(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 374 556**

(51) Int. CI.:

C08L 33/08 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C09D 5/26 (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **05748178 .0**
(96) Fecha de presentación: **10.05.2005**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1751232**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **14.02.2007**

(54) Título: **MATERIALES COMPUESTOS BASADOS EN NANOTUBOS DE CARBONO Y MATRICES POLIMÉRICAS Y PROCESOS PARA OBTENER LOS MISMOS.**

(30) Prioridad:
11.05.2004 FR 0405120

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.02.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.02.2012

(73) Titular/es:
ARKEMA FRANCE
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

(72) Inventor/es:
GUERRET, Olivier;
GUERRET-PIECOURT, Christelle;
BILLON, Laurent y
DATSYUK, Vitaliy

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Materiales compuestos basados en nanotubos de carbono y matrices poliméricas y procesos para obtener los mismos

La presente invención se relaciona con el campo de nanotubos de carbono, particularmente con el campo de dispersiones estables de nanotubos de carbono. Se relaciona más particularmente con un proceso para dispersar establemente nanotubos de carbono en solventes orgánicas o acuosas o en matrices poliméricas.

Los nanotubos de carbono, denominados de manera general como CNT, son una variedad alotrópica de carbono en una configuración sp2 que consiste de un tubo de pared sencilla o un tubo de pared doble (denominado como dwCNT) o un tubo de múltiples paredes (denominado como mwCNT) de anillos aromáticos unidos entre sí.

Se conocen los CNT por sus propiedades eléctricamente y térmicamente conductoras y sus propiedades mecánicas. Aquellos expertos en la técnica han tratado de utilizarlos, debido a su descubrimiento, como aditivos a materiales con el fin de introducir en estos materiales las mismas propiedades que los CNT. Se encuentran de manera general tres tipos de dificultades:

- (1) dispersión los CNT en la matriz anfitriona,

- (2) dificultad en la ruptura de los aglomerados CNT que se organizan en sí mismos en bolas debido a una atracción van der Waals fuerte entre los tubos o en una bola de acuerdo con su método de producción,

- (3) calidad de la interfaz de matriz de carga (CNT).

Sin la buena dispersión de los CNT en el material, se observa el umbral de percolación, es decir el nivel de carga que parte de una discontinuidad de una propiedad del material, tal como su conductividad o su rigidez, que solo se puede lograr para grandes cantidades de CNT que perjudican otras propiedades del material, por ejemplo su transparencia o su fluidez. También es necesaria la buena dispersión para obtener materiales que tienen homogeneidad controlada. Finalmente, algo que también depende de la calidad de la interfaz de matriz CNT es la ventaja de agregar los CNT en particular para uso como refuerzo mecánico o como una ayuda para conducción.

Parece, de acuerdo con lo anterior, que los problemas técnicos que se van a resolver son, en primer lugar, el control y optimización de la dispersión de los CNT y el control de la interfaz de CNT/matriz.

Matyjaszewski et al., Langmuir (2003), 19(16), 6342-6345 describe la forma en la que los polímeros tal como poli(butil acrilato) se pueden injertar en la superficie de negros de humo. El método consiste en modificar la superficie del negro de humo al anclar una molécula bromada que luego actúa como un sitio de inicio para una polimerización radical controlada por un complejo de cobre. El negro de humo así se cubre en una capa de acrilato que se puede dispersar en una matriz en la que es compatible el poliacrilato. Es evidente que tal método se puede aplicar utilizando polímeros diferentes a poli(butil acrilato) dado que un complejo de cobre hace posible controlar la polimerización del monómero. Este mismo método también se puede aplicar a los CNT en lugar del negro de humo. Así, Shuhui Qin (J. Am. Chem. Soc., 1, 2004, pp. 170-176) y Z. Yao et al. J. Am. Chem. Soc., 1, 2004 pp. 1-8) ha desarrollado métodos para injertar cadenas de n-butil acrilato en los extremos CNT.

Estos métodos requieren, sin embargo, la modificación química previa de la superficie del nanotubo de carbono, que presenta desventajas desde el punto de vista de la producción (etapas de modificación química de costes elevados) y desde el punto de vista de aplicación de los CNT, debido a que, en la modificación de la superficie del nanotubo, sus propiedades se modifican, como se ilustra, inter alia, por A. Garg et al. in "Effect of chemical functionalization on the mechanical properties of carbon nanotubes", Chemical physics letters, vol. 295 pp. 273-278, 1998.

En la búsqueda de resolver los problemas técnicos descritos anteriormente, el solicitante ha descubierto un método simple para dispersar establemente los CNT en las matrices poliméricas y para obtener dispersiones estables y materiales que tienen buenas propiedades. El objeto de la presente invención consiste por lo tanto de estas dispersiones estables y el método para producirlas.

Específicamente, el solicitante ha descubierto que el uso, como un compatibilizador de matriz CNT/polímero, de un copolímero de injerto o de bloque que tiene por lo menos un bloque que comprende funciones iónicas o ionizables tales como ácidos, anhídridos o aminos, y por lo menos un bloque que es compatible con la matriz de polímero, que hace posible obtener el material de matriz de CNT/polímero que es homogéneo y estable y tiene las propiedades pretendidas para uso.

El primer objeto de la invención es por lo tanto un material compuesto que comprende, en peso:

- de 0.01 a 99 % de CNT,

- de 99.99 a 0 % de por lo menos un polímero P1, y

- de por lo menos un copolímero de bloque que tiene por lo menos un bloque 1 que tiene funciones iónicas o ionizables, derivadas de la polimerización de por lo menos un monómero M1 que tiene estas funciones iónicas o ionizables que representan por lo menos 10 % en peso del peso total del bloque 1, y, opcionalmente, un bloque 2 que es compatible con P1 si el bloque 1 no lo es.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el material compuesto comprende, en peso:

- de 0.01 a 99 % de CNT,

- de 99.99 a 1 % de por lo menos un polímero P1, y

- de por lo menos un copolímero de bloque que tiene por lo menos un bloque 1 que tiene funciones iónicas o ionizables, derivadas de la polimerización de por lo menos un monómero M1 que tiene estas funciones iónicas o ionizables que representa por lo menos 10 % en peso del peso total del bloque 1, y, opcionalmente, un bloque 2 que es compatible con P1 si el bloque 1 no lo es.

El copolímero está presente en el material de acuerdo con una relación de CNT/copolímero por masa (alfa = m(CNT)/m(copolímero)) de entre 0.001 y 1000.

De acuerdo con la invención, los CNT son nanotubos de carbono de pared sencilla, de pared doble y de múltiples paredes. Estos preferiblemente representan entre 0.01 % y 20 % por masa, y aún más preferiblemente entre 0.03 % y 10 % por masa, de la masa total del material compuesto.

De acuerdo con la invención, el polímero P1 puede ser un elastómero, un termoplástico o un termoendurecido. De acuerdo con una forma preferida de la invención, esta representa de 10 a 99 %, y aún más preferiblemente de 50 a 99 % en peso, del peso total del material compuesto. Este se selecciona de poli(alquil acrilato), poliestireno, cloruro polivinilo (PVC), cloruro polivinilo clorado (PVCC), fluoruro polivilideno (PVDF), poli-(metil metacrilato) (PMMA), policarbonatos, poli-amidas, poliésteres insaturados, polilactonas, poli-epóxidos, poliiminas, polifosfazenos, poliolefinas, polibutadienos, poli(vinil acetato), alcohol polivinílico, policetonas, poliuretanos, y los copolímeros correspondientes.

De acuerdo con la invención, el copolímero de bloque está presente en una relación alfa de preferiblemente entre 0.01 y 100, y aún más preferiblemente entre 0.01 y 10.

El bloque 1 se obtiene mediante la polimerización de una mezcla de monómeros (B1) que comprende por lo menos un monómero M1 que tiene una función iónica o ionizable, ácido, anhídrido o amino que representa por lo menos 10 % en peso del peso total de la mezcla B1. El resto de la mezcla consiste de por lo menos un monómero M2 que es copolimerizable con M1. Preferiblemente, M1 representa por lo menos 50 % en peso del peso total de B1.

M1 se selecciona preferiblemente del grupo que comprende monómeros que tienen una función de ácido y/o una función de anhídrido, tal como ácido acrílico, ácido metacrílico o anhídrico maleico.

M2 se selecciona de derivados vinilaromáticos tal como estireno, alfa-metilestireno, acrilatos y metacrilatos, sus homólogos amida tal como acrilamida o metacrilamida y acrilonitrilo.

Se puede obtener el bloque 2 mediante la polimerización de una mezcla de monómeros B2 que comprende por lo menos un monómero seleccionado de monómeros que tienen un enlace doble carbono-carbono que son capaces de polimerización radical, tal como monómeros vinilo, monómeros vinilideno, monómeros dieno y monómeros olefina.

Aquellos expertos en la técnica saben cómo definir el contenido y la composición de la mezcla B2 con el fin de tener un bloque 2 que es de la misma naturaleza que o es compatible con el polímero P1. Por ejemplo, si P1 es poli(metil metacrilato), PVC o PVDF, se seleccionará un bloque 2 con base en metil metacrilato. Por otra parte, si P1 es poliestireno, el bloque 2 también se basará en estireno.

El material compuesto de la invención se puede preparar mediante diversas rutas. Este se puede preparar, por ejemplo, mediante rutas convencionales conocidas por aquellos expertos en la técnica tal como métodos de mezcla o polimerización. Aunque estas rutas pueden dar satisfacción, el solicitante ha desarrollado un proceso que es más efectivo que las rutas de mezcla habituales. Específicamente, también ha descubierto, y esta es una forma preferida

de la invención, que el compatibilizante es aún más efectivo cuando el bloque que comprende las unidades de ácido y/o anhídrido se prepara en la presencia de los CNT que se van a introducir dentro de la matriz.

Otro objeto de la invención es por lo tanto un proceso para dispersar los CNT en matrices poliméricas, de acuerdo con las etapas descritas adelante:

Etapa 1: suspensión de los CNT en el medio de polimerización que comprende la mezcla B1 y un sistema de iniciación que comprende una alcoxiamina y, opcionalmente, un agente para controlar la polimerización, la alcoxiamina que representa de 0.1 a 10 mol % con relación a B1, y, opcionalmente, un solvente S1,

Etapa 2: polimerización de la dispersión obtenida en 1 a una temperatura de entre 40 y 140° C hasta que se obtiene un grado de conversión de entre 10 y 100 %,

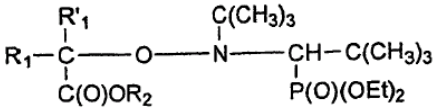
Etapa 3: adición de la mezcla B2 a la suspensión obtenida en 2 y polimerización a una temperatura de entre 40 y 140° C hasta que se obtiene el grado deseado de conversión,

Etapa 4: recuperación y secado del producto obtenido en 3,

Etapa 5: la mezcla del producto obtenido en 4 con la matriz de polímero.

Puede ser algunas veces útil eliminar los monómeros B1 que no reaccionan en la etapa 2 antes de continuar el proceso. En esta situación, el producto preparado en 2 se recupera mediante secado. Este luego se redispersa en la mezcla B2 en la presencia opcional de un solvente S2 y de un agente para controlar la polimerización. El proceso luego se continúa como se describe en las etapas 3 a 5.

Con respecto a la etapa 2, la polimerización de dicho monómero se inicia utilizando un iniciador (alcoxiamina) de la fórmula general:

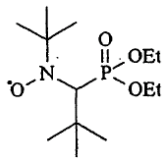


(I)

en la que R1 y R'1, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical alquilo lineal o ramificado que tiene un número de átomos de carbono que varía de 1 a 3,

R2 representa un metal alcalino tal como Li, Na o K, un ión de amonio tal como NH4 +, NBu4 + o NHBu3 +, un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo que lleva opcionalmente una función alcoxi o amino.

La polimerización se lleva a cabo a una temperatura de entre 40 y 140° C bajo una presión de entre 1 y 20 bar. Esta polimerización se lleva a cabo hasta que se obtiene una conversión M1 de entre 10 y 100 %. Luego obtenemos una dispersión de CNT en la presencia de polímeros o de oligómeros que tienen la particularidad de llevar, en el extremo de las cadenas, una función de la fórmula:



Que los hace capaces de reiniciar una polimerización radical. La dispersión obtenida en esta etapa se puede recuperar por secado o se utiliza como está con el fin de ir en la siguiente etapa.

Con respecto a la etapa 3, los monómeros B2 se seleccionan de tal manera que el polímero resultante de la polimerización de B2 es compatible con la matriz P1. Por lo tanto se lleva a cabo la polimerización bajo condiciones adecuadas para los monómeros introducidos. En esta etapa, los iniciadores de polimerización convencionales tal como derivados de peróxido, derivados de reducción y oxidación o derivados azo se pueden utilizar adicionalmente, con el fin de convertir todos los monómeros vinilo. Sin embargo, se puede preferir detener la polimerización antes que se complete la conversión de los monómeros, y en este caso, el material se recuperará por secado bajo vacío.

En la etapa 5, el material se dispersa en una matriz polimérica mediante mezcla en un solvente o por medio de una mezcla molida de tal manera que se obtiene el nivel destinado de conductividad (eléctrica o térmica) y/o las propiedades mecánicas pretendidas para el material compuesto final. Otra forma consiste en dispersar el material previamente obtenido en una solución de monómero destinada a policondensar como en el caso de sistemas de termoendurecibles.

La novedad de este proceso de dispersión radica en el hecho que el primer monómero M1 que se polimeriza, y que hace posible anclar las cadenas de polímero en la superficie de los nanotubos, puede ser iónico o ionizable, en particular los grupos ácidos, aún en un medio orgánico: parece que estos oligómeros exhiben interacción considerable con la superficie de los nanotubos, cuya interacción es suficiente para luego unirse a la superficie de los bloques de nanotubos que son compatibilizadores para la matriz deseada. Esta afinidad permanece cuando tiene lugar la mezcla con la matriz de polímero, y no existe fenómeno de desorción que haría los CNT libres y los aleja del umbral de percolación debido a la agregación del último con otro en forma de bolas, o debido a la pobre dispersión.

Todos los productos, secos o en dispersión, obtenidos de la segunda etapa también son nuevos productos que se pueden utilizar directamente en los procesos de polimerización o como aditivos en medio disperso tal como redes. El material maestro obtenido al final de la cuarta etapa se puede utilizar como está por sus propiedades conductoras (propiedades conductoras de calor o electricidad) o propiedades mecánicas sin diluirlas necesariamente en una matriz polimérica.

Las etapas 1 a 5 se definen preferiblemente de acuerdo con si:

Como resultado de S1 y S2, pueden ser idénticos o diferentes, y se dará preferencia, como solvente, a: agua, un éter cíclico o lineal, un alcohol, una cetona, un éster alifático, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, un solvente aromático tal como benceno, tolueno, xilenos, etil benceno, un solvente halogenado tal como diclorometano, cloroformo o dicloroetano, un alcano tal como pentano, n-hexano, ciclohexano, heptano, octano, nonano o dodecano, una amida tal como dimetilformamida (DMF), dimetil sulfóxido, o cualquier mezcla de los solventes anteriores.

El monómero M1 está preferiblemente en una proporción de por lo menos 50 % con relación a todos los monómeros presentes en la etapa 1, y aún más preferiblemente de por lo menos 90%.

La cantidad de CNT dispersa mediante sonicación o agitación mecánica en el solvente está entre 0.01 % en peso y 50 % en peso, preferiblemente entre 0.01 % y 20%.

La relación molar entre el monómero ácido y el compuesto (I) introducido en el solvente está entre 20 y 10 000, preferiblemente entre 50 y 1000. La concentración del monómero ácido en el solvente es más igual a 3 mol.1-1.

El compuesto preferido I es tal que R1 y R'1 son grupos metilo y R2 es un átomo de hidrógeno.

La conversión del monómero ácido en la segunda etapa está preferiblemente entre 30 y 80%, y más preferiblemente entre 50 y 80 %.

Los monómeros de la cuarta etapa se pueden seleccionar de monómeros que tienen un enlace doble carbono-carbono capaz de polimerización radical, tal como monómeros vinilo, monómeros vinilideno, monómeros dieno, monómeros olefina, monómeros alilo, etc.

Los monómeros considerados en particular se pueden seleccionar de monómeros vinilaromáticos tal como estireno o estirenos sustituidos, en particular α-metilestireno y estireno sulfonato de sodio, dienos tal como butadieno o isopreno, monómeros acrílicos tal como ácido acrílico o sus sales, alquil acrilatos, cicloalquil acrilatos o aril acrilatos tal como metil, etil, butil, etilhexil o fenil acrilato, hidroxialquil acrilatos tal como 2-hidroxietil acrilato, alquil acrilatos de éter tal como 2-metoxietil acrilato, alcoxi- o ariloxipolialquilenglicol acrilatos tal como metoxipolietilenglicol acrilatos, etoxipolietilenglicol acrilatos, metoxipolipropilenglicol acrilatos, metoxipoli-etilenglocolpolipropilenglicol acrilatos o mezclas de los mismos, aminoalquil acrilatos tal como 2-(dimetilamino)etil acrilato (ADAME), acrilatos de sales amina, tal como cloruro o sulfato de [2-(acriloiloxi)etil]trimetil-amonio o cloruro o sulfato de [2-(acriloiloxi)-etil]dimetilbencilamonio, fluoroacrilatos, acrilatos sililados o acrilatos que comprenden fósforo, tal como fosfatos de acrilato alquilenglicol, monómeros metacrílicos tal como ácido metacrílico o sus sales, alquil, cicloalquil, alquenil o aril metacrilatos tal como metil, lauril, ciclohexil, alil o fenil metacrilato, hidroxialquil metacrilatos tal como 2-hidroxietil metacrilato o 2-hidroxipropil metacrilato, alquil metacrilatos de éter tal como 2-etoxietil metacrilato, alcoxi- o ariloxipoli-alquilenglicol metacrilatos tal como metoxipoli-etilenglicol metacrilatos, etoxipolietilenglicol metacrilatos, metoxipolipropilenglicol metacrilatos, metoxipolietilenglicol-polipropilenglicol metacrilatos o mezclas de los mismos, aminoalquil metacrilatos tal como 2-(dimetilamino) etil metacrilato (MADAME), metacrilatos de sales amino, tal como cloruro o sulfato de [2-(metacriloiloxi)etil]trimetilamonio o cloruro o sulfato [2-(metacriloiloxi)etil]-dimetilbencilamonio,

fluoro-metacrilatos tal como 2,2,2-trifluoroetil metacrilato, metacrilatos sililados tal como 3-metacriloilpropiltrimetilsilano, metacrilatos que comprenden fósforos tal como fosfatos de metacrilato alquilenglicol, hidroxietilimidazolidona metacrilato, hidroxietilimidazolidinona metacrilato o 2-(2-oxo-1-imidazolidinil)etil metacrilato, acrilonitrilo, acrilamida o acrilamidas sustituidas, 4-acriloilmorfolina, N-metilolacrilamida, cloruro de acrilamido-propiltrimetilamonio (APTAC), ácido acrilamido-metilpropanosulfónico (AMPS) o sus sales, metacrilamida o metacrilamidas sustituidas, N-metilolmetacrilamida, cloruro de metacrilamidopropiltrimetil-amonio (MAPTAC), ácido itacónico, ácido maleico o sus sales, anhídrido maleico, alquil o alcoxi- o ariloxipolialquilenglicol maleatos o hemimaleatos, vinilpiridina, vinilpirrolidinona, vinil éter o divinil éter (alcoxi)poli-(alquilenglicol), tal como vinil éter metoxipoli(etilenglicol) o divinil éter poli(etilenglicol), solos o como una mezcla de por lo menos dos de los monómeros mencionados anteriormente.

Como monómeros olefina, se puede hacer mención de etileno, buteno, hexeno y 1-octeno y también monómeros olefina fluorados o clorados.

Como monómero vinilideno, se puede hacer mención de fluoruro o cloruro de vinilideno.

Como monómero dieno, se puede hacer mención de butadieno, isopreno y ciclopentadieno.

Los polímeros P1 en los que se dispersan CNT pueden ser: poli(alquil acrilato), poliestireno, cloruro polivinilo (PVC), cloruro polivinilo clorado (PVCC), fluoruro polivilideno (PVDF), poli(metil metacrilato) (PMMA), poliamidas, poliésteres insaturados, polilactonas, poliepóxidos, poliiminas, polifosfazenos, poliolefinas, polibutadienos, poli(vinil acetato), alcohol polivinílico, policetonas, poliuretanos, o cualquier copolímero de los polímeros mencionados.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar el alcance de los mismos.

Ejemplos

Los CNT utilizados son:

- nanotubos de pared sencilla o nanotubos de pared doble (dwCNT). Se obtienen los dwCNT mediante deposiciones de vapores químicos catalíticos de acuerdo con el proceso descrito en "E. Flahaut, R.R. Bacsa, A. Peigney C. Laurent, Gramscale CCVD synthesis of double-walled of carbon nanotubes, Chem. Com. (2003) 1442." Un estudio estadístico mediante electromicroscopía de transmisión muestra que aproximadamente 80 % de los tubos son de pared doble, con un diámetro que varía entre 1 y 3 nm y una longitud que puede alcanzar 100 mm. Su conductividad eléctrica cuando se presionan en la forma de glóbulos es mayor de 25 S/cm.

- nanotubos de múltiples paredes (denominados como mwCNT en el resto del texto). Se obtienen los mwCNT mediante deposición de vapor en la presencia de un catalizador de soporte de acuerdo con la Patente WO 03/002456 A2. Un estudio estadístico mediante electromicroscopía de transmisión muestra que cerca de 100 % de los tubos son de múltiples paredes, con un diámetro que varía entre 10 y 50 nm y una longitud que puede alcanzar 70 mm. Su conductividad eléctrica cuando se presionan en la forma de glóbulos es mayor de 20 S/cm.

Se purifican los dwCNT y mwCNT previamente mediante lavado con soluciones ácidas (ácido sulfúrico y ácido clorhídrico) con el fin de deshacerse de impurezas de metal e impurezas inorgánicas residuales.

Ejemplo 1: dwCNT y mwCNT dispersantes en dioxano

Se dispersan 0.2 g de dwCNT o mwCNT puros en 15 g de 1,4-dioxano, la solución se pone en una tanda de ultrasonido (del tipo Fischer Bioblock Scientific, potencia 350 W, frecuencia 40 KHz, tiempo de ultrasonicación 1 h).

Ejemplo 2: Polimerización de ácido acrílico utilizando la dispersión obtenida en el Ejemplo 1:

Una cantidad variable (ver Tabla x2) de ácido acrílico (AA) se agrega a una solución del Ejemplo 1 y se mantiene la agitación mecánica (500 rpm) durante 1 h con el fin de promover la adsorción sobre la superficie de los nanotubos. Una vez se completa la sonicación, se agrega una cantidad del compuesto (I), que corresponde a una relación [AA]/[I] = 300. El tamaño de los polímeros injertados luego en los dwCNT se ajusta por medio de la conversión del ácido acrílico.

La suspensión así obtenida se desgasifica y luego se purga con nitrógeno y la temperatura del medio de reacción se pone a 115° C. Luego se obtienen las dispersiones 2a-f (Tabla x2). El tiempo de polimerización determina la conversión lograda y, en la conversión deseada, la polimerización se detiene al reducir abruptamente la temperatura del medio de reacción a 30° C.

Tabla x2

	Tipo de CNT	AA (g)	Tiempo de polimerización, min	Relación CNT/pAA por masa (%)	Conversión (%)	Mn teórico (g/mol)
2a	dwCNT	2	20	42	13	3200
2b	dwCNT	2	40	32	21	4800
2c	dwCNT	2	60	24	32	7200
2d	dwCNT	1.6	60	26	31	6900
2e	mwCNT	2	40	31	22	5100
2f	mwCNT	2	60	22	33	7500

Ejemplo 3 (comparativo): Polimerización de estireno utilizando la dispersión obtenida en el Ejemplo 1:

Se sigue un protocolo similar al Ejemplo 2, el ácido acrílico se reemplaza con estireno. Así se obtienen las dispersiones 3ac.

	Tipo de CNT	Estireno (g)	Tiempo de polimerización, min	Relación CNT/pAA por masa (%)	Conversión (%)	Mn teórico (g/mol)
3a	dwCNT	20	20	36.4	17.5	5460
3b	mwCNT	20	20	36.4	17.5	5460
3c	dwCNT	14	60	16.8	49.6	15500

Ejemplo 4

Las dispersiones producidas en los Ejemplos 2 y 3 se repiten y una cantidad variable de un monómero B2 se agrega a estas (ver Tabla x4). La temperatura de la nueva dispersión obtenida luego se eleva a 115° C y la polimerización se continúa hasta que se obtiene la conversión deseada, con el fin de producir la composición pretendida.

Tabla x4

	Dispersión de partida	Cantidad de B2 (g)	Tiempo polimerización, min	Relación polímero/CNT (%)
4a	2f	MA 21.5	60	3.5
4b	2f	MA 21.5	120	2.6
4c	2f	MA 21.5	180	1.9
4d	2f	MA 21.5	240	1.5
4e	2f	MA 21.5	300	1.1
4f	2a	MA 21.5	105	2.2
4g	2a	MA 21.5	150	1.7
4h	2a	MA 21.5	300	0.9
4i	2b	MA 21.5	30	4.7
4j	2b	MA 21.5	90	2.6
4k	2b	MA 21.5	120	1.9
41	2b	MA 21.5	160	1.5
4m	3a	MA 21.5	150	1.7
4n	3b	MA 21.5	180	1.2
4o	2c	S 26	150	2.1
4p	2c	BA 32	180	1.7
4q	2d	tBA 32	180	1.8
MA: metil acrilato, S: estireno, BA: butil acrilato, tBA: tert-butil acrilato				

Ejemplo 5: Demostración de la función esencial del bloque ácido

La resistencia de la adsorción en los CNT de los polímeros de ácido acrílico del Ejemplo 2a se compara con aquella de los poliestirenos de contraejemplo 3a. Para hacer esto, se toma 0.1 g de cada muestra. Para la muestra 2a, se llevan a cabo tres lavados sucesivos con 50 ml de etanol. Para la muestra 3a, se sigue el mismo protocolo, con tolueno. Estos solventes solvatan correctamente, primero, el poli(ácido acrílico) y, segundo, el poliestireno.

Los CNT así lavados se secan posteriormente bajo vacío a 50° C durante 24 horas, y luego se analizan mediante análisis termogravimétrico (medido en un dispositivo TA Instruments TGA2950, bajo las condiciones: atmósfera de nitrógeno y aumento de temperatura de 10° C/min). Una cantidad residual de poli(ácido acrílico) después de lavado de 20.5 % en peso se observa por ejemplo 2a (es decir una proporción de 30 % en peso de las cadenas PAA iniciales que permanecen adsorbidas después de lavado). Por ejemplo 3a, se obtiene una cantidad residual de poliestireno después de lavado de 3.7 % en peso, que refleja una pérdida de 96 % en peso del poliestireno durante el lavado.

Ejemplo 6: Demostración de la función esencial del bloque ácido para anclar un bloque que es posteriormente compatible con una matriz polimérica.

La Figura 1 (apéndice 1/2) da las mediciones de análisis termogravimétrico obtenidas para los compuestos 4h y 4n. Se observa que, en el caso de 4h, la pérdida de peso ocurre en dos etapas: una pérdida de 90 % de peso de alrededor de 450° C y luego una reducción lenta en peso entre 450° C y 575° C. En el caso de 4n, esta segunda etapa no existe y, de 450° C, se degrada el copolímero completo. Esta diferencia muestra que ciertos fragmentos de polímeros en 4n se ligan íntimamente a la superficie de los nanotubos (aproximadamente 10 %), que retrasa su degradación. En 4h, las interacciones son claramente menos fuertes, lo que ilustra la importancia del primer bloque ácido presente en 4h comparado con el primer bloque de poliestireno presente en 4n.

Ejemplo 7: Ilustración de la función del bloque ácido para dispersar los nanotubos en un medio acuoso

Después de sonicación, durante una hora, de 0.2 g de dwCNT en una mezcla de dos fases hecha de 7 g de agua y 7 g de tolueno, se observa que los CNT se dispersan inicialmente en la fase superior (fase de tolueno) se asientan y se detienen en la interfaz de agua/tolueno.

Después de la sonicación de 0.5 g del compuesto 2c bajo las mismas condiciones como las anteriores, los nanotubos permanecen dispersas en el agua. Esta dispersión es estable durante varios meses a temperatura ambiente.

Ejemplo 8: Ilustración de la función del bloque ácido para dispersar los nanotubos en un medio orgánico

Bajo las mismas condiciones en el Ejemplo 7, se hace un intento para dispersar los CNT modificados de los Ejemplos 3c (no de la invención) y 4o. En el caso 3c, los CNT se decantan rápidamente y se ubican en la interfaz de agua/tolueno (ver fotografía X3c, apéndice 2/2). En el caso 4o, que es un material de acuerdo con la invención, se observa una dispersión estable del CNT durante varios meses en la fase de tolueno (fotografía X4o, apéndice 2/2, que representa la fase orgánica solo después de 2 meses de almacenamiento).

Ejemplo 9: Ilustración de la función del bloque ácido para dispersar los nanotubos en un medio polimérico

Se agregan 4 g de poliestireno comercial (Lacqrène®1160) a una dispersión del compuesto 4o (1 g) en tolueno (15 g). La mezcla se mantiene durante varias horas con agitación, y la solución luego se evapora lentamente con el fin de obtener una película libre de burbujas (24 horas a 70° C en un horno ventilado y luego 24 horas bajo vacío (20 mbar) a 80° C).

La película obtenida es homogénea; no se observan agregados CNT.

Ejemplo 10: Medición de las conductividades de los compuestos del Ejemplo 4

Se miden las conductividades en películas delgadas obtenidas mediante evaporación lenta de una dispersión en dioxano de los compuestos 4 de acuerdo con un protocolo similar a aquel del Ejemplo 9. Se llevan a cabo las mediciones de acuerdo con el método conocido por aquellos expertos en la técnica como el método del punto 4.

Compuesto	Conductividad (S/cm)	% CNT/polímero
4g	$2.2\ 10^{-3}$	1.7
4h	$8.8\ 10^{-5}$	0.9
4i	0.59	4.7
4k	0.22	1.9
41	10^{-5}	1.5

Se entiende, en estos ejemplos, que los materiales 4i y 4k están por encima del umbral de percolación. El compuesto 4g está en la región umbral, los otros están adelante.

Estas mediciones confirman que los compuestos obtenidos de acuerdo con la invención conservan las propiedades de conducción de los materiales que contienen CNT. Esto muestra que la adhesión de un primer bloque ácido a la superficie de los CNT no afecta estas propiedades.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto que comprende, en peso:

- de 0.01 a 99 % de nanotubos de carbono (CNT),

- de 99.99 a 0 % de por lo menos un polímero P1, y

- de por lo menos un copolímero de bloque que tiene por lo menos un bloque 1 que tiene funciones iónicas, derivadas de la polimerización de por lo menos un monómero M1 que tiene estas funciones iónicas que representan por lo menos 10 % en peso del peso total del bloque 1, y, opcionalmente, un bloque 2 que es compatible con P1 si el bloque 1 lo no es, el copolímero está presente en el material de acuerdo con una relación de CNT/copolímero por masa (alfa = m (CNT) /m (copolímero)) de entre 0.001 y 1000.

2. Material compuesto que comprende, en peso:

- de 0.01 a 99 % de nanotubos de carbono (CNT),

- de 99.99 a 1 % de por lo menos un polímero P1, y

- de por lo menos un copolímero de bloque que tiene por lo menos un bloque 1 que tiene funciones iónicas, derivadas de la polimerización de por lo menos un monómero M1 que tiene estas funciones iónicas que representan por lo menos 10 % en peso del peso total del bloque 1, y, opcionalmente, un bloque 2 que es compatible con P1 si el bloque 1 lo no es, el copolímero está presente en el material de acuerdo con una relación de CNT/copolímero por masa (alfa =m(CNT)/m(copolímero)) de entre 0.001 y 1000.

3. Material compuesto de acuerdo con la Reivindicación 1 o 2, caracterizado porque este comprende preferiblemente, en peso:

- de 0.01 % a 30 % de nanotubos de carbono,

- de 99 % a 10 % del polímero P1, y alfa está entre 0.01 y 100.

4. Material compuesto de acuerdo con la Reivindicación 3, caracterizado porque este comprende preferiblemente, en peso:

- de 0.01 % a 10 % de nanotubos de carbono,

- de 99 a 50 % del polímero P1, y alfa está entre 0.01 y 100.

5. Material compuesto de acuerdo con las Reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque este comprende preferiblemente, en peso:

- de 0.01 % a 10 % de nanotubos de carbono,

- de 99 a 50 % del polímero P1, y alfa está entre 0.1 y 10.

6. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los CNT son nanotubos de carbono de pared sencilla, de pared doble y de múltiples paredes.

7. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero P1 se selecciona del grupo que contiene poli(alquil acrilato), poliestireno, cloruro polivinilo (PVC), cloruro polivinilo clorado (PVCC), fluoruro polivilideno (PVDF), poli-(metil metacrilato) (PMMA), policarbonatos, poliamidas, poliésteres insaturados, polilactonas, poliepóxidos, poliiminas, polifosfazenos, poli-olefinas, polibutadienos, poli (vinil, acetato), alcohol polivinílico, policetonas, poliuretanos, o cualquier copolímero que comprende monómeros que corresponden a los polímeros mencionados.

8. Material compuesto de acuerdo con una de las Reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el bloque 1 se obtiene mediante la polimerización de una mezcla de monómeros (B1) que comprende por lo menos un monómero M1 que tiene una función iónica que representa por lo menos 10 % en peso del peso total de la mezcla.

9. Material compuesto de acuerdo con la Reivindicación 8, caracterizado porque M1 es un ácido o monómero de anhídrido.

10. Material compuesto de acuerdo con la Reivindicación 9, caracterizado porque M1 es ácido acrílico.

11. Material compuesto de acuerdo con una de las Reivindicaciones 7 a 10, caracterizado porque M1 representa preferiblemente por lo menos 50 % en peso del peso total de B1.

12. Material compuesto de acuerdo con la Reivindicación 7, caracterizado porque los monómeros constituidos en B1 diferentes a M1 se seleccionan de derivados vinilaromáticos tales como estireno, acrilatos y metacrilatos, sus homólogos amida tal como acrilamida o metacrilamida y acrilonitrilo.

13. Material compuesto de acuerdo con una de las Reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el bloque 2 se obtiene mediante la polimerización de una mezcla de monómeros B2 que comprende por lo menos un monómero seleccionado de monómeros que tienen un enlace doble carbono-carbono capaz de polimerización radical, tal como monómeros vinilo, monómeros vinilideno, monómeros dieno y monómeros olefina.

14. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el bloque 2 se basa en alquil metacrilatos y P1 se selecciona de PMMA, PVC o PVDF, y termoendurecidos tal como poliepóxidos o poliuretanos.

15. Material compuesto de acuerdo con la Reivindicación 14, caracterizado porque el bloque 2 contiene por lo menos 50 % de metil metacrilato.

16. Material compuesto de acuerdo con una de las Reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque P1 y el bloque 2 contienen poliestireno.

17. Proceso para preparar un material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque este comprende las siguientes etapas:

Etapa 1: suspensión de los CNT en el medio de polimerización que comprende la mezcla B1 y un sistema de iniciación que comprende una alcoxiamina y, opcionalmente, un agente para controlar la polimerización, la alcoxiamina que representa de 0.1 a 10 mol % con relación a B1, y, opcionalmente, un solvente S1,

Etapa 2: la polimerización de la dispersión obtenida en 1 a una temperatura de entre 40 y 140° C hasta que se obtiene un grado de conversión de entre 10 y 100 %,

Etapa 3: adición de la mezcla B2 a la suspensión obtenida en 2 y polimerización a una temperatura de entre 40 y 140° C hasta que se obtiene el grado deseado de conversión,

Etapa 4: recuperación y secado del producto obtenido en 3,

Etapa 5: la mezcla del producto obtenido en 4 con la matriz de polímero P1.

18. Proceso para preparar un material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque este comprende las siguientes etapas:

Etapa 1: suspensión de los CNT en el medio de polimerización que comprende la mezcla B1 y un sistema de iniciación que comprende una alcoxiamina y, opcionalmente, un agente para controlar la polimerización, la alcoxiamina que representa de 0.1 a 10 mol % con relación a B1, y, opcionalmente, un solvente S1,

Etapa 2: polimerización de la dispersión obtenida en 1 a una temperatura de entre 40 y 140° C hasta que se obtiene un grado de conversión de entre 10 y 100 %,

Etapa 3: recuperación y secado del producto obtenido en 2,

Etapa 4: dispersión del polvo obtenido en 3 en la mezcla del monómero B2 que comprende opcionalmente un solvente S2 y polimerización a una temperatura de entre 40 y 140° C,

Etapa 5: recuperación y secado del producto obtenido en 4,

Etapa 6: la mezcla del producto obtenido en 5 con la matriz de polímero.

19. Proceso de acuerdo con la Reivindicación 17 o 18, caracterizado porque dicho CNT disperso en el solvente representa de 0.01 a 90%, y preferiblemente de 0.01 a 50 %, de la dispersión.

20. Proceso de acuerdo con la Reivindicación 17 o 18, caracterizado porque (B1) comprende por lo menos un monómero M1 que tiene una función iónica que representa por lo menos 10 % en peso del peso total de la mezcla y de 0 a 90 % de un monómero o de una mezcla de monómeros M2 que es copolimerizable con M1.

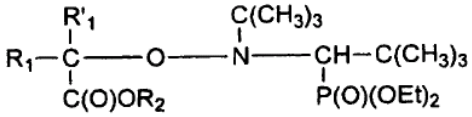
21. Proceso de acuerdo con la Reivindicación 20, en donde M1 es preferiblemente un ácido o monómero de anhídrido.

22. Proceso de acuerdo con la Reivindicación 21, en donde M1 es preferiblemente ácido acrílico.

23. Proceso de acuerdo con las Reivindicaciones 20 a 22, caracterizado porque M1 representa preferiblemente por lo menos 50 % en peso del peso total de B1.

24. Proceso de acuerdo con las Reivindicaciones 20 a 23, caracterizado porque M2 se selecciona de derivados vinilaromáticos tal como estireno, acrilatos y metacrilatos, sus homólogos amida tal como acrilamida o metacrilamida y acrilonitrilo.

25. Proceso de acuerdo con las Reivindicaciones 17 a 24, caracterizado porque la alcoxiamina corresponde a la fórmula general adelante:

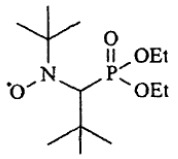


en la que R1 y R'1, que pueden ser idénticas o diferentes, representan un radical alquilo lineal o ramificado que tiene un número de átomos de carbono que varía de 1 a 3,

R2 representa un metal alcalino tal como Li, Na o K, un ión de amonio tal como NH4+, NBu4+ o NHBu3+, un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo que lleva opcionalmente una función alcoxi o amino.

26. Proceso de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado porque R1 y R'1 son grupos metilo y R2 es un átomo de hidrógeno.

27. Proceso de acuerdo con las Reivindicaciones 17 a 26, caracterizado porque el agente para controlar la polimerización corresponde a la fórmula siguiente:



28. Proceso de acuerdo con una de las Reivindicaciones 17 a 27, caracterizado porque la relación molar M1/alcoxiamina está entre 20 y 10 000, y preferiblemente entre 50 y 100.

29. Proceso de acuerdo con una de las Reivindicaciones 17 a 28, caracterizado porque dicha mezcla de los monómeros B2 comprende por lo menos un monómero seleccionado de monómeros que tienen un enlace doble carbono-carbono capaz de polimerización radical, tal como monómeros vinilo, monómeros vinilideno, monómeros dieno y monómeros olefina.

30. Proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 17 y 18, caracterizado porque los solventes S1 o S2, que pueden ser idénticos o diferentes, se pueden seleccionar de agua, un éter cíclico o lineal, un alcohol, una cetona, un éster alifático, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, un solvente aromático tal como benceno, tolueno, xilenos, etil benceno, un solvente halogenado tal como diclorometano, cloroformo o dicloroetano, un alcano tal como pentano, n-hexano, ciclohexano, heptano, octano, nonano o dodecano, una amida tal como dimetilformamida (DMF), dimetil sulfóxido, o cualquier mezcla de los solventes anteriores.

31. Uso del compuesto de acuerdo con una de las Reivindicaciones 1 a 16, como un material termorregulable.

32. Uso del compuesto de acuerdo con una de las Reivindicaciones 1 a 16, en formulaciones de pintura que son acuosas o en un solvente.

33. Uso del compuesto de acuerdo con una de las Reivindicaciones 1 a 16, en recubrimientos.

34. Uso del compuesto de acuerdo con una de las Reivindicaciones 1 a 16, como un material antiestático o aditivo.

35. Uso del compuesto de acuerdo con una de las Reivindicaciones 1 a 16, para el fortalecimiento de las propiedades mecánicas de termoendurecibles o de termoplásticos.

36. Uso del compuesto que se puede obtener de acuerdo con el proceso de una de las Reivindicaciones 17 a 30, como un material termorregulable.

37. Uso del compuesto que se puede obtener de acuerdo con el proceso de una de las Reivindicaciones 17 a 30, en formulaciones de pintura que son acuosas o en un solvente.

38. Uso de los compuestos que se pueden obtener de acuerdo con el proceso de una de las Reivindicaciones 17 a 30, en recubrimientos.

39. Uso del compuesto que se puede obtener de acuerdo con el proceso de una de las Reivindicaciones 17 a 30, como un material antiestático o aditivo.

40. Uso del compuesto que se puede obtener de acuerdo con el proceso de una de las Reivindicaciones 17 a 30, para el fortalecimiento de las propiedades mecánicas de termoendurecibles o de termoplásticos.

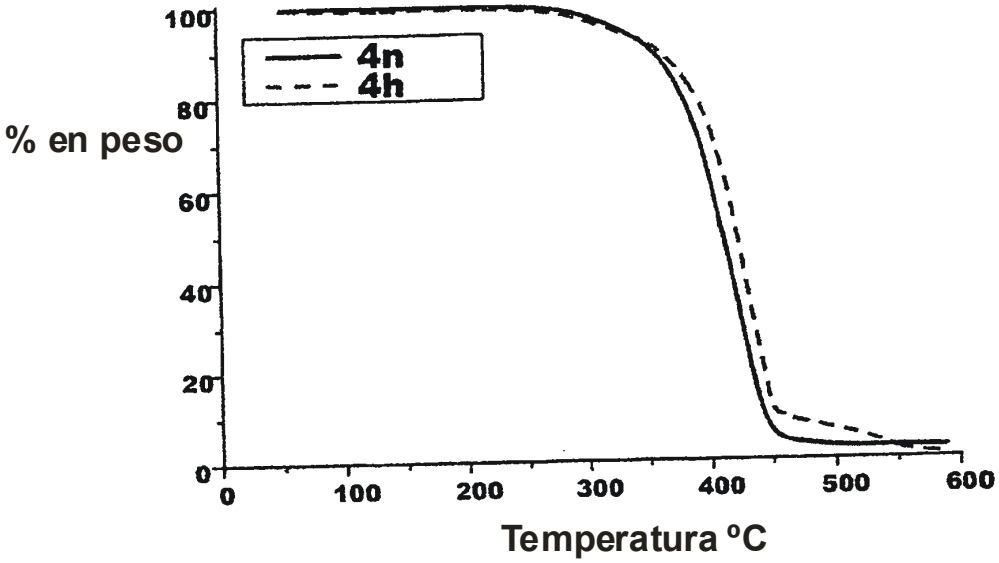
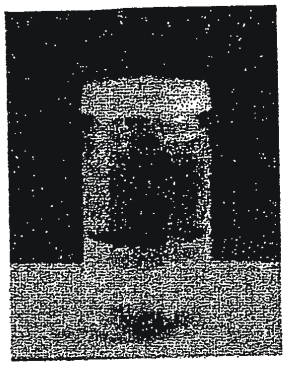
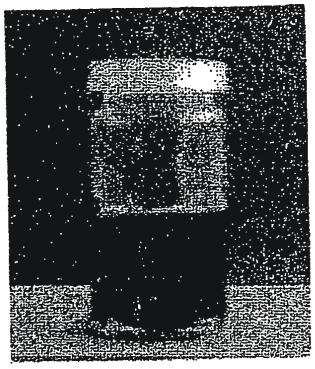

4n
4h
% en peso
100
80
60
40
20
0
0
100
200
300
400
500
600
Temperatura ºC

Fig. 1

Fig. 2



Fotografía X3c



Fotografía X4o