Para el lote maestro M2, el poliestireno usado para preparar el lote maestro tiene un índice de flujo en masa fundida de 30 g/10 minutos, la temperatura del recipiente se ajustó en 110-145 °C, para tener una temperatura de fusión de 180 °C, la velocidad del husillo se fijó en 500 rpm y el rendimiento en 14 kg/h.

20 El lote maestro M3 es el lote maestro de nanotubos de carbono-poliestireno comercial C Nano Technology CP320-07 que contiene un 7 % en peso de CNT. El caudal en masa fundida de M3 tal y como se mide a 200 C/5 kg usando la norma ASTM D1238 fue de 1,5 g/10 minutos.

Las propiedades de los lotes maestros basados en poliestireno se proporcionan en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1 - Propiedades de los lotes maestros PS

Lote maestro	M1	M2	M3
PS (% en peso)	90	90	-
PS MFI (g/10 min)	6,5	30	-
CNT (% en peso)	10	10	7
Velocidad de husillo (RPM)	250	500	-
Rendimiento (kg/h)	14	14	-
Temperatura del recipiente (°C)	190-210	110-145	-
HLMI (g/10 min)	< 40	6,7	52,4
Resistencia superficial <sup>(1)</sup> , R <sub>s</sub> (ohm)	3,4 x10 <sup>0</sup>	2,2x10 <sup>0</sup> ,	1,8x10 <sup>2</sup> ,
Resistividad superficial <sup>(1)</sup> , ρ <sub>s</sub> (ohm/cuadrado)	4,2x10 <sup>1</sup> ,	2,8x10 <sup>1</sup> ,	2,2x10 <sup>3</sup> ,

(1) medida en una placa moldeada por compresión a partir de gránulos de acuerdo con ASTM D257-07

25

Lotes maestros PE

30 Los nanotubos de carbono usados fueron nanotubos de carbono de pared múltiple Nanocyl™ NC 7000, disponibles comercialmente en Nanocyl. Estos nanotubos de carbono tuvieron un área superficial de 250-300 m<sup>2</sup>/g (medida por medio del método BET), una pureza de carbono de aproximadamente un 90 % en peso (medida por medio de análisis gravimétrico térmico), un diámetro promedio de 9,5 nm y una longitud media de 1,5 µm (tal y como se mide por medio de microscopia electrónica de barrido).

El primer polímero semi-cristalino usado fue polietileno PE1 con un índice de flujo en masa fundida de 16 g/10 minutos, tal y como se mide de acuerdo con ISO 1133:2005 procedimiento B condición H (190 °C, 2,16 kg), una densidad de 0,935 g/cm<sup>3</sup> (ISO 1183) y un valor de T<sub>m</sub> de 125 °C (ISO 11357-3:2013).

35 Se preparó el lote maestro M4 por medio de mezcla de polietileno PE1 y nanotubos de carbono, usando un proceso clásico de extrusión de husillo gemelar. Se introdujeron polvo de nanotubos de carbono y polietileno en el extrusor para obtener un contenido de CNT de aproximadamente un 10 % en peso basado en el peso total de la mezcla. Se mezcló el lote maestro M4 en un extrusor de husillo gemelar en co-rotación Leitztriz con un L/D de 52 (D= 27), se ajustó la temperatura del recipiente en 135-140 °C, para tener una temperatura de fusión de aproximadamente 150 °C.

40

Las propiedades del lote maestro basados en polietileno se proporcionan en la tabla 2 siguiente

Tabla 2 - Propiedades del lote maestros PE

Lote maestro PE	M4
PE1 (% en peso)	90
PE1 MFI (g/10 min)	16
CNT (% en peso)	10
Velocidad de husillo (RPM)	500
Rendimiento (kg/h)	14
Temperatura del recipiente (°C)	135-140
HLMI (g/10 min.)	24,3
Resistencia superficial <sup>(1)</sup> , R <sub>s</sub> (ohm)	8,2x10 <sup>0</sup> ,
Resistividad superficial <sup>(1)</sup> , ρ <sub>s</sub> ohm/s	1,0x10 <sup>2</sup> ,
<i>(1) medida en una placa moldeada por compresión a partir de gránulos de acuerdo con ASTM D257-07</i>	

Ejemplos S1 a S3 de láminas PS: dilución de lotes maestros PS en extrusión antes del procesado del artículo

5 Posteriormente se mezclan los lotes maestros M1, M2 y M3 en masa fundida en un segundo HIPS amorfo usando un proceso clásico de extrusión de husillo gemelar. Se introducen tanto la primera (lote maestro) como la segunda (HIPS) composición polimérica en el extrusor a través de la corriente principal. Se lleva a cabo la extrusión en un extrusor de husillo gemelar Clextral con una relación de longitud con respecto a diámetro L/D de 35, a una temperatura de recipiente de 220-230 °C y se fija una velocidad de husillo a 175 rpm, a un rendimiento de 20 kg/h.

10 El poliestireno de alto impacto (HIPS) seleccionado de acuerdo con la invención tiene un índice de flujo en masa fundida de 2,8 g/10 mm medido de acuerdo con el procedimiento B condición H ISO 1133:2005 (200 °C, 5 kg), una densidad de 1,04 g/cm<sup>3</sup> (ISO 1183), un módulo flexural de 1600 MPa (ISO 178), una resistividad superficial >10<sup>13</sup> ohm medido de acuerdo con ISO IEC 93. El HIPS muestra una temperatura de transición vítrea de 100 °C (es decir, T<sub>g2</sub>). El peso molecular Mw del segundo polímero amorfo es de 225000 g/mol.

Las propiedades de las composiciones poliméricas se proporcionan en la tabla 3 siguiente.

Tabla 3- Mezclas

Mezclas	B1	B2	B3
HIPS (% en peso)	90	87,5	82,1
HIPS MFI (g/10 min)	2,8	2,8	2,8
Lote maestro	M1	M2	M3
Lote maestro (% en peso)	10	12,5	17,9
CNT (% en peso)	1,0	1,25	1,25
Resistencia superficial <sup>(1)</sup> , R <sub>s</sub> (ohm)	1,1x10 <sup>2</sup> ,	1,0x10 <sup>2</sup> ,	3,9x10 <sup>3</sup> ,
Resistividad superficial <sup>(1)</sup> , ρ <sub>s</sub> (ohm/cuadrado)	1,4x10 <sup>3</sup>	1,2x10 <sup>3</sup> ,	4,9x10 <sup>4</sup> ,
<i>(1) medida en una placa moldeada por compresión a partir de gránulos de acuerdo con ASTM D257-07</i>			

20 Los materiales B1, B2 y B3 sometidos a formación de compuestos se procesaron posteriormente en masa fundida para formar láminas (S1, S2 y S3) que tenían un espesor de aproximadamente 2000 μm en un extrusor de láminas Collin de tipo 30x35D, que tenía una boquilla de gancho-revestido de 250 mm a una temperatura de recipiente de 230 °C, una velocidad de husillo de 80 rpm y una temperatura de calandrado de 65/75/65 °C.

Las propiedades eléctrica de los artículos se proporcionan en la tabla 4.

25 Ejemplos S4 a S7 de láminas PS: procesado y conformación de los lotes maestros PS en la misma etapa y en un dispositivo de extrusión individual

5 Los lotes maestros (M1, M2, M3) y el segundo polímero amorfo HIPS se introducen ambos en el extrusor de láminas a través de la alimentación principal del extrusor de láminas para formar láminas (S4 a S7) que tenían un espesor de aproximadamente 2000 µm en un extrusor de láminas Collin de tipo 30x35D, que tenía una boquilla de gancho-revestido de 250 mm a una temperatura de recipiente de 230 °C, una velocidad de husillo de 80 RPM y una temperatura de calandrado de 65/75/65 °C.

10 El poliestireno de alto impacto (HIPS) seleccionado de acuerdo con la invención tiene un índice de flujo en masa fundida de 2,8 g/10 mm medido de acuerdo con el procedimiento B condición H ISO 1133:2005 (200 °C, 5 kg), una densidad de 1,04 g/cm<sup>3</sup> (ISO 1183), un módulo flexural de 1600 MPa (ISO 178), una resistividad superficial >10<sup>13</sup> ohm medido de acuerdo con ISO IEC 93. El índice de flujo en masa fundida del segundo polímero amorfo no es mayor de 5 g/10 minutos. El HIPS muestra una temperatura de transición vítrea de 100 °C (es decir, Tg2). El peso molecular Mw del segundo polímero amorfo es de 225000 g/mol.

Las propiedades eléctrica de los artículos se proporcionan en la tabla 4.

Tabla 4 - Condiciones de proceso de extrusión de láminas de PS

Lámina	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Composición	100 % en peso de B1	100 % en peso de B2	100 % en peso de B3	10 % en peso de M1 y 90 % en peso de HIPS	12,5 % en peso de M2 y 87,5 % en peso de HIPS	17,9 % en peso de M3 y 82,1 % en peso de HIPS	14,3 % en peso de M3 y 85,7 % en peso de HIPS
CNT (% en peso)	1,0	1,25	1,25	1,0	1,25	1,25	1,0
Resistencia superficial <sup>(2)</sup> , R <sub>s</sub> (ohm)	3x10 <sup>4</sup> ,	4x10 <sup>6</sup> ,	5x10 <sup>10</sup> ,	2x10 <sup>2</sup> ,	1x10 <sup>3</sup> ,	6x10 <sup>9</sup> ,	4x10 <sup>10</sup> ,
Resistividad superficial <sup>(2)</sup> , ρ <sub>s</sub> (ohm/cuadrado)	3x10 <sup>5</sup> ,	4x10 <sup>6</sup> ,	5x10 <sup>11</sup> ,	2x10 <sup>3</sup> ,	1x10 <sup>4</sup> ,	6x10 <sup>10</sup> ,	4x10 <sup>11</sup> ,
Proporción de CNT que tiene una longitud mayor de 1500 nm		2 %			6 %,		
<i>(2) medido sobre una lámina extruida de acuerdo con IEC 61340-2-3:2000</i>							

15 S1, S2 y S3 se han producido en un proceso de dos etapas (y de este modo en dos dispositivos de extrusión diferentes) que comprenden una primera etapa de formación de compuestos en masa fundida y una segunda etapa de conformación.

S4, S5, S6 y S7 se han producido de acuerdo con la invención donde la mezcla y la conformación se llevan a cabo en una etapa y en un dispositivo de extrusión individual.

20 Como queda demostrado por medio de los ejemplos, la lámina S4 preparada de acuerdo con el proceso de la presente invención ha mejorado las propiedades de resistividad superficial en comparación con la lámina S1 preparada de acuerdo con un proceso comparativo donde la mezcla y la conformación del artículo no son simultáneas. La resistividad superficial disminuye de 3\*10<sup>5</sup> ohm/cuadrado a 2\*10<sup>3</sup> ohm/cuadrado cuando se usa el proceso de acuerdo con la presente invención. Se aprecia el mismo efecto técnico con la lámina S5 en comparación con la lámina S2 y con las láminas S6 y S7 en comparación con la lámina S3. Se apunta que en la muestra de lámina S5, la proporción de CNT que tiene una longitud mayor de 1500 nm aumenta en comparación con la muestra de lámina S2.

Las escasas propiedades eléctricas de S6 y S7 se explican por medio del uso de lote maestro de partida M3.

30 Ejemplos S8 comparativos de láminas de PE: dilución de lote maestro PE en extrusión antes del procesado del artículo

35 Posteriormente se diluye el lote maestro M4 en un segundo polímero semi-cristalino para obtener una composición polimérica de acuerdo con la invención. El segundo polietileno (PE2) seleccionado de acuerdo con la invención tiene un índice de flujo en masa fundida de 6 g/10 minutos tal y como se mide de acuerdo con el procedimiento B condición H ISO 1133:2005 (190 °C, 2,16 kg), una densidad de 0,934 g/cm<sup>3</sup> (ISO 1183). La extrusión se lleva a cabo en un extrusor de husillo gemelar brabender usando un L/D de 40 (D=20) a una temperatura de recipiente de 210 °C y se fija una velocidad de husillo en 80 rpm.

Las propiedades de las composiciones poliméricas se proporcionan en la tabla 5 siguiente.

Tabla 5- Mezclas

Mezclas	B4	B5
PE2 (% en peso)	85	80
PE2 MFI (g/10 min)	6	6
Lote maestro	M4	M4
Lote maestro (% en peso)	15	20
CNT (% en peso)	1,5	2,0

5 Los materiales B4 y B5 sometidos a formación de compuestos se procesaron posteriormente para formar láminas (S8 y S9) que tenían un espesor de aproximadamente 500 µm en un extrusor de láminas Collin de tipo 20x25D, que tenía una boquilla de cola de pez de 150 mm a una temperatura de recipiente de 240 °C, una velocidad de husillo de 50 RPM y una temperatura de calandrado de 90 °C.

Ejemplos S9 de la invención de láminas de PE: dilución de lotes maestros PS en extrusión de forma simultánea al procesado del artículo

10 Se introducen tanto el lote maestro M4 como el segundo polietileno (PE2) en el extrusor de láminas a través de la alimentación principal del extrusor de láminas para formar láminas (S10 y S11) que tenían un espesor de aproximadamente 500 µm en un extrusor de láminas Collini de tipo 20x25D, que tenía una boquilla de cola de pez de 150 mm a una temperatura de recipiente de 240 °C, una velocidad de husillo de 50 RPM y una temperatura de calandrado de 90 °C.

15 El segundo polietileno (PE2) seleccionado de acuerdo con la invención tiene un índice de flujo en masa fundida de 6 g/10 minutos tal y como se mide de acuerdo con el procedimiento B condición H ISO 1133:2005 (190 °C, 2,16 kg), una densidad de 0,934 g/cm<sup>3</sup> (ISO 1183).

Las propiedades eléctrica de los artículos se proporcionan en la tabla 6.

Tabla 6 - Condiciones de proceso de extrusión de láminas de PE

Lámina	S8	S9	S10	S11
MC-P (comparativo) o DBSP (invención)	MC-P	MC-P	DBSP	DBSP
Composición	100 % en peso de B4	100 % en peso de B5	15 % en peso de M4 85 % en peso de PE2	20 % en peso de M4 y 80 % en peso de PE2
CNT (% en peso)	1,5	2,0	1,5	2,0
Resistencia superficial <sup>(2)</sup> , R <sub>s</sub> (ohm)	7x10 <sup>10</sup> ,	2x10 <sup>5</sup> ,	5x10 <sup>5</sup> ,	9x10 <sup>4</sup> ,
Resistividad superficial <sup>(2)</sup> , ρ <sub>s</sub> (ohm/cuadrado)	7x10 <sup>11</sup> ,	2x10 <sup>6</sup> ,	5x10 <sup>6</sup> ,	9x10 <sup>5</sup> ,

*MC-P-comparativo significa ejemplos comparativos que comprenden formación de compuestos en masa fundida y posterior procesado en dos dispositivos diferentes de extrusión*

*DBSP - Invención significa ejemplos de la invención de acuerdo con la presente invención donde se llevan a cabo la mezcla y la conformación en un dispositivo de extrusión individual.*

*(1) medido sobre una lámina extruida de acuerdo con IEC 61340-2-3:2000*

20

Como queda demostrado por medio de los ejemplos, las láminas S10 y S11 preparadas de acuerdo con el proceso de la presente invención tienen propiedades mejoradas de resistividad superficial en comparación con las láminas S8 y S9, respectivamente, preparadas de acuerdo con el proceso comparativo en el que la mezcla y la conformación del artículo no son simultáneas.

25 Ejemplos I1 e I2 de inyección de PS

El lote maestro M2 se mezcla en masa fundida en un segundo HIPS amorfo usando un proceso clásico de extrusión de husillo para formar la mezcla B6. Se introducen tanto la primera (lote maestro) como la segunda (HIPS) composición polimérica en el extrusor a través de la corriente principal. Se lleva a cabo la extrusión en un extrusor de husillo gemelar Brabender con una relación de longitud con respecto a diámetro L/D de 40, a

una temperatura de recipiente de 230 °C y se fija una velocidad de husillo a 80 rpm, a un rendimiento de 2 kg/h.

5 El poliestireno de alto impacto (HIPS) seleccionado de acuerdo con la invención tiene un índice de flujo en masa fundida de 2,8 g/10 mm medido de acuerdo con el procedimiento B condición H ISO 1133:2005 (200 °C, 5 kg), una densidad de 1,04 g/cm<sup>3</sup> (ISO 1183), un módulo flexural de 1600 MPa (ISO 178), una resistividad superficial >10<sup>13</sup> ohm medido de acuerdo con ISO IEC 93. El HIPS muestra una temperatura de transición vítrea de 100 °C (es decir, Tg2). El peso molecular Mw del segundo polímero amorfo es de 225000 g/mol.

Las propiedades de las composiciones poliméricas se proporcionan en la tabla 7 siguiente.

10

Tabla 7- Mezclas

Mezclas	B6
HIPS (% en peso)	80
HIPS MFI (g/10 min)	2,8
Lote maestro	M2
Lote maestro (% en peso)	20
CNT (% en peso)	20
Resistencia superficial <sup>(1)</sup> , R <sub>s</sub> (ohm)	1,4x10 <sup>1</sup>
Resistividad superficial <sup>(1)</sup> , ρ <sub>s</sub> (ohm/cuadrado)	1,7x10 <sup>2</sup> ,
<i>(1) medida en una placa moldeada por compresión a partir de gránulos de acuerdo con ASTM D257-07</i>	

15

La mezcla B6 se inyecta posteriormente para formar una cuadrado 25x25 (I1) que tiene un espesor de 1 mm. Se realizaron inyecciones en una prensa de inyección DR Boy 22A que tiene un diámetro de husillo de 18, con una relación de longitud con respecto a diámetro L/D de 20 a una temperatura de recipiente de 260 °C, una temperatura de molde de 30 °C y una velocidad de husillo de 25 mm/s. Las propiedades eléctrica de los artículos se proporcionan en la tabla 8.

Ejemplos I2 de la invención de inyección de PS: mezcla y conformación de lotes maestro de PS e HIPS en un dispositivo de inyección individual

20

Se introducen tanto el lote maestro M2 como el segundo polímero amorfo HIPS en una prensa de inyección a través de la alimentación principal para formar un cuadrado inyectado de 25x25 mm (I2) que tenía un espesor de 1 mm. Se realizaron las inyecciones sobre una prensa de inyección DR Boy 22A que tenía un diámetro de husillo de 18 mm, con una relación de longitud con respecto a diámetro L/D de 20 a una temperatura de recipiente de 260 °C, una temperatura de molde de 30 °C y una velocidad de husillo de 25 mm/s. Las propiedades eléctrica de los artículos se proporcionan en la tabla 7.

25

El poliestireno de alto impacto (HIPS) seleccionado de acuerdo con la invención tiene un índice de flujo en masa fundida de 2,8 g/10 mm medido de acuerdo con el procedimiento B condición H ISO 1133:2005 (200 °C, 5 kg), una densidad de 1,04 g/cm<sup>3</sup> (ISO 1183), un módulo flexural de 1600 MPa (ISO 178), una resistividad superficial >10<sup>13</sup> ohm medido de acuerdo con ISO IEC 93. El índice de flujo en masa fundida del segundo polímero amorfo no es mayor de 5 g/10 minutos. El HIPS muestra una temperatura de transición vítrea de 100 °C (es decir, Tg2). El peso molecular Mw del segundo polímero amorfo es de 225000 g/mol.

30

Tabla 8 - Artículos inyectados de PS

Lámina	I1	I2
MC-P (comparativo) o DBSP (invención)	MC-P	DBSP
Composición	100 % en peso de B6	20 % en peso de M2 80 % en peso de HIPS
CNT (% en peso)	2,0	2,0
Resistencia superficial <sup>(2)</sup> , R <sub>s</sub> (ohm)	2x10 <sup>5</sup> ,	3x10 <sup>4</sup> ,
Resistividad superficial <sup>(2)</sup> , ρ <sub>s</sub> (ohm/cuadrado)	2x10 <sup>6</sup> ,	3x10 <sup>5</sup> ,
<i>(1) medida en una placa moldeada por compresión a partir de gránulos de acuerdo con ASTM D257-07</i>		

Como queda demostrado por medio de los ejemplos, I2 preparado de acuerdo con el proceso de la presente invención tiene propiedades mejoradas de resistividad superficial en comparación con I1 preparado de acuerdo con un proceso comparativo donde la mezcla y la conformación del artículo no son simultáneas, es decir, no en un dispositivo individual.

5

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de un artículo de compositecomposite conformado que comprende una composición polimérica y partículas de carbono que son nanotubos de carbono o grafeno, comprendiendo dicha composición polimérica una mezcla de un primer polímero y un segundo polímero, y el artículo de compositecomposite comprende de un 0,01 a un 4 % en peso de partículas de carbono, basado en el peso total del artículo de compositecomposite como viene determinado de acuerdo con ISO 11358, **caracterizado porque** dicho proceso comprende las etapas de:
- (a) proporcionar un lote maestro que comprende el primer polímero y al menos un 5 % en peso de partículas de carbono en peso del lote maestro, como viene determinado de acuerdo con ISO 11358,
- (b) proporcionar el segundo polímero, y
- (c) mezclar y conformar, en la etapa, el lote maestro y el segundo polímero en un dispositivo de moldeo por inyección o extrusión individual para formar dicho artículo de compositecomposite conformado.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el artículo de compositecomposite conformado es una fracción extruida y dicha fracción extruida no se corta para dar lugar a gránulos.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el artículo de compositecomposite conformado es una película, lámina, alambre, haz de fibras o perfil.
4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el lote maestro tiene una resistividad superficial menor de  $10^3$  ohm/cuadrado, como se mide sobre placas moldeadas por compresión a partir de gránulos de acuerdo con ASTM D257-07.
5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el primer y el segundo polímeros son:
- polímeros amorfos independientemente seleccionados entre el grupo que consiste en poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estireno, policarbonato, estireno acrilonitrilo, poli(metilmacrilato), poli(cloruro de vinilo), polibutadieno, poli(tereftalato de isobutileno), poli(óxido de p-fenileno), polisulfona, poliétersulfona, polietilenimina, polifenilsulfona, acrilato de estireno y acrilonitrilo o cualquiera combinación de los mismos; con preferencia de que al menos uno del primer y segundo polímero amorfo sea poliestireno, estando dicho poliestireno seleccionado entre poliestireno, poliestireno modificado o una combinación de poliestireno y poliestireno modificado o
  - polímeros semi-cristalinos independientemente seleccionados entre el grupo que consiste en polietileno, polipropileno sindiotáctico o isotáctico, poli(ácido láctico), poliamida, homopolímero o copolímero de acetato de etilo-vinilo, poliuretano, copolímero de etileno con olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, copolímero de propileno con etileno u olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, copolímero de propileno de impacto, poliéteretercetona, polioximetileno, poliestireno sindiotáctico (SPS), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), polímero cristalino líquido (LCP), homo- y copolímero de buteno, homo- y copolímero de hexeno; preferentemente el primer y segundo polímero semi-cristalino están seleccionados independientemente entre polietileno, polipropileno sindiotáctico o isotáctico, poli(ácido láctico), copolímero de etileno con olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, copolímero de propileno con etileno u olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, copolímero de propileno de impacto.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el primer y segundo polímeros son amorfos, y en el que el lote maestro comprende una mezcla del primer polímero con al menos un 5 % en peso de nanotubos de carbono o grafeno basado en el peso total del lote maestro, como se viene determinado de acuerdo con ISO 11358, presentando dicho lote maestro un índice de flujo en masa fundida con carga elevada HLMI menor de 40 g/10 minutos, determinado a 200 °C, bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con ISO1133, preferentemente el lote maestro comprende una mezcla del primer polímero con de un 5 % a un 25 %, más preferentemente de un 5 % a un 15 % en peso de nanotubos de carbono o grafeno basado en el peso total del lote maestro, como viene determinado de acuerdo con ISO 11358.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el primer y segundo polímeros son semi-cristalinos, y en el que el lote maestro comprende una mezcla del primer polímero con al menos un 5 % en peso de nanotubos de carbono o grafeno basado en el peso total del lote maestro, como se viene determinado de acuerdo con ISO 11358, presentando dicho lote maestro un índice de flujo en masa fundida con carga elevada HLMI de 2 a 1000 g/10 minutos, que preferentemente varía de 10 a 1000 g/10 minutos, determinada bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con ISO1133, preferentemente el lote maestro comprende una mezcla del primer polímero con de un 5 % a un 25 %, más preferentemente de un 5 % a un 15 % en peso de nanotubos de carbono o grafeno basado en el peso total del lote maestro, como viene determinado de acuerdo con ISO 11358.

8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el índice de flujo en masa fundida del primer polímero es mayor que el del segundo polímero, preferentemente el índice de flujo en masa fundida del primer polímero es el doble que el del segundo polímero.
- 5 9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el artículo de compositecomposite conformado formado en la etapa (c) tiene:
- una resistividad superficial, determinada de acuerdo con IEC 61340-2-3:2000 sobre láminas o determinada de acuerdo con ASTM D-257-07 sobre placas moldeadas por compresión, menor de 107 ohm/cuadrado, y/o
  - 10 - un fracción U % de área de conglomerado menor de un 2,5 %, como se determina de acuerdo con ASTM-D-2663-14, y/o
  - un porcentaje de nanotubos de carbono que tienen una longitud mayor de 1500 nm mayor de un 3 %, basado en la cantidad total de nanotubos de carbono en dicho artículo de compositecomposite conformado.
10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el artículo de compositecomposite es un recipiente moldeado por soplado obtenido bien,
- 15 • por medio de moldeo por soplado e inyección del recipiente en la etapa (c), o bien
  - mediante formación de una preforma en la etapa (c), seguido de una etapa separada de moldeo por soplado de dicha preforma para formar el recipiente.
11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer polímero es semi-cristalino, con una temperatura de fusión,  $T_{m1}$ , medida de acuerdo con ISO11357-3; y en el que el lote maestro se produce por medio de mezcla de dicho primer polímero con al menos un 5 % en peso de partículas de carbono en un extrusor que comprende una zona de transporte y una zona de fusión mantenida a una temperatura comprendida entre  $T_{m1} + 1\text{ °C}$  y  $T_{m1} + 50\text{ °C}$ , preferentemente entre  $T_{m1} + 5\text{ °C}$  a  $T_{m1} + 30\text{ °C}$ .
- 20 12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y 8 a 11, en el que el primer y segundo polímeros son amorfos; y el lote maestro y el segundo polímero amorfo se mezclan y conforman de forma conjunta por medio de extrusión en un extrusor a una temperatura de recipiente que varía de  $T_{g2} + 100\text{ °C}$  a  $T_{g2} + 200\text{ °C}$ , en el que  $T_{g2}$  es la temperatura de transición vítrea del segundo polímero; preferentemente el lote maestro y el segundo polímero amorfo se mezclan y conforman de forma conjunta por medio de extrusión en un extrusor a una temperatura de recipiente que varía de  $T_{g2} + 120\text{ °C}$  a  $T_{g2} + 180\text{ °C}$ .
- 25 13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (c) se lleva a cabo en un extrusor husillo gemelar con una velocidad de rotación de husillos comprendida entre 25 y 300 rpm.
- 30 14. Un artículo de compositecomposite conformado obtenido por medio del proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13, en el que el lote maestro tiene una resistividad superficial menor de  $10^3\text{ ohm/cuadrado}$  como se mide sobre placas moldeadas por compresión a partir de gránulos de acuerdo con ASTM D257-07, y en el que además el primer polímero es poliestireno, el segundo polímero es poliestireno de alto impacto y dicho artículo es una lámina y tiene una resistividad superficial menor de  $5 \cdot 10^3\text{ ohm/cuadrado}$  medida de acuerdo con IEC61340-2-3:2000 y con un contenido de nanotubos de carbono de un 1,0 % en peso, basado en el peso total del artículo de compositecomposite conformado, como viene determinado de acuerdo con ISO 11358.
- 35 15. Un artículo de compositecomposite conformado obtenido por medio del proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13, en el que el lote maestro tiene una resistividad superficial menor de  $10^3\text{ ohm/cuadrado}$  como se mide sobre una placa moldeada por compresión a partir de gránulos de acuerdo con ASTM D257-07, y en el que además el primer polímero es poliestireno y el segundo polímero es poliestireno de alto impacto y dicho artículo es una lámina y tiene una resistividad superficial menor de  $3 \cdot 10^4\text{ ohm/cuadrado}$ , medida de acuerdo con IEC61340-2-3:2000 y un contenido de nanotubos de carbono de un 1,25 % en peso, basado en el peso total del artículo de compositecomposite conformado, como se determina de acuerdo con ISO 11358.
- 40 45 16. Un artículo de compositecomposite conformado obtenido por medio del proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13, en el que el lote maestro tiene una resistividad superficial de menos de  $10^3\text{ ohm/cuadrado}$  como se mide sobre una placa moldeada por compresión a partir de gránulos de acuerdo con ASTM D257-07, y en el que además el primer polímero es poliestireno y el segundo polímero es poliestireno de alto impacto y dicho artículo es un artículo moldeado por inyección y tiene una resistividad superficial menor de  $5 \cdot 10^5\text{ ohm/cuadrado}$  medida de acuerdo con ASTM D-257-07 y un contenido de nanotubos de carbono de un 2,0 % en peso, basado en el peso total del artículo de compositecomposite conformado, como se determina de acuerdo con ISO 11358.
- 50 55 17. Un artículo de compositecomposite conformado obtenido por medio del proceso de acuerdo con una

- 5 cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13, en el que el lote maestro tiene una resistividad superficial menor de  $10^3$  ohm/cuadrado como se mide sobre una placa moldeada por compresión a partir de gránulos de acuerdo con ASTM D257-07, y en el que además el primer y segundo polímeros son polietileno y dicho artículo es una lámina y tiene una resistividad superficial menor de  $6 \cdot 10^6$  ohm/cuadrado, medida de acuerdo con IEC61340-2-3:2000 y un contenido de nanotubos de carbono de un 1,5 % en peso, basado en el peso total del artículo de compositecomposite conformado como se determina de acuerdo con ISO11358.
- 10 18. Un artículo de compositecomposite conformado obtenido por medio del proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13, en el que el lote maestro tiene una resistividad superficial menor de  $10^3$  ohm/cuadrado como se mide sobre una placa moldeada por compresión a partir de gránulos de acuerdo con ASTM D257-07, y en el que además el primer polímero es poliestireno y el segundo polímero son polietileno y dicho artículo es una lámina y tiene una resistividad superficial menor de  $1 \cdot 10^6$  ohm/cuadrado, medida de acuerdo con IEC1340-2-3:2000 y un contenido de nanotubos de carbono de un 2,0 % en peso, basado en el peso total del artículo de compositecomposite conformado, como se determina de acuerdo con ISO 11358.