



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej
Polskiej

(96) Data i numer zgłoszenia patentu europejskiego:
30.07.2014 14744591.0

(97) O udzieleniu patentu europejskiego ogłoszono:
**13.04.2016 Europejski Biuletyn Patentowy 2016/15
EP 2895534 B1**

(13) **T3**
(51) Int.Cl.
C08J 3/20 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 7/06 (2006.01)
C08L 25/10 (2006.01)
H01B 1/24 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C08L 51/04 (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)

(54) Tytuł wynalazku:

**Przedmieszki do otrzymywania materiałów kompozytowych o wzmocnionych właściwościach przewodności,
sposób i wytworzone materiały kompozytowe**

(30) Pierwszeństwo:
01.08.2013 EP 13178973

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
22.07.2015 w Europejskim Biuletynie Patentowym nr 2015/30

(45) O złożeniu tłumaczenia patentu ogłoszono:
31.10.2016 Wiadomości Urzędu Patentowego 2016/10

(73) Uprawniony z patentu:
Total Research & Technology Feluy, Seneffe, BE

(72) Twórca(y) wynalazku:
DIMITRI ROUSSEAU, Nivelles, BE
OLIVIER LHOST, Havré, BE
PHILIPPE LODEFIER, Wemmel, BE
EDDI SCANDINO, Gozée, BE

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Sebastian Walkiewicz
DENNEMEYER & ASSOCIATES SP. Z O.O.
ul. Swarzewska 57/1
01-821 Warszawa

PL/EP 2895534 T3

Uwaga:

W ciągu dziewięciu miesięcy od publikacji informacji o udzieleniu patentu europejskiego, każda osoba może wnieść do Europejskiego Urzędu Patentowego sprzeciw dotyczący udzielonego patentu europejskiego. Sprzeciw wnosi się w formie uzasadnionego na piśmie oświadczenia. Uważa się go za wniesiony dopiero z chwilą wniesienia opłaty za sprzeciw (Art. 99 (1) Konwencji o udzielaniu patentów europejskich).

5 Przedmieszki do otrzymywania materiałów kompozytowych o wzmocnionych właściwościach przewodności, sposób i wytworzone materiały kompozytowe

Opis

Dziedzina wynalazku

10 [0001] Niniejszy wynalazek dotyczy przedmieszek do wytwarzania przewodzących materiałów kompozytowych, zawierających nanorurki węglowe. Niniejszy wynalazek dotyczy również sposobu wytwarzania wspomnianych przedmieszek. Wynalazek odnosi się również do sposobu wytwarzania materiałów kompozytowych, zawierających nanorurki węglowe z wykorzystaniem wspomnianych przedmieszek oraz do wytworzonych materiałów kompozytowych.

Tło wynalazku

15 [0002] Ze względu na to, że urządzenia elektroniczne stają się coraz mniejsze i szybsze, ich wrażliwość na ładunki elektrostatyczne jest zwiększona i celem poprawy właściwości antyelektrostatycznych zapewniane są opakowania do elektroniki. Opakowanie do elektroniki zostało zaprojektowane, aby zapobiec tworzeniu się statycznych ładunków elektrycznych i będącego ich skutkiem wyładowania elektrostatycznego (ESD), które może być odpowiedzialne za
20 poważne uszkodzenia wrażliwej elektroniki i spowodować wady produktu oraz wysokie wskaźniki odpadów.

[0003] Aby zapewnić ochronę przed ESD, z natury elektrycznie izolującym polimerom można nadać właściwości przewodzące lub rozpraszające poprzez dodanie przewodzących wypełniaczy –
25 takich jak sadza (CB) - umożliwiających skuteczne rozpraszanie statycznych ładunków elektrycznych.

[0004] Obecnie przewodzące lub rozpraszające tworzywa sztuczne są zdominowane przez CB, głównie dlatego, że CB jest stosunkowo tania w porównaniu z innymi przewodzącymi wypełniaczami, takimi jak włókno węglowe, nanorurki węglowe (CNT), włókna metalowe, włókno węglowe powlekane metalem i proszek metaliczny. Dodane stężenie CB musi być wystarczające,
30 aby cząstki utworzyły przewodzącą ścieżkę poprzez materiały. W związku z tym, wymagane są wysokie stężenia CB (15-30%), aby spełnić wymagania, które zmieniają krytyczne właściwości fizyczne polimeru podstawowego, takie jak udarność, wydłużenie oraz lepkość związku.

[0005] Właściwości te muszą być zachowane przy zastosowaniu zamiast CB innych wypełniaczy jako wypełniaczy przewodzących. Niemniej jednak, do uzyskania pożądaney przewodności
35 wymagane jest minimalne stężenie. Ze względu na to, że inne wypełniacze są droższe niż CB, istnieje zapotrzebowanie na dostarczenie ulepszonych kompozycji przewodzących, które są elektrycznie izolacyjne i pozostają atrakcyjne cenowo.

[0006] Przewodzące kompozycje zawierające CNT są znane. Wytwarzanie kompozytów polimer-CNT można zrealizować przez fizyczne mieszanie polimerowego proszku z CNT, przykładowo
40 przez stosowanie technik mieszania ścinającego lub przez rozdrabnianie. Jednak wadą tych sposobów jest to, że CNT nie są dobrze rozproszone w polimerze.

Streszczenie wynalazku

[0007] Dlatego też celem niniejszego wynalazku jest dostarczenie materiałów kompozytowych o niskiej zawartości CNT, które są elektrycznie przewodzące lub rozpraszające.

[0008] Zgodnie z pierwszym aspektem, wynalazek dostarcza przedmieszkę do stosowania w procesie wytwarzania materiału kompozytowego według wynalazku. Przedmieszka zawiera mieszaninę pierwszego amorficznego polimeru z nanorurek węglowych, z co najmniej 5% wagowych nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę przedmieszki, jak wyznaczono zgodnie z ISO 11358; i ma wskaźnik szybkości płynięcia przy wysokim obciążeniu HLMI1, wyznaczony w temperaturze 200 °C pod obciążeniem 21,6 kg, zgodnie z ISO1133, mniejszy niż 40 g/10 min. i przy czym pierwszy amorficzny polimer ma wskaźnik płynięcia MF11, wyznaczony w temperaturze 200 °C pod obciążeniem 5 kg zgodnie z ISO1133H równy co najmniej 10 g/10 min.

[0009] W korzystnym wykonaniu, wynalazek dostarcza przedmieszkę do stosowania w procesie wytwarzania materiału kompozytowego według wynalazku. Przedmieszka zawiera mieszaninę pierwszego amorficznego polimeru z nanorurek węglowych w ilości od 5% do 15% wagowych nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę przedmieszki, jak wyznaczono zgodnie z ISO 11358; i ma wskaźnik szybkości płynięcia przy wysokim obciążeniu HLMI1, wyznaczony w temperaturze 200 °C pod obciążeniem 21,6 kg, zgodnie z ISO1133, mniejszy niż 40 g/10 min., i przy czym pierwszy amorficzny polimer ma wskaźnik płynięcia MF11, wyznaczony w temperaturze 200 °C pod obciążeniem 5 kg zgodnie z ISO1133H, równy co najmniej 10 g/10 min.

[0010] W korzystnym wykonaniu, przedmieszka ma rezystywność powierzchniową, wyznaczoną zgodnie z CEI 60167, równą co najwyżej 1×10^2 Omów/kwadrat.

[0011] W korzystnym wykonaniu, przedmieszka ma wskaźnik szybkości płynięcia przy wysokim obciążeniu HLMI1, wyznaczony w temperaturze 200 °C pod obciążeniem 21,6 kg, zgodnie z ISO1133, mniejszy niż 30 g/10 minut, korzystnie mniejszy niż 20 g/10 min.

[0012] W korzystnym wykonaniu, przedmieszka zawiera ponadto od 0,01 do 4,0 wagowych jednego lub większej liczby dodatków w przeliczeniu na całkowitą masę przedmieszki, przy czym jeden lub większa liczba dodatków jest wybrany spośród wosków, stearyny, stearynianu cynku, stearynianu wapnia, stearynianu magnezu, amidu kwasu erukowego, amidu kwasu oleinowego, kopolimeru etylen-kwas akrylowy, kopolimeru etylen-octan winylu i bromku cetylotrimetyloamoniowego.

[0013] W korzystnym wykonaniu, pierwszy amorficzny polimer jest wybrany spośród polistyrenu, kopolimeru akrylonitryl-butadien-styren, poliwęglanu, kopolimeru styren-akrylonitryl, poli(metakrylanu metylu), poli(chlorku winylu), polibutadienu, poli(tereftalanu butylenu), poli(tlenku p-fenyleny), polisulfonu, polieterosulfonu, polietylenoiminy, polifenylosulfonu, kopolimeru akrylonitryl-styren-akrylan lub ich dowolnego połączenia; korzystnie pierwszym polimerem jest polistyren wybrany spośród polistyrenu, modyfikowanego polistyrenu lub mieszaniny polistyrenu i modyfikowanego polistyrenu.

[0014] Zgodnie z drugim aspektem, wynalazek dostarcza sposób wytwarzania przedmieszki, obejmujący etapy:

- a1. dostarczenia nanorurek węglowych;
- a2. dostarczenia pierwszego amorficznego polimeru, wspomniany pierwszy amorficzny polimer ma temperaturę zeszklenia T_g1 ; i wskaźnik szybkości płynięcia, wyznaczony w temperaturze 200 °C pod obciążeniem 5 kg zgodnie z ISO1133H, równy co najmniej 10 g/10min, i

ewentualnie od 0,01 do 4,0 wagowych jednego lub większej liczby dodatków w przeliczeniu na całkowitą masę przedmieszki, jeden lub większa liczba dodatków jest wybrana spośród wosków, stearyny, stearynianu cynku, stearynianu wapnia, stearynianu magnezu, amidu kwasu erukowego, amidu kwasu oleinowego, kopolimeru etylen-kwas akrylowy, kopolimer etylenu z octanem winylu i

5 bromku cetylotrimetyloamoniowego

a3. mieszania ze sobą nanorurek węglowych i wspomnianego pierwszego amorficznego polimeru przez wytłaczanie w temperaturze w zakresie od $Tg1 + 80^{\circ}C$, korzystnie $Tg1 + 5^{\circ}C$ do $Tg1 + 50^{\circ}C$,

przy czym temperatura zeszklenia jest określona zgodnie z ISO 11357-2: 2013.

10 **[0015]** W korzystnym wykonaniu, etap a3) mieszania ze sobą nanorurek węglowych i wspomnianego pierwszego amorficznego polimeru przez wytłaczanie odbywa się we współbieżnej wytłaczarce dwuślimakowej z prędkością ślimaka równą co najmniej 250 obrotów na minutę, a korzystnie co najmniej 300 obrotów na minutę.

15 **[0016]** Sposób ten jest szczególnie odpowiedni do wytwarzania przedmieszki według pierwszego aspektu wynalazku.

[0017] Zgodnie z trzecim aspektem, wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania materiału kompozytowego, zawierającego kompozycję polimerową i nanorurki węglowe, przy czym kompozycja polimerowa zawiera mieszaninę pierwszego i drugiego amorficznego polimeru, a materiał kompozytowy zawiera od 0,05 do 1,95% wagowo nanorurek węglowych w przeliczeniu na

20 całkowitą masę materiału kompozytowego, jak wyznaczono zgodnie z ISO 11358, i ponadto przy czym materiał kompozytowy ma rezystywność powierzchniową co najwyżej 1×10^4 Omów/kwadrat, zaś wspomniany sposób obejmuje następujące etapy:

25 b. dostarczenie przedmieszki zawierającej pierwszy amorficzny polimer i co najmniej 5%, a korzystnie od 5% do 15% wagowych nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę przedmieszki, jak wyznaczono zgodnie z ISO 11358, i przy czym pierwszy amorficzny polimer ma wskaźnik płynięcia MFI1, wyznaczony w temperaturze $200^{\circ}C$ pod obciążeniem 5 kg zgodnie z ISO1133H, równy co najmniej 10 g/10 min.;

c. dostarczenie drugiego amorficznego polimeru o temperaturze zeszklenia $Tg2$;

30 d. mieszanie ze sobą przedmieszki i drugiego amorficznego polimeru przez wytłaczanie w wytłaczarce w temperaturze w zakresie od $Tg2 + 100^{\circ}C$ do $Tg2 + 200^{\circ}C$,

przy czym temperatura zeszklenia jest wyznaczona zgodnie z ISO 11357-2: 2013.

[0018] Stosowana przedmieszka jest korzystnie przedmieszką według pierwszego aspektu wynalazku.

35 **[0019]** W korzystnym wykonaniu, sposób wytwarzania materiału kompozytowego obejmuje przed etapem b) dostarczania przedmieszki, etap wytwarzania przedmieszki według drugiego aspektu wynalazku.

[0020] W korzystnym wykonaniu, pierwszy amorficzny polimer ma wskaźnik płynięcia MFI1 i drugi amorficzny polimer ma wskaźnik płynięcia MFI2, a sposób obejmuje ponadto etap wybierania pierwszego i drugiego amorficznego polimeru tak, że MFI1 ma wartość równą co najmniej

40 dwukrotnej wartości MFI2.

[0021] W korzystnym wykonaniu, wspomniany materiał kompozytowy zawiera od 0,05 do 0,95% wagowych nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę materiału kompozytowego jak określono zgodnie z ISO 11358.

5 **[0022]** W korzystnym wykonaniu, pierwszy i/lub drugi amorficzne polimery są wybrane spośród polistyrenu, kopolimeru akrylonitryl-butadien-styren, poliwęglanu, kopolimeru styren-akrylonitryl, poli(metakrylanu metylu), poli(chloroku winylu), polibutadienu, poli(tereftalanu butylenu), poli(tlenku p-fenylnu), polisulfonu, polieterosulfonu, polietylenoiminy, polifenylosulfonu, kopolimeru akrylonitryl-styren-akrylan lub ich dowolnego połączenia.

10 **[0023]** W korzystnym wykonaniu, co najmniej jeden spośród z pierwszego lub drugiego amorficznego polimeru jest polistyrenem, przy czym wspomniany polistyren jest wybrany spośród polistyrenu, modyfikowanego polistyrenu lub połączenia polistyrenu i modyfikowanego polistyrenu.

[0024] Zgodnie z czwartym aspektem, wynalazek obejmuje materiał kompozytowy według niniejszego wynalazku zawierający kompozycję polimerową i nanorurki węglowe (CNT), przy czym wspomniany materiał kompozytowy:

- 15
- zawiera od 0,05 do 1,95% wagowych nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę materiału kompozytowego, jak określono zgodnie z ISO 11358;
 - zawiera część nanorurek węglowych będących w postaci aglomeratu, z ułamkiem powierzchni aglomeratu, która jest mniejsza niż 2,5%, jak określono zgodnie z ASTM D-2663-14, i
 - 20 • ma rezystywność powierzchniową równą co najwyżej 1×10^4 Omów/kwadrat, korzystnie co najwyżej 9×10^3 Omów/kwadrat, jak określono zgodnie z CEI 60167.

[0025] Wspomniany materiał kompozytowy jest korzystnie wytwarzany sposobem według trzeciego aspektu wynalazku.

25 **[0026]** Wynalazek obejmuje również uformowane wyroby zawierające materiał kompozytowy według czwartego aspektu wynalazku.

[0027] Zatem, wynalazek dostarcza wyrobu z materiału kompozytowego, jak zdefiniowano w czwartej postaci wynalazku. Korzystnie, wyrobem jest arkusz.

30 **[0028]** Korzystnie, wyrób jest jednowarstwowym arkuszem wykonanym z materiału kompozytowego według wynalazku lub wielowarstwowym arkuszem zawierającym co najmniej dwie współwytłaczane warstwy z różnych materiałów, przy czym co najmniej jedna z warstw jest wykonana z materiału kompozytowego według wynalazku, korzystnie wielowarstwowo arkusz składa się z trzech warstw, przy czym co najmniej jedna z zewnętrznych warstw jest wykonana z materiału kompozytowego według wynalazku.

35 **[0029]** Wynalazek obejmuje również zastosowanie materiału kompozytowego według wynalazku, do wytwarzania wyrobu w procesie wybranym spośród formowania z rozdmuchiowaniem, wtryskiwania, formowania rotacyjnego lub formowania wtryskowego z rozdmuchiowaniem.

KRÓTKI OPIS FIGUR RYSUNKU

[0030]

- 40
- Figura 1 to zdjęcie przedstawiające aglomeraty CNT z przykładu E2 według wynalazku.
 - Figura 2 to zdjęcie przedstawiające aglomeraty CNT z przykładu porównawczego C4.

Szczegółowy opis wynalazku

[0031] W kolejnych paragrafach różne aspekty wynalazku zostały określone w sposób bardziej szczegółowy. Każdy tak zdefiniowany aspekt może być łączony z innym aspektem lub aspektami, chyba że wyraźnie wskazano inaczej. W szczególności dowolna cecha oznaczona jako korzystna lub użyteczna może zostać połączona z dowolną inną cechą lub cechami wskazanymi jako korzystne lub użyteczne.

Definicja przedmieszki i materiału kompozytowego

[0032] Przedmieszka według wynalazku zawiera mieszaninę pierwszego amorficznego polimeru z nanorurek węglowych, o zawartości co najmniej 5%, a korzystnie od 5% do 15% wagowych nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę przedmieszki i ma wskaźnik szybkości płynięcia przy wysokim obciążeniu HLMI1 mniejszy niż 40 g/10 min., korzystnie mniejszy niż 30 g/10 min., korzystnie mniej niż 20 g/10 min., a najkorzystnie mniej niż 18 g/10 min., zgodnie z ISO1133 (21,6 kg - 200 °C),

[0033] Określenie "amorficzny polimer" oznacza polimer, który z powodu swej budowy, jest niezdolny do krystalizacji, tj. polimer, który nie jest polimerem zdolnym do krystalizacji. Temperatura zeszklenia jest odwracalnym przejściem w materiałach amorficznych ze stanu twardego i stosunkowo kruchego do stanu stopionego lub gumopodobnego. Temperaturę zeszklenia amorficznego polimeru można określić według metody zgodnie z ISO 11357-2: 2013.

[0034] HLMI przedmieszki otrzymuje się przez wybór pierwszego amorficznego polimeru o danym HLMI1 i odpowiedniej zawartości CNT zmieszanych z polimerem. Bez wiązania się teorią uważa się, że wartość HLMI przedmieszki jest niższa niż HLMI1 pierwszego amorficznego polimeru dzięki obecności CNT i ze względu na warunki mieszania w procesie sporządzania przedmieszki. Dla danego HLMI1 pierwszego amorficznego polimeru, wartość HLMI przedmieszki maleje, gdy zawartość CNT w koncentracji wzrasta.

[0035] W korzystnym wykonaniu, przedmieszka zawiera co najwyżej 15%, korzystnie 13% wagowych nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę przedmieszki i ma rezystywność powierzchniową równą co najwyżej 1×10^2 Omów/kwadrat; Korzystnie, przedmieszka zawiera co najwyżej 11% wagowo nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę przedmieszki i ma rezystywność powierzchniową równą co najwyżej 1×10^2 Omów/kwadrat.

[0036] Wskaźnik szybkości płynięcia MF11 pierwszego amorficznego polimeru wynosi co najmniej 10 g/10 min., mierzony w temperaturze 200 °C pod obciążeniem 5 kg, zgodnie z ISO1133 H, korzystnie co najmniej 15 g/10 min., korzystnie co najmniej 18 g/10 min., korzystnie co najmniej 20 g/10 min, korzystnie co najmniej 25 g/10 min. W pewnym wykonaniu, MF11 wynosi co najwyżej 300 g/10 min., korzystnie co najwyżej 100 g/10 min., korzystnie 60 g/10 min., najkorzystnie 40 g/10 min.

[0037] Należy zauważyć, że jeśli jest to konieczne, w celu określenia jego wartości MIF, pierwszy amorficzny polimer można ekstrahować z przedmieszki z zastosowaniem następującego sposobu:

1) Odważ pewną ilość próbki, biorąc pod uwagę wszystkie dodatki, aby ostatecznie otrzymać ilość potrzebną do różnych wymaganych analiz w przeliczeniu na czysty PS (w celu określenia wartości MIF, odważ około 7 g).

2) Rozpuść próbkę w objętości tetrahydrofuranu (THF) (z nadmiarem butylowanego hydroksytoluenu (BHT)) odpowiadającej $\pm 1\%$ roztworowi (zastosowano białe butelki o wystarczającej wielkości, do umieszczenia THF).

3) Włącz wytrząsarke stołową dostosowaną do GPC_BT (± 50 obrotów na minutę) na co najmniej jedną noc.

4) Użyj urządzenia do próżniowego sączenia THF.

5) Następnie, sącz przez spiek szklany pokryty płaskim filtrem politetrafluoroetylenowym (PTFE) $0,22\mu\text{m}$.

6) Gdy tylko zdasz sobie sprawę, że sączenie jest prawie zakończone, zmień filtr PTFE.

7) Po zakończeniu sączenia, przemyj 3x butelkę zawierającą rozpuszczone osady.

8) Do przefiltrowanego roztworu dodaj szczyptę Aox (1076), odpowiadającą kilkuset ppm.

9) Odparuj na łaźni wodnej ($95\text{ }^\circ\text{C}$), w dużej aluminiowej kapsule.

10) 10) Po zakończeniu odparowywania, umieść kapsułę w suszarce pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze $80\text{ }^\circ\text{C}$ przez noc lub aż do całkowicie suchej pozostałości.

11) Wreszcie, pozwól ostygnąć w eksykatorze i określ MFI czystego odzyskanego PS.

[0038] Stosowane tu określenie "przedmieszka" odnosi się do koncentratów materiału aktywnego (takiego jak nanorurki węglowe (CNT)) w polimerze, które następnie mają być włączone do innego polimeru (kompatybilnego lub niekompatybilnego z polimerem już zawartym w tych przedmieszkach). Zastosowanie przedmieszek czyni procesy łatwiejszymi do dostosowania w skali przemysłowej, w porównaniu do bezpośredniego włączania proszku CNT.

[0039] Przedmieszka zawiera co najmniej 5% wagowych nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę przedmieszki. Korzystnie, przedmieszka zawiera co najmniej 8% wagowych nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę przedmieszki. Korzystnie przedmieszka zawiera co najmniej 10% wagowych nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę przedmieszki.

[0040] Korzystnie przedmieszka zawiera co najwyżej 15% wagowych nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę przedmieszki. Korzystnie, przedmieszka składa się z co najwyżej 13% wagowych nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę przedmieszki.

[0041] Przedmieszkę według wynalazku stosuje się do wytwarzania materiałów kompozytowych. Materiał kompozytowy według wynalazku zawiera kompozycję polimerową i nanorurki węglowe (CNT), przy czym wspomniana kompozycja polimerowa zawiera mieszaninę pierwszego i drugiego amorficznego polimeru, wspomniany materiał kompozytowy zawiera od 0,05 do 1,95% wagowych nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę materiału kompozytowego, a ponadto przy czym wspomniany materiał kompozytowy ma rezystywność powierzchniową równą co najwyżej 1×10^4 Omów/kwadrat.

[0042] Zrozumiałe jest, że pierwszy amorficzny polimer przedmieszki jest także pierwszym amorficznym polimerem materiału kompozytowego. Drugi polimer, do którego następnie wprowadzany jest przedmieszka, jest drugim amorficznym polimerem. Zatem sposób wytwarzania wspomnianej przedmieszki i sposób wytwarzania materiału kompozytowego obejmują definicje pierwszego i drugiego amorficznego polimeru podane w opisie materiału kompozytowego i odwrotnie.

[0043] Amorficzne polimery rozważane przez wynalazek jako pierwszy i drugi amorficzny polimer są wybrane spośród polistyrenu (PS), kopolimeru akrylonitryl-butadien-styren (ABS), poliwęglanu (PC), kopolimeru styren-akrylonitryl (SAN), poli(metakrylanu metylu) (PMMA) poli(chlorku winylu) (PVC), polibutadienu (PBU), poli(tereftalanu butylenu) (PBT), poli(tlenku p-fenyleny) (PPO),

polisulfonu (PSU), polietersulfonu (PES), polietylenoiminy (PEI), polifenylosulfonu (PPSU), kopolimeru akrylonitryl-styren-akrylan (ASA) lub ich dowolnego połączenia.

[0044] W korzystnym wykonaniu pierwszy amorficzny polimer jest polistyrenem, modyfikowanym polistyrenem lub mieszaniną polistyrenu i modyfikowanego polistyrenu, przy czym korzystnie
5 pierwszy amorficzny polimer jest polistyrenem, przykładowo polistyrenem ogólnego przeznaczenia (GPPS).

[0045] W pewnym wykonaniu, pierwszy i drugi amorficzny polimer różnią się od siebie rodzajem polimeru. Przykładowo, jeden amorficzny polimer jest polistyrenem, a drugi jest kopolimerem akrylonitryl-butadien-styren lub styren-akrylonitryl. W innym wykonaniu jeden amorficzny polimer
10 jest kopolimerem styren-akrylonitryl, a drugi jest mieszaniną polistyrenu i polibutadienu.

[0046] W pewnym wykonaniu, pierwszy i drugi amorficzny polimer różnią się od siebie masą cząsteczkową.

[0047] W pewnym wykonaniu, pierwszy i drugi amorficzny polimer różni się od siebie ich wskaźnikiem szybkości płynięcia (MFI), przy czym MFI jest określany zgodnie z ISO 1133.

[0048] W korzystnym wykonaniu pierwszy i drugi amorficzny polimer są polimerem tego samego rodzaju i różnią się od siebie masą cząsteczkową. W korzystnym wykonaniu wynalazku, zarówno pierwszy jak i drugi amorficzny polimer są wybrane tak, aby był to polistyren, przy czym jeden, pierwszy lub drugi polistyren ma masę cząsteczkową w zakresie od 80 000 do 120 000 g/mol, podczas gdy ten drugi ma masę cząsteczkową w zakresie od 160 000 do 240 000 g/mol.
20 Kompozycja polimerowa materiału kompozytowego wykazuje bimodalność. Korzystnie, pierwszy amorficzny polimer ma najniższą masę cząsteczkową.

[0049] Nieograniczające przykłady odpowiednich polistyrenów, które mogą być stosowane w kompozycji obejmują polistyren (przykładowo polistyren ogólnego przeznaczenia - GPPS), polistyren modyfikowany (przykładowo polistyren wysokoudarowy – HIPS) lub połączenie polistyrenu i modyfikowanego polistyrenu. Mieszaninę polistyrenu i modyfikowanego polistyrenu, należy rozumieć jako dowolną mieszaninę polistyrenu i modyfikowanego polistyrenu.
25

[0050] Korzystnie, co najmniej jeden z pierwszych lub drugich amorficznych polimerów jest wybrany spośród polistyrenu, modyfikowanego polistyrenu lub połączenia polistyrenu i modyfikowanego polistyrenu. W pewnym wykonaniu zarówno pierwszy jak i drugi amorficzny polimer wybrane są spośród polistyrenu, modyfikowanego polistyrenu lub połączenia polistyrenu i modyfikowanego polistyrenu. Korzystnie, w takim wykonaniu, pierwszy i drugi amorficzny polimer różnią się odpowiednią masą cząsteczkową i/lub odpowiednim wskaźnikiem szybkości płynięcia.
30

[0051] W modyfikowanym polistyrenie, część styrenu może zostać zastąpiona przez nienasycone monomery nadające się do kopolimeryzacji ze styrenem, przykładowo alfa-metylostyren lub (met)akrylany. Innymi przykładami, które można wymienić stanowią chloropolistyren, poli-alfa-metylostyren, kopolimery styren-chlorostyren, kopolimery styren-propylen, kopolimery styren-butadien, kopolimery styren-izopren, kopolimery styren-chlorek winylu, kopolimery styren-octan winylu, kopolimery styren-akrylan alkilu (akrylan metylu, etylu, butylu, oktylu, fenylu), kopolimery styren-metakrylan alkilu (metakrylan metylu, etylu, butylu, fenylu), kopolimery styren-metylchloroakrylan i kopolimery styren-akrylonitryl-akrylan alkilu.
40

[0052] Polistyreny do zastosowania w niniejszym wynalazku mogą być ko- lub homopolimerami styrenu, alfa metylostyrenu i para metylostyrenu. Korzystnie polistyren jest homopolistyrenem.

[0053] Polistyreny można wytwarzać wieloma sposobami. Sposób ten jest dobrze znany specjalistom w tej dziedzinie. Przykładowy sposób wytwarzania polistyrenu podano w EP2401311, Przykładowy sposób wytwarzania polistyrenu wysokoudarowego (HIPS) podano w US2012/0289656.

5 **[0054]** Modyfikowany polistyren do stosowania w kompozycji może być modyfikowany kauczukiem.

[0055] Kauczuk może być wytwarzany wieloma sposobami, korzystnie przez polimeryzację w emulsji lub roztworze. Te procesy są dobrze znane specjalistom w dziedzinie.

10 **[0056]** Jeśli jest obecny, korzystnie kauczuk jest obecny w ilości od około 3 do 15% wagowych w przeliczeniu na całkowitą masę modyfikowanego polistyrenu. Polibutadien jest szczególnie przydatnym kauczukiem.

[0057] Korzystnie modyfikowany polistyren jest polistyrenem modyfikowanym kauczukiem.

[0058] W jednym z wykonania, polistyren modyfikowany kauczukiem jest polistyrenem wysokoudarowym (HIPS). Sposób wytwarzania HIPS jest dobrze znany specjalistom w dziedzinie. Przykładowo, proces ten może obejmować polimeryzację monomeru styrenu w obecności rozpuszczonego kauczuku. Polimeryzację styrenu i ewentualnie ko-monomeru, można inicjować przez ogrzewanie i/lub za pomocą inicjatora, przykładowo, inicjatora rodnikowego. Kauczuk może być "rozpuszczony" w monomerze styrenu. Zwykle rodzaje kauczuku stosowane do wytwarzania HIPS to polibutadien (PBU), kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR) oraz kauczuk styren-butadien-styren (SBS). Polistyren może być wstępnie tworzony z monomeru styrenowego w jednorodnym roztworze kauczuku w styrenie. W HIPS, część styrenu może zostać zastąpiona przez nienasycone monomery nadające się do kopolimeryzacji ze styrenem, takie jak inne monomery monowinyloaromatyczne, estry alkilowe kwasu akrylowego lub metakrylowego i akrylonitrylu. Nieograniczające przykłady odpowiednich sposobów wytwarzania HIPS opisano w
15
20
25 US2010/240832, który włącza się do niniejszego opisu przez odniesienie.

[0059] Korzystnie, modyfikowany polistyren jest HIPS lub mieszaniną polistyrenu i HIPS.

[0060] W pewnym wykonaniu, materiał kompozytowy zawiera produkt w postaci stopionej mieszanki wspomnianego pierwszego i drugiego amorficznego polimeru i nanorurek węglowych.

[0061] Stosowane w niniejszym opisie określenie "mieszanie w stopie" obejmuje zastosowanie siły ścinającej, siły wydłużającej, siły ściskającej, energii ultradźwiękowej, energii elektromagnetycznej, energii cieplnej lub kombinacji obejmujących co najmniej jedną z powyższych sił lub postaci energii i jest przeprowadzany w urządzeniu do przetwarzania, przy czym wspomniane siły wywierane są przez pojedynczy ślimak, wiele ślimaków, zazębiające się ślimaki współbieżne lub przeciwbieżne, niezazębiające się ślimaki współbieżne lub przeciwbieżne, ślimaki tłokowe, ślimaki z kołkami, cylindry z kołkami, rolki, bijaki, wirniki śrubowe lub połączenia zawierające co najmniej jedną z
30
35
40
wyżej wymienionych. Mieszanie w stopie może być prowadzone w urządzeniach, takich jak wyłaczarki jedno lub wieloślimakowe, zagniatarki Buss, mieszarki Eirich, urządzenia Henschel, helikony, mieszalnik Ross, urządzenia Banbury, młyny walcowe, maszyny do formowania, takie jak maszyny do formowania wtryskowego, maszyny do formowania próżniowego, maszyny do formowania z rozdmuchiwaniami lub tym podobne, lub połączenia zawierające co najmniej jedno z wyżej wymienionych urządzeń. Podczas mieszania kompozycji w stopie lub roztworze, na ogół jest

(kWh/kg) kompozycji. W korzystnym wykonaniu, mieszanie w stopie przeprowadza się w wyciarkarce dwuślimakowej, takiej jak współbieżna wyciarczarka dwuślimakowa Brabender i/lub za pomocą wyciarczarki Leistritz.

5 **[0062]** W pewnym wykonaniu, materiał kompozytowy zawiera co najwyżej 1,75% wagowych, przykładowo co najwyżej 1,50% wagowych, przykładowo co najwyżej 1,25% wagowych, przykładowo co najwyżej 1,00% wagowych, przykładowo co najwyżej 0,95 przykładowo co najwyżej 0,90% wagowych nanorurek węglowych, w przeliczeniu na całkowitą masę materiału kompozytowego.

10 **[0063]** W innym wykonaniu, materiał kompozytowy według niniejszego wynalazku zawiera co najmniej 0,05%, korzystnie 0,10% wagowych nanorurek węglowych, w przeliczeniu na całkowitą masę materiału kompozytowego. Przykładowo, materiał kompozytowy według niniejszego wynalazku może zawierać co najmniej 0,30% wagowych nanorurek węglowych, przykładowo co najmniej 0,40% wagowych, przykładowo co najmniej 0,45% wagowych nanorurek węglowych, w przeliczeniu na całkowitą masę kompozycji, korzystnie co najmniej 0,50% wagowych, korzystnie co
15 najmniej 0,55% wagowych, korzystnie co najmniej 0,60% wagowych, korzystnie co najmniej 0,65% wagowych, a najkorzystnie co najmniej 0,70% wagowych, w przeliczeniu na całkowitą masę materiału kompozytowego.

[0064] W korzystnym wykonaniu materiał kompozytowy zawiera od 0,05 do 0,95% wagowych nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę materiału kompozytowego, korzystnie od
20 0,30 do 0,95% wag.

[0065] Odpowiednie nanorurki węglowe stosowane w niniejszym wynalazku można ogólnie scharakteryzować jako mające rozmiar od 1 nm do 500 nm, przy czym ta definicja wielkości może być ograniczona tylko do dwóch wymiarów, tj. trzeci wymiar może być poza tymi granicami.

[0066] Odpowiednie nanorurki węglowe również określane w niniejszym dokumencie jako
25 "nanorurki", mogą być w postaci cylindrycznej i strukturalnie pokrewne do fulerenów, których przykładem jest Buckminsterfulleren (C₆₀). Odpowiednie nanorurki węglowe mogą być otwarte lub zamknięte na ich końcach. Końcówka może być przykładowo półkulą fulerenu typu Buckminster. Odpowiednie nanorurki węglowe stosowane w niniejszym wynalazku mogą zawierać więcej niż 90%, korzystnie więcej niż 95%, jeszcze korzystnie więcej niż 99%, a najkorzystnie więcej niż
30 99,9% całkowitej masy w postaci węgla. Jednak niewielkie ilości innych atomów mogą być również obecne.

[0067] Nanorurki węglowe odpowiednie do stosowania w niniejszym wynalazku mogą być wytwarzane dowolną metodą znaną w stanie techniki. Można je wytworzyć z zastosowaniem rozkładu katalitycznego węglowodorów, techniki, która jest określana jako Katalityczne Odkładanie się Par Węgla (CCVD, *Catalytic Carbon Vapor Deposition*). Inne metody wytwarzania nanorurek węglowych obejmują metodę rozładowywania łuku, rozkład węglowodorów z zastosowaniem plazmy lub pirolizę wybranych poliolefin w wybranych warunkach utleniających. Węglowodorami wyjściowymi mogą być acetylen, etylen, butan, propan, etan, metan, lub dowolne inne gazy lub lotne związki zawierające węgiel. Katalizator, jeśli jest obecny, stosuje się w postaci czystej albo
40 osadzonej na nośniku. Obecność podłoża znacznie poprawia selektywność katalizatora, ale zanieczyszcza on nanorurki węglowe cząstkami nośnika, w dodatku do sadzy i węgla

amorficznego utworzonego podczas pirolizy. Oczyszczanie może usunąć te zanieczyszczenia i produkty uboczne. Można to przeprowadzić według następujących dwóch etapów:

1) rozpuszczanie cząstek nośnika zazwyczaj prowadzone z odpowiednim środkiem, który zależy od właściwości nośnika i

5 2) usuwanie składnika w postaci pirolitycznego węgla, zazwyczaj oparte na procesach utleniania lub redukcji.

[0068] Nanorurki węglowe mogą występować w postaci nanorurek jednościennej (SWNT) i nanorurek wielościennej (MWNT), tj. nanorurek węglowych mających odpowiednio jedną pojedynczą ściankę i nanorurek mających więcej niż jedną ściankę. W przypadku jednościennej nanorurki węglowej arkusz węgla o grubości jednego atomu, przykładowo arkusz grafitu (zwanego również grafenem) o grubości jednego atomu, walcuje się bezproblemowo do utworzenia cylindra. Wielościenne nanorurki węglowe składają się z wielu takich cylindrów ułożonych współosiowo. Ułożenie w wielościennej nanorurkach węglowych można opisać za pomocą tzw. modelu matryczki, w którym większa lalka otwierając się, ukazuje mniejszą lalkę.

15 **[0069]** W pewnym wykonaniu, nanorurki węglowe są wielościennej nanorurkami węglowymi, korzystniej wielościennej nanorurkami węglowymi o średnio od 5 do 15 ściankach.

[0070] Nanorurki węglowe, niezależnie od tego, czy są one jednościenne lub wielościenne, można scharakteryzować za pomocą ich średnicy zewnętrznej lub za pomocą ich długości, albo jednego i drugiego.

20 **[0071]** Jednościenne nanorurki węglowe korzystnie charakteryzują się średnicą zewnętrzną co najmniej 0,5 nm, korzystniej co najmniej 1 nm, a najkorzystniej co najmniej 2 nm. Korzystnie ich zewnętrzna średnica wynosi co najwyżej 50 nm, korzystniej co najwyżej 30 nm, a najkorzystniej co najwyżej 10 nm. Korzystnie, długość jednościennej nanorurki wynosi co najmniej 0,1 μm , korzystniej co najmniej 1 μm , jeszcze korzystniej co najmniej 10 μm . Korzystnie, ich długość wynosi co najwyżej 50 mm, korzystniej co najwyżej 25 mm.

25 **[0072]** Wielościenne nanorurki węglowe korzystnie charakteryzują się średnicą zewnętrzną co najmniej 1 nm, korzystniej co najmniej 2 nm, 4 nm 6 nm lub 8 nm, a najkorzystniej co najmniej 10 nm. Korzystna zewnętrzna średnica wynosi co najwyżej 100 nm, korzystniej co najwyżej 80 nm, 60 nm lub 40 nm, a najkorzystniej co najwyżej 20 nm. Najkorzystniej zewnętrzna średnica jest w zakresie od 10 nm do 20 nm. Korzystnie długość wielościennej nanorurek wynosi co najmniej 50 nm, korzystniej co najmniej 75 nm, a najkorzystniej co najmniej 100 nm. Ich długość wynosi korzystnie co najwyżej 20 mm, korzystniej co najwyżej 10 mm, 500 μm , 250 μm , 100 μm , 75 μm , 50 μm , 40 μm , 30 μm lub 20 μm , a najkorzystniej co najwyżej 10 μm . Najkorzystniejsza długość jest w zakresie od 100 nm do 10 μm . W pewnym wykonaniu, wielościenne nanorurki węglowe mają

35 średnią średnicę zewnętrzną w zakresie od 10 nm do 20 nm lub przeciętną długość w zakresie od 100 nm do 10 μm lub obydwie wielkości.

[0073] Korzystnie nanorurki węglowe są nanorurkami węglowymi mającymi pole powierzchni 200-400 m^2/g (mierzone metodą Brunauera-Emmetta-Tellera (BET)).

40 **[0074]** Korzystnie nanorurki węglowe są nanorurkami węglowymi mającymi średnią liczbę 5-15 ścianek.

[0075] Nieograniczającymi przykładami dostępnymi komercyjnie wielościennej nanorurek węglowych są Graphistrength TM 100, dostępne z firmy Arkema, NC 7000 Nanocyl TM dostępne z

firmy Nanocyl, FloTube™ 9000 dostępne z firmy CNano Technology, Baytubes® C 150 B dostępne z firmy Bayer Material Science.

[0076] W pewnym wykonaniu według wynalazku materiał kompozytowy zawiera jeden lub większą liczbę dodatków wybranych z grupy obejmującej przeciwutleniacz, środek zobojętniający kwas, absorber promieniowania UV, środek antystatyczny, fotostabilizator, środek wiążący kwas, środek smarny, środek zarodkujący/przeciwzmętnieniowy, barwnik lub nadtlenek. Przegląd odpowiednich dodatków można znaleźć w *Plastics Additives Handbook*, ed. H. Zweifel, 5ta edycja, 2001, Hanser Publishers, który włącza się do niniejszego opisu w całości przez odniesienie.

[0077] Wynalazek obejmuje również materiały kompozytowe, jak opisano w niniejszym opisie, przy czym materiał kompozytowy zawiera od 0% do 10% wagowych co najmniej jednego dodatku, takiego jak przeciwutleniacz, w przeliczeniu na całkowitą masę materiału kompozytowego. W korzystnym wykonaniu, materiał kompozytowy zawiera mniej niż 5% wagowych dodatku, w przeliczeniu na całkowitą masę materiału kompozytowego, przykładowo od 0,1 do 3% wagowych dodatku, w przeliczeniu na całkowitą masę materiału kompozytowego.

[0078] W pewnym wykonaniu, materiał kompozytowy zawiera przeciwutleniacz. Odpowiednie przeciwutleniacze obejmują, przykładowo, przeciwutleniacze fenolowe, takie jak tetrakis[3-(3',5'-di-tert-butylo-4'-hydroksyfenylo)propionian] pentaerytritolu (określany w niniejszym opisie jako Irganox 1010), tris(2,4 -di-tert-butylofenylo)fosforan(III) (określany w niniejszym opisie jako Irgafos 168), 3DL-alfa-tokoferol, 2,6-di-tert-butylo-4-metylofenol, ester stearylowy kwasu dibutylohydroksyfenylopropionowego, kwas 3,5-di-tert-butylo-4-hydroksyhydrocynamonowy, 2,2'-metylenobis(6-tert-butylo-4-metylo-fenol), bis[3-(3,5-di-tert-butylo-4-hydroksyfenylo)propionian] heksametylenu, N,N'-1,6-heksanodiyl bis[3,5-bis(1,1-dimetyloetylo)-4-hydroksy] benzenopropanoamid (Przeciwutleniacz 1098), 3,5-Di-tert-Butylo-4-Hydroksybenzylo fosfonian dietylu, bis[monoetylo(3,5-di-tert-butylo-4-hydroksybenzylo)fosfonianu] wapnia, bis(3-tert-butylo-4-hydroksy-5-metylofenylo)propionian glikolu trietylenowego (Przeciwutleniacz 245), 6,6'-di-tert-butylo-4,4'-butylidenodi-m-krezol, 3,9-bis(2-(3-(3-tert-butylo-4-hydroksy-5-metylofenylo)propionyloksy-1,1-dimetyloetylo)-2,4,8,10-tetraoksaspiro[5.5]undekan, 1,3,5-trimetylo-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butylo-4-hydroksybenzylo)benzen, 1,1,3-tris(2-metylo-4-hydroksy-5-tert-butylofenylo)butan, tris[3-(3,5-di-tert-butylo-4-hydroksyfenylo)propionian] (2,4,6-triokso-1,3,5-triazyno-1,3,5(2H, 4H, 6H)-triylo)trietylenu, izocyjanuran tris(3,5-di-tert-butylo-4-hydroksybenzylo), izocyjanuran tris(4-tert-butylo-3-hydroksy-2,6-dimetylobenzylu), bis[3,3-bis(3-tert-butylo-4-hydroksyfenylo)maślan] etylenu i 2,6-bis[[3-(1,1-dimetyloetylo)-2-hydroksy-5-metylofenylo]oktahydro-4,7-metano-1 H-indenylu]-4-metylo-fenol. Odpowiednie przeciwutleniacze obejmują również, przykładowo, przeciwutleniacze fenolowe z podwójnymi grupami funkcyjnymi takie jak 4,4'-Tio-bis(6-tert-butylo-m-metylofenol) (Przeciwutleniacz 300), 2,2'-Sulfanodiylbis(6-tert-butylo-4-metylofenol) (Przeciwutleniacz 2246-S), 2-metylo-4,6-bis(oktylosulfanylo)metylofenol, propionian bis[3-(3,5-di-tert-butylo-4-hydroksyfenylo)] tiodietylenu, 2,6-di-tert-butylo-4-(4,6-bis(oktylotio)-1,3,5-triazyn-2-yloamino)fenol, N-(4-hydroksyfenylo) amid kwasu stearynowego, [[3,5-bis(1,1-dimetyloetylo)-4-hydroksyfenylo]metylo]butylomalonian bis(1,2,2,6,6-pentametylo-4-piperidylo), 3,5-di tert-butylo-4-hydroksybenzoesan 2,4-di-tert-butylofenylu, 3,5-di-tert-butylo-4-hydroksy-benzoesan heksadecylu, 2-(1,1-dimetyloetylo)-6-[[3-(1,1-dimetyloetylo)-2-hydroksy-5-metylofenylo]metylo]-4-metylofenylo akrylan i CAS Nr. 128961-68-2 (Sumilizer GS). Odpowiednie

przeciwutleniacze obejmują również, przykładowo, przeciwutleniacze aminowe takie jak N-fenyl-2-naftyloamina, poli(1,2-dihydro-2,2,4-trimetylo-chinolina), N-izopropyl-N'-fenyl-p-fenylenodiamina, N-fenyl-1-naftyloamina, CAS Nr. 68411-46-1 (Przeciwutleniacz 5057) i 4,4-bis (alfa, alfa-dimetylobenzylo)difenylamina (przeciwutleniacz KY 405). Korzystnie, przeciwutleniacz jest wybrany spośród tetrakis[3-(3',5'-di-tert-butylo-4'-hydroksyfenyl)propionianu] pentaerytrytolu (określanego w niniejszym opisie jako Irganox 1010), fosforanu tris(2,4-di-t-butylofenylu) (określanego w niniejszym opisie jako Irgafos 168), lub ich mieszaniny.

[0079] Materiał kompozytowy może również zawierać kopolimer styrenu, przy czym korzystnie kopolimer styrenu jest wybrany spośród kopolimeru blokowego styren-butadien-styren (SBS) lub kopolimeru blokowego styren-etylen-butadien-styren (SEBS).

[0080] Korzystnie, kopolimerem styrenowym jest styrenowy kopolimer blokowy. Odpowiednie styrenowe kopolimery blokowe obejmują co najmniej dwa bloki monoalkenyloarenowe, korzystnie dwa bloki polistyrenowe, oddzielone blokiem nasyconego sprzężonego dienu, takiego jak nasycony blok polibutadienowy. Odpowiednie nienasycone kopolimery blokowe obejmują, ale nie są do nich ograniczone, związki przedstawione w następującymi wzorami: A-B-R(-B-A)_n lub A_x-(BA-)_y-BA, przy czym każdy z A oznacza blok polimerowy zawierający winyloaromatyczny monomer, taki jak styren, a każdy z B oznacza blok polimerowy zawierający sprzężony dien, taki jak izopren i butadien, i ewentualnie monomer winyloaromatyczny, taki jak styren; R jest pozostałością wielofunkcyjnego środka sprzęgającego (jeśli R jest obecny, kopolimer blokowy może być kopolimerem gwiazdzistym lub blokowym); n oznacza liczbę całkowitą od 1 do 5; x ma wartość zero lub 1; a y oznacza liczbę rzeczywistą od zera do 4.

[0081] Materiał kompozytowy według wynalazku może mieć zwiększoną przewodność przewodząco-rozpraszającą. Docelowa rezystywność może zależeć od konkretnego zastosowania. (ANSI-ESD F 541-2008).

[0082] Korzystnie, materiał kompozytowy ma rezystywność powierzchniową równą co najwyżej 5×10^3 Omów/kwadrat, przy czym korzystnie co najwyżej 4×10^3 Omów/kwadrat. Rezystywność może być mierzona za pomocą metody opisanej w ASTM- D257, lub jak opisano w dalszej części opisu, w części przykładów.

[0083] Materiał kompozytowy zawiera fragment z nanorurek węglowych, który jest w postaci aglomeratów, przy czym ułamek powierzchni aglomeratów jest mniejszy niż 2,5%, jak określono zgodnie z ASTM D-2663-14, a korzystnie mniejsza niż 2%, korzystniej mniejsza niż 1,5% i najkorzystniej mniejsza niż 1%.

[0084] Materiał kompozytowy może być odpowiedni dla typowych zastosowań formowania wtryskowego, wyłaczania i rozciągania z rozdmuchiwaniem, a także formowania termicznego, spieniania i formowania rotacyjnego. Wyroby wytworzone zgodnie z tymi procesami mogą być mono- lub wielowarstwowe, przy czym co najmniej jedna warstwa składa się z materiału kompozytowego według wynalazku.

[0085] Wyroby wykonane z materiału kompozytowego mogą być powszechnie wykorzystywane w obróbce materiałów i urządzeniach elektronicznych, takich jak folia opakowaniowa, arkusze i utworzone z nich termoformowalne przedmioty, nośniki dla układów scalonych, komputery, elementy drukarek i kserokopiarek, gdzie rozpraszanie elektrostatyczne lub ekranowanie

elektromagnetyczne są ważnym wymogiem. Korzystnie, formowany wyrób obejmuje opakowanie. Korzystnie, formowany wyrób obejmuje opakowanie do elektroniki.

5 **[0086]** Wynalazek dostarcza nowych kompozycji przewodząco-rozpraszających i utworzonych z nich materiałów zawierających niewielkie ilości CNT, poniżej 1,9% wag., korzystnie poniżej 1,5% wag., korzystnie poniżej 1,0% wag., najkorzystnie poniżej 0,9% wag. nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę materiału kompozytowego.

[0087] Takie materiały kompozytowe są ekonomicznie opłacalne w porównaniu do zwykłych związków przewodząco-rozpraszających napełnionych sadzą.

Definicja sposobów wytwarzania przedmieszki i materiału kompozytowego

10 **[0088]** Wynalazek dotyczy także sposobu wytwarzania przedmieszki według powyższej definicji.

[0089] Zgodny z wynalazkiem sposób wytwarzania przedmieszki obejmuje etapy:

a1. dostarczania nanorurek węglowych;

a2. dostarczania pierwszego amorficznego polimeru, wspomniany pierwszy amorficzny polimer ma temperaturę zeszklenia Tg_1 i wskaźnik szybkości płynięcia MFI1 co najmniej 10 g/10 min., wyznaczony w temperaturze 200 °C pod obciążeniem 5 kg zgodnie z ISO1133H i ewentualnie od 0,01 do 4,0 wagowych jednego lub większej liczby dodatków w przeliczeniu na całkowitą masę przedmieszki, który to jeden lub większa liczba dodatków jest wybrany spośród 15
wosków, stearyny, stearynianu cynku, stearynianu wapnia, stearynianu magnezu, amidu kwasu erukowego, amidu kwasu oleinowego, kopolimeru etylen-kwas akrylowy, kopolimeru etylen-octan 20
winylu i bromku cetylotrimetyloamoniowego;

a3. mieszania ze sobą nanorurek węglowych i wspomnianego pierwszego amorficznego polimeru przez wytlaczanie w wytlaczarce w temperaturze cylindra w zakresie od Tg_1 do $Tg_1 + 80^\circ C$;

25 **[0090]** W pewnym wykonaniu, etap a3) mieszania wspomnianych nanorurek węglowych i wspomnianego pierwszego amorficznego polimeru przez wytlaczanie odbywa się we współbieżnej wytlaczarce dwuślimakowej z prędkością ślimaka równej co najmniej 250 obrotów na minutę, a korzystnie równej co najmniej 300 obrotów na minutę.

30 **[0091]** W pewnym wykonaniu, wytlaczanie prowadzi się w wytlaczarce w temperaturze cylindra co najmniej $Tg_1 + 5^\circ C$, korzystnie co najmniej $Tg_1 + 10^\circ C$. W innym wykonaniu wytlaczanie przeprowadza się w wytlaczarce w temperaturze cylindra co najwyżej $Tg_1 + 60^\circ C$, korzystnie co najwyżej $Tg_1 + 50^\circ C$.

[0092] W ten sposób, przedmieszkę według wynalazku przetwarza się w niskiej temperaturze i przy dużej prędkości obrotowej ślimaka.

35 **[0093]** W celu wytworzenia przedmieszki, CNT oraz proszki polimerowe mogą zostać zmieszane w mieszalniku, który jest zintegrowany w urządzeniu do przetwarzania lub umieszczony w ciągu technologicznym powyżej tych ostatnich.

[0094] Mieszanie proszków, mieszanek i przedmieszki przeprowadzana się w urządzeniach do mieszania typu Brabender, mikser ostrzem typu Z lub wytlaczarce.

40 **[0095]** Niniejszy wynalazek obejmuje również proces przygotowania przedmieszki, zgodnie z definicją podaną powyżej.

[0096] Zgodny z wynalazkiem sposób wytwarzania materiału kompozytowego, według wynalazku obejmuje etapy:

- b. dostarczanie przedmieszki zawierającej pierwszy amorficzny polimer i co najmniej 5%, a korzystnie od 5% do 15% wagowych nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę przedmieszki, przy czym pierwszy amorficzny polimer ma wskaźnik płynięcia MFI1 co najmniej 10 g/10 min.;
- 5 c. dostarczania drugiego amorficznego polimeru o temperaturze zeszklenia Tg2;
- d. mieszania ze sobą przedmieszki i drugiego amorficznego polimeru przez wytłaczanie w wytłaczarce w temperaturze cylindra w zakresie od Tg2+100°C do Tg2+200°C.
- [0097]** W korzystnym wykonaniu, przedmieszka stosowana w takim procesie jest przedmieszką zgodnie z definicją podaną powyżej.
- 10 **[0098]** W pewnym wykonaniu wynalazku, wytłaczanie prowadzi się w wytłaczarce w temperaturze cylindra co najmniej Tg2+110°C, korzystnie co najmniej Tg2+120 °C. W innym wykonaniu wytłaczanie przeprowadza się w wytłaczarce w temperaturze cylindra co najwyżej Tg2+180°C, korzystnie co najwyżej Tg2+170°C.
- [0099]** W korzystnym wykonaniu, drugi amorficzny polimer jest modyfikowanym polistyrenem, przy czym korzystnie drugi amorficzny polimer to HIPS.
- 15 **[0100]** W pewnym wykonaniu, sposób wytwarzania materiału kompozytowego według wynalazku, obejmuje przed etapem b) dostarczania przedmieszki, etap wytwarzania przedmieszki, jak zdefiniowano powyżej.
- [0101]** W korzystnym wykonaniu, pierwszy amorficzny polimer ma wskaźnik płynięcia MFI1 a drugi amorficzny polimer o wskaźniku płynięcia MFI2, a sposób wytwarzania materiału kompozytowego według wynalazku obejmuje ponadto etap wybierania pierwszego i drugiego amorficznego polimeru, tak że MFI1 ma wartość równą o najmniej dwukrotnej wartości MFI2. Korzystnie, MFI1 ma wartość równą co najmniej trzykrotnej wartości MFI2. Korzystnie, wskaźnik płynięcia MFI2 wynosi co najwyżej 5 g/10 min., korzystnie co najwyżej 4 g/10 min.
- 25 **[0102]** Stosując pierwszy amorficzny polimer bardziej płynny niż drugi polimer, ułatwia się rozcieńczanie przedmieszki zawierającej taki pierwszy amorficzny polimer w drugim amorficznym polimerze. Ponadto, ponieważ dyspersja pierwotnych aglomeratów CNT, proces infiltracji łańcuchów polimerowych matrycy do porów aglomeratu jest pierwszym etapem; infiltracja jest szybsza w przypadku płynnych żywic. Stosowanie drugiego amorficznego polimeru o dużej
- 30 lepkości ułatwia rozproszenie przedmieszki w drugim amorficznym polimerze podczas wytwarzania materiału kompozytowego. Istotnie, bardzo lepłą przedmieszkę trudno rozproszyć równomiernie w żywicach o niskiej lepkości.
- [0103]** Zgodnie z wynalazkiem, pierwszy amorficzny polimer jest przetwarzany w niskiej temperaturze wytłaczania podczas przygotowania przedmieszki, tak że lepkość wspomnianego
- 35 pierwszego amorficznego polimeru jest wysoka i do pierwotnych aglomeratów CNT przykładane jest wysokie naprężenie ścinające, które zmniejsza ich rozmiar, zwiększając zdolność rozproszenia CNT.
- [0104]** Według wynalazku, przedmieszkę miesza się z drugim amorficznym polimerem o wysokiej
- 40 temperaturze, tak że lepkość pierwszego amorficznego polimeru jest mniejsza, a mobilność CNT jest wówczas większa, aby sprzyjać nanoaglomeracji CNT prowadzącej do powstawania perkolacji elektrycznej CNT. Perkolacja jest ułatwiona, jeśli mobilność CNT jest mniej ograniczona.

[0105] Korzystnie drugi amorficzny polimer ma wskaźnik szybkości płynięcia przy wysokim obciążeniu HLMI2 powyżej 30 g/10 min. zgodnie z ISO1133 (21,6 kg - 200°C), korzystnie powyżej 40 g/10 min., korzystnie powyżej 50 g/10 min.

[0106] Wynalazek może zostać dodatkowo zilustrowany następującymi przykładami, chociaż 5 zrozumiałe jest, że te przykłady są podane wyłącznie w celach ilustracyjnych i nie mają na celu ograniczenia zakresu wynalazku, o ile konkretnie nie wskazano inaczej.

Przykłady

[0107] Mieszanki według wykonania wynalazku wytworzono stosując proces dwuetapowy. Mieszanki według wynalazku zawierały polistyren, polistyren wysokoudarowy i nanorurki węglowe.

10 **Sposoby**

[0108] Zawartość nanorurek węglowych w % wagowych w mieszkach (% CNT) można określić za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA), zgodnie z ISO 11358 i ASTM E1131, z zastosowaniem urządzenia Mettler Toledo Star TGA/DSC 1. Przed oznaczeniem w mieszkach zawartości nanorurek węglowych w % wagowych (% CNT), określono zawartość węgla nanorurek 15 węglowych w % wagowych (% C-CNT): 2 do 3 miligramów nanorurek węglowych umieszczano w TGA. Materiał ogrzewano z szybkością 20°C/min. od 30°C do 600°C w atmosferze azotu (100 ml/min). W temperaturze 600 °C gaz przełączono na powietrze (100 ml/min) i węgiel utlenił się, dając zawartość węgla nanorurek węglowych w % wagowych (%) C-CNT. Wartość % C-CNT była 20 średnią z 3 pomiarów. Celem określenia zawartości nanorurek węglowych w % wagowych w mieszaninach (% CNT), 10 do 20 mg próbki umieszczono w TGA. Materiał ogrzewano z szybkością 20°C/min. od 30°C do 600°C w atmosferze azotu (100 ml/min). W temperaturze 600°C, gaz przełączono na powietrze (100 ml/min) i węgiel utlenił się, dając zawartość węgla nanorurek 25 węglowych w próbce (%C-w próbce). Wartość % C-w próbce był średnią z 3 pomiarów. Następnie określono zawartość nanorurek węglowych w % wagowych w próbkach (% CNT) przez podzielenie zawartości węgla nanorurek węglowych w % wagowych w próbkach (% C- w próbce) przez 30 zawartości węgla nanorurek węglowych w % wagowych (% C-CNT) i mnożąc przez 100.

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

[0109] Rezystywność powierzchniową (SR) mieszanki mierzono stosując aparaturę SourceMeter® 2410. Warunki, które były stosowane były podobne do tych opisanych w metodach 30 testowych CEI 60167 NF C26-215. Rezystywność powierzchniową (SR) mierzono na 2 mm grubości płytce formowanej metodą prasowania tłoczego w temperaturze 200°C w ciągu 12 minut. Pomiar rezystywności przeprowadzono stosując układ elektrodowy wykonany z dwóch przewodzących linii farby z użyciem srebrnego tuszu i klejącego ekranu posiadającego 2 równoległe szczeliny długości 25 mm, szerokości 1 mm i 2 mm od siebie. Próbki kondycjonowano 35 w 23°C/50% wilgotności względnej przez minimum 4 godziny przed przeprowadzeniem testu. Miarę rezystywności w omach podano na kwadrat obszaru pomiarowego i wyrażono w omach/kwadrat, stosując następujące równanie: $SR = (R \times L) / d$, gdzie: SR to średnia rezystywność wyrażona na kwadrat obszaru pomiarowego, konwencjonalnie nazywana rezystywnością powierzchniową (wyrażona w omach/kwadrat), R jest średnią z pomiarów 40 rezystywności (om), L jest długością linii farby (cm), d jest odległością między elektrodami (cm). $L = 2,5$ cm, $d = 0,2$ cm i $SR = R \times 12,5$. Wartość rezystywności powierzchniowej (SR) jest średnią z 3 pomiarów.

[0110] Wskaźnik szybkości płynięcia (MFI) jest masą stopionego polimeru, wpływającego ze standardowej matrycy (2,095 x 8 mm), w danej temperaturze i przy standardowej masie przyłożonej do tłoka, która pcha próbki. MFI oznaczano pod obciążeniem 5 kg w temperaturze 200°C, zgodnie z ISO 1133 H.

5 **[0111]** Wskaźnik szybkości płynięcia przy wysokim obciążeniu (HLMI) wyznaczono pod obciążeniem 21,6 kg w temperaturze 200°C zgodnie z ISO 1133.

[0112] Gęstość polimeru wyznaczono zgodnie z ISO 1183

[0113] Masę cząsteczkową polimerów wyznaczono metodą permeacyjnej chromatografii żelowej (GPC).

10 **[0114]** Temperaturę zeszklenia można wyznaczyć metodą zgodnie z ISO 11357-2:2013.

[0115] Ułamek obszaru aglomeratu (U%) wyznacza się zgodnie z ASTM D-2663-14

Przykład 1: Wytwarzanie Przedmieszki

Przykłady przedmieszki M1 do M4 według wynalazku

15 **[0116]** Stosowane nanorurki węglowe to wielościennie nanorurki węglowe Nanocyl™ NC 7000, dostępne w handlu z firmy Nanocyl. Te nanorurki mają pole powierzchni 250-300 m²/g (mierzone metodą BET), czystość węgla około 90% wagowych (mierzona za pomocą analizy termogravimetrycznej), średnią średnicę 9,5 nm i średnią długość 1,5 μm (mierzoną metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej).

20 **[0117]** Pierwszy stosowany amorficzny polimer to polistyren o wskaźniku szybkości płynięcia 30 g/10mn mierzonym zgodnie z ISO 1133 H (200 °C-5 kg), gęstości 1,05 g/cm³ (ISO 1183), module sprężystości 2900 MP (ISO 178), rezystywności powierzchniowej >10¹⁴ Oma mierzonej zgodnie z ISO IEC 93. Masa cząsteczkowa pierwszego amorficznego polimeru to Mw: 112 000 g/mol. Tak więc, wskaźnik szybkości płynięcia pierwszego amorficznego polimeru wynosi co najmniej 10 g/10 min. Polistyren wykazuje temperaturę zeszklenia Tg wynoszącą 104°C (tj.: Tg1).

25 **[0118]** Przedmieszki wytwarza się przez zmieszanie polistyrenu i nanorurek węglowych, przy zastosowaniu klasycznego procesu wytłaczania dwuślimakowego. Proszek nanorurek węglowych i polistyren wprowadza się do wytłaczarki tak, aby uzyskać zawartość CNT około 10% wagowych w przeliczeniu na całkowitą masę mieszanki. Przedmieszki mieszano na współbieżnej wytłaczarce dwuślimakowej Leitztriz o L/D wynoszącym 52 (D=27), przy temperaturze cylindra 110-145°C dla 30 M1 i M2 oraz w temperaturze cylindra 160-175°C dla M3 i M4.

[0119] Temperatura stopu mierzona termoparą pokazuje, że materiał ma temperaturę w cylindrze około 150°C do 200°C. Temperatura stopu może być obniżona przez zastosowanie lepszego urządzenia chłodzącego przy wytłaczarce.

35 **[0120]** Dla przedmieszki M1 według wynalazku prędkość ślimaka jest ustawiona na 250 obrotów na minutę, przy przepustowości 14 kg/h. Dla wynalazku przedmieszki M2, M4 szybkość ślimaka jest ustawiona na 500 obrotów na minutę, przy przepustowości 14 kg/h Dodatki zostały wprowadzone w M3 i M4.

[0121] Temperatura cylindra zawiera się pomiędzy Tg1 do Tg1 do+80°C, w tym przypadku pomiędzy 104°C do 184°C.

40 **Przykład porównawczy przedmieszki CM1 do CM3**

[0122] CM1 jest przedmieszką dostępnym w handlu, znanym jako CNano Technology CP320-07. CM1 zawiera polistyren, 7% wagowych nanorurek węglowych FloTube™ 9000, w przeliczeniu na

całkowitą masę przedmieszki. Wskaźnik płynięcia polimeru stosowanego w CM1 nie jest znana, ale arkusz produktu wskazuje, że po rozcieńczeniu do 3,5% wagowych obciążenia, wskaźnik szybkości płynięcia w koncentracji wynosi 1,5 g/10 min.(200°C/5 kg zgodnie z ASTM D1238).

5 **[0123]**° CM2 jest przedmieszką dostępnym w handlu, znanym jako TNHIPS i sprzedawanym przez firmę Timesnano. CM2 zawiera zmodyfikowany polistyren i 10% wagowych nanorurek węglowych TNIM4, w przeliczeniu na całkowitą masę przedmieszki. Wskaźnik płynięcia zmodyfikowanego polistyrenu (HIPS) zastosowanego w CM2 wynosi 2,7 g/10 min.(200°C/5kg zgodnie z ASTM D1238).

10 **[0124]**°CM3 to przedmieszka przygotowany przez zmieszanie polistyrenu i nanorurek węglowych, stosując klasyczny proces ekstruzji dwuślimakowej. Polistyren o wysokiej udarności (HIPS) Total 8350 zmieszano ze sproszkowanymi nanorurkami węglowymi (CNT), w celu uzyskania zawartości CNT około 10% wagowych w przeliczeniu na całkowitą masę mieszanki. Przedmieszkę miesza się we współbieżnej wylączarce dwuślimakowej Leitztriz o L/D wynoszącym 52 (D=27) przy temperaturze cylindra 190-210°C. Zastosowane nanorurki węglowe to wielościenne nanorurki węglowe NC Nanocyl™ 7000, dostępne w handlu z firmy Nanocyl. Wskaźnik płynięcia zmodyfikowanego polistyrenu (HIPS) zastosowanego w CM2 wynosi 4,5 g/10min.(200°C/5 kg zgodnie z ASTM D1238).

15 **[0125]** Wyniki podano w Tabeli 1. Z wyników można zaobserwować, że przedmieszki według wynalazku mają wartość HLMI (21,6 kg - 200 °C zgodnie z ISO1133) poniżej 20 g/10min, w przeciwieństwie do przedmieszek dostępnych w handlu. Przedmieszki według wynalazku wykazują poprawę właściwości rezystywności powierzchniowej w porównaniu do przedmieszek dostępnych w handlu. Przedmieszki według wynalazku wykazują polepszenie rozproszenia CNT w porównaniu do porównawczego przedmieszki CM3, którą to poprawę w rozproszeniu stwierdzono na materiale kompozytowym, jak to widać w Przykładzie 2.

25 **Tabela 1 - Przedmieszki**

Mieszanki	M1	M2	M3	M4	CM1	CM2	CM3
PS (% wag.)	90	90	88	89,7	93	80 ⁽¹⁾	90
PS MFI (g/10 min.)	30	30	30	30	nieznany	2,7	4,5
CNT (% wag.)	10	10	10	10	7	10	10
dodatek	Nie	Nie	EBS	ZnSt	nieznany	nieznany	Nie
dodatek (% wag)	-	-	2	0,3	-	-	-
szybkość ślimaka (obroty na minutę)	250	500	500	500	nieznany	nieznany	250
wydajność (kg/h)	14	14	14	14	nieznany	nieznany	14
temperatura cylindra (°C)	110-145	110-145	160-175	160-175	nieznany	nieznany	190-210
temperatura stopu (°C)	155	180	177	177	nieznany	nieznany	nieoznaczony

Mieszanki	M1	M2	M3	M4	CM1	CM2	CM3
HLMI (g/10min) mieszanki	15,8	6,7	7,7	8,0	52,4	53,8	2,4
SR (om/kwadrat)	$3,1 \times 10^1$	$2,8 \times 10^1$	$2,9 \times 10^1$	$4,5 \times 10^1$	$2,2 \times 10^3$	$1,7 \times 10^2$	$4,2 \times 10^1$
(1) stosowany PS jest modyfikowanym polistyrenem HIPS, CM2 zawierają 80% wagowych HIPS, 10% wagowych SBS i 10% wagowych CNT w przeliczeniu na całkowitą masę przedmieszki.							

Przykład 2: Wytwarzanie materiału kompozytowego

- [0126]** Drugi amorficzny polimer jest modyfikowanym polistyrenem: polistyrenem o wysokiej udarności. Taki sam drugi amorficzny polimer został wybrany zarówno dla obu przykładów według
- 5 wynalazku jak i porównawczych.

Przykłady według wynalazku

[0127] Polistyren o wysokiej udarności (HIPS) wybrany zgodnie z wynalazkiem ma wskaźnik szybkości płynięcia 2,8 g/10mn mierzoną zgodnie z ISO 1133 H (200°C, 5kg), gęstość 1,04 g/cm³ (ISO 1183), moduł sprężystości 1600 MP (ISO 178), rezystywność powierzchniową >10¹³ Omów jak zmierzono zgodnie z ISO IEC 93. Wskaźnik szybkości płynięcia drugiego amorficznego polimeru nie wyższy niż 5 g/10 min. HIPS wykazuje temperaturę zeszklenia 100°C (tj. Tg₂). Masa cząsteczkowa drugiego amorficznego polimeru to Mw: 225 000 g/mol.

[0128] HIPS dobiera się tak, aby wskaźnik szybkości płynięcia pierwszego amorficznego polimeru stosowanego w przedmieszkach według wynalazku miał wskaźnik szybkości płynięcia wyższy niż drugi amorficzny polimer. W szczególności, wskaźnik szybkości płynięcia pierwszego amorficznego polimeru ma wartość (tj. 30 g/min), co najmniej podwójnej wartości wskaźnika szybkości płynięcia drugiego amorficznego polimeru (tj. 2,8 g/min).

Przykład E1 - materiał kompozytowy zawierający 1% wag. CNT

[0129] W etapie rozcieńczania, przedmieszkę miesza się z drugim amorficznym polimerem, przy użyciu klasycznego procesu wytłaczania jednoślیمakowego. Zarówno pierwszą jak i drugą kompozycję polimeru wprowadza się do wytłaczarki przez lej zasypowy. Wytłaczanie przeprowadza się w jednoślیمakowej wytłaczarce Brabender o L/D wynoszącym 25 (D=19) przy temperaturze cylindra 200°C, a prędkość ślیمaka ustawiona jest na 60 obrotów na minutę.

Przykłady E2 do E4 - materiał kompozytowy zawierający 0,9% wag. CNT

[0130] W etapie rozcieńczania, przedmieszkę miesza się z drugim amorficznym polimerem, przy zastosowaniu klasycznego procesu wytłaczania dwuślیمakowego. Zarówno pierwszą i drugą kompozycję polimeru wprowadza się do wytłaczarki przez zasyp główny. Wytłaczanie przeprowadza się w dwuślیمakowej wytłaczarce Brabender o UD wynoszącym 40 (D=20), przy temperaturze cylindra 220-260 °C, a prędkość ślیمaka ustawiona jest na 80 obrotów na minutę, przy przepustowości 2kg/h.

[0131] Temperatura cylindra mieści się pomiędzy Tg₂+120°C do Tg+200°C, w tym przypadku w pomiędzy 220°C do 300°C.

Przykłady porównawcze

[0132] Przykłady porównawcze wytworzono przy użyciu tego samego procesu i drugiego amorficznego polimeru jak w przykładach według wynalazku. Różnica polega w zastosowanych przedmieszkach.

[0133] Wyniki podano w Tabeli 2. Z wyników można zaobserwować, że rozcieńczanie przedmieszek według wynalazku zgodnie ze sposobem według wynalazku, dostarcza materiału kompozytowego, mającego dobrą rezystywność powierzchni, nawet przy niskim stężeniu nanorurek węglowych. Materiały kompozytowe według wynalazku wykazują wyższą rezystywność powierzchniową niż porównywalne materiały kompozytowe wytworzone z materiałów dostępnych w handlu. Sposób według wynalazku wykazuje poprawę właściwości rezystywności powierzchniowej na otrzymanym materiale kompozytowym wraz ze wzrostem temperatury cylindra stosowanego do wytłaczania.

[0134] Zwraca się uwagę w szczególności na Przykłady E2 i C4, z których wyznaczono ułamek powierzchni aglomeratu. E2 wykazuje poprawę właściwości rezystywności powierzchniowej w porównaniu do przykładów porównawczych, ale także poprawę ułamka powierzchni aglomeratu w

porównaniu do C4. Figury 1 i 2 pokazują aglomeraty CNT na kompozycie z Przykładu E2 i C4, odpowiednio.

- 5 **[0135]** Uważa się, że dobre wyniki uzyskane w odniesieniu do właściwości rezystywności powierzchniowej zostały uzyskane w wyniku polepszenia dyspersji CNT, najpierw w przedmieszkach, a następnie przez rozcieńczenie przedmieszki w drugim amorficznym polimerze. Bez wiązania się teorią, uważa się, że wybór pierwszego amorficznego polimeru stosowanego w przedmieszce, a także sposób wytwarzania przedmieszki wpływa na jakość dyspersji CNT w przedmieszce, jak można to zobaczyć przez porównanie między E2 i C4.

mieszanki	E1	E2	E3	E4	C1	C2	C3	C4
% wag. HIPS	90	90	90	90	87,14	87,14	87,14	90
HIPS MFI (g/10 min.)	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
przedmieszka	M2	M2	M2	M2	CM1	CM1	CM1	CM3
przedmieszka % wag.	10	9	9	9	12,86	12,86	12,86	9
% wag. CNT	1	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
prędkość ślimaka obrotów na minutę	60	80	80	80	80	80	80	80
wydajność kg/h	-	2	2	2	2	2	2	2
temperatura cylindra T°C	200	220	240	260	220	240	260	220
SR (om/kwadrat)	$5,4 \times 10^3$	$7,2 \times 10^3$	$1,8 \times 10^3$	$8,5 \times 10^2$	$1,0 \times 10^7$	$4,2 \times 10^4$	$2,6 \times 10^4$	$5,4 \times 10^6$
U (%)	-	$0,77 \pm 0,44$	-	-	-	-	-	$2,91 \pm 0,55$

10

Zastrzeżenia patentowe

1. Przedmieszka do stosowania w procesie wytwarzania materiału kompozytowego, która to przedmieszka zawiera mieszaninę pierwszego amorficznego polimeru z nanorurkami węglowymi w ilości co najmniej 5%, a korzystnie od 5% do 15% wagowych nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę przedmieszki, jak wyznaczono zgodnie z ISO 11358, i mający wskaźnik szybkości płynięcia przy wysokim obciążeniu HLMI1 wyznaczony w temperaturze 200 °C pod obciążeniem 21,6 kg, zgodnie z ISO1133, mniejszy niż 40 g/10 min. **znamienna tym, że** pierwszy amorficzny polimer ma wskaźnik płynięcia MFI1 równy co najmniej 10 g/10 min. wyznaczony w temperaturze 200°C pod obciążeniem 5 kg zgodnie z ISO1133H.

2. Przedmieszka według zastrz. 1 **znamienna tym, że** ma rezystywność powierzchniową równą co najwyżej 1×10^2 Omów/kwadrat, jak wyznaczono zgodnie z CEI 60167 i/lub wskaźnik szybkości płynięcia przy wysokim obciążeniu HLMI1 wyznaczony w temperaturze 200 °C pod obciążeniem 21,6 kg zgodnie z ISO1133, mniejszy niż 20 g/10 min..

3. Przedmieszka według zastrz.1 albo 2, **znamienna tym, że** ponadto zawiera od 0,01 do 4,0 wagowych jednego lub większej liczby dodatków w przeliczeniu na całkowitą masę przedmieszki, który to jeden lub większa liczba dodatków jest wybranych spośród wosków, stearyny, stearynianu cynku, stearynianu wapnia, stearynianu magnezu, amidu kwasu erukowego, amidu kwasu oleinowego, kopolimeru etylen-kwas akrylowy, kopolimeru etylen-octan winylu i bromku cetylotrimetyloamoniowego.

4. Przedmieszka według któregośkolwiek z zastrz. 1 do 3, ponadto **znamienna tym, że** pierwszy amorficzny polimer jest wybrany spośród polistyrenu, kopolimeru akrylonitryl-butadien-styren, poliwęglanu, kopolimeru styren-akrylonitryl, poli(metakrylanu metylu), poli(chlorku winylu), polibutadienu, poli(tereftalanu butylenu), poli(tlenku p-fenylenu), polisulfonu, polieterosulfonu, polietylenoiminy, polifenylosulfonu, kopolimeru akrylonitryl-styren-akrylan lub ich dowolnego połączenia; korzystnie pierwszy polimer jest polistyrenem i jest wybrany spośród polistyrenu, modyfikowanego polistyrenu lub połączenia polistyrenu i modyfikowanego polistyrenu.

5. Sposób wytwarzania przedmieszki jak określono w zastrz. 1 do 4, **znamienny** etapami:

a1. dostarczenia nanorurek węglowych;

a2. dostarczenia pierwszego amorficznego polimeru, wspomniany pierwszy amorficzny polimer ma temperaturę zeszklenia T_g1 i wskaźnik szybkości płynięcia MFI1 wyznaczony w temperaturze 200 °C pod obciążeniem 5 kg zgodnie z ISO1133H, równy co najmniej 10 g/10 min., i ewentualnie od 0,01 do 4,0 wagowych jednego lub większej liczby dodatków w przeliczeniu na całkowitą masę przedmieszki, który to jeden lub większa liczba dodatków jest wybrany spośród wosków, stearyny, stearynianu cynku, stearynianu wapnia, stearynianu magnezu, amidu kwasu erukowego, amidu kwasu oleinowego, kopolimeru etylen-kwas akrylowy, kopolimeru etylen-octan winylu i bromku cetylotrimetyloamoniowego;

a3. mieszania ze sobą nanorurek węglowych i wspomnianego pierwszego amorficznego polimeru przez wytłaczanie w wytłaczarce w temperaturze cylindra w zakresie od T_g1 do $T_g1+80^\circ\text{C}$, korzystnie $T_g1+5^\circ\text{C}$ do $T_g1+50^\circ\text{C}$,

przy czym temperatura zeszklenia jest wyznaczona zgodnie z ISO 11357-2:2013

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym, że** etap a3) mieszania ze sobą nanorurek węglowych i wspomnianego pierwszego amorficznego polimeru przez wytłaczanie odbywa się we współbieżnej wytłaczarce dwuślimakowej z prędkością ślimaka co najmniej 250 obrotów na minutę, korzystnie co najmniej 300 obrotów na minutę.

7. Sposób wytwarzania materiału kompozytowego zawierającego kompozycję polimerową i nanorurki węglowe, **znamienny tym, że** wspomniana kompozycja polimerowa zawiera mieszaninę pierwszego i drugiego amorficznego polimeru, a materiał kompozytowy zawiera od 0,05 do 1,95% wagowych nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę materiału kompozytowego, jak wyznaczono zgodnie z ISO 11358, i **tym, że** materiał kompozytowy ma rezystywność powierzchniową równą co najwyżej 1×10^4 Omów/kwadrat, a wspomniany sposób obejmuje następujące etapy:

b. dostarczenia przedmieszki zawierającego pierwszy amorficzny polimer i co najmniej 5%, a korzystnie od 5% do 15% wagowych nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę przedmieszki, jak wyznaczono zgodnie z ISO 11358, przy czym pierwszy amorficzny polimer ma wskaźnik płynięcia MFI1, wyznaczony w temperaturze 200 °C pod obciążeniem 5 kg zgodnie z ISO1133H, równy co najmniej 10 g/10 min.;

c. dostarczenia drugiego amorficznego polimeru o temperaturze zeszklenia Tg2;

d. mieszania ze sobą przedmieszki i drugiego amorficznego polimeru przez wytłaczanie w wytłaczarce w temperaturze cylindra w zakresie od Tg2+100°C do Tg2+200°C, korzystnie w zakresie od Tg2+120°C do Tg2+180°C,

przy czym temperatura zeszklenia jest wyznaczona zgodnie z ISO 11357-2:2013.

8. Sposób według zastrz. 7 **znamienny tym, że** przedmieszka jest przedmieszką jak określono w dowolnym z zastrz. 1 do 4.

9. Sposób według zastrz. 7 albo 8 **znamienny tym, że** proces obejmuje przed etapem b) dostarczania przedmieszki, etap przygotowania przedmieszki jak określono w zastrz.5 albo 6.

10. Sposób według któregoś z zastrz. 7 do 9, przy czym pierwszy amorficzny polimer ma wskaźnik płynięcia MFI1 i drugi amorficzny polimer ma wskaźnik płynięcia MFI2, **znamienny tym, że** obejmuje ponadto etap wybierania pierwszego i drugiego amorficznego polimeru tak, że MFI1 ma wartość równą co najmniej dwukrotnej wartości MFI2.

11. Sposób według któregoś z zastrz. 7 do 10, **znamienny tym, że** wspomniany materiał kompozytowy zawiera od 0,05 do 0,95% wagowych nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę materiału kompozytowego, jak wyznaczono zgodnie z ISO 11358.

12. Sposób według któregoś z zastrz. 7 do 11, **znamienny tym, że** pierwsze i/lub drugie amorficzne polimery są wybrane spośród polistyrenu, kopolimeru akrylonitryl-butadien-styren, poliwęglanu, kopolimeru styren-akrylonitryl, poli(metakrylanu metylu), poli(chlorku winylu), polibutadienu, poli(tereftalanu butylenu), poli(tlenku p-fenylenu), polisulfonu, polieterosulfonu, polietylenoiminy, polifenylsulfonu, kopolimeru akrylan-akrylonitryl-styren lub ich dowolnego połączenia; przy czym korzystnie co najmniej jeden pierwszy lub drugi amorficzny polimer jest polistyrenem, przy czym wspomniany polistyren jest wybrany spośród polistyrenu, modyfikowanego polistyrenu lub połączenia polistyrenu i modyfikowanego polistyrenu.

13. Materiał kompozytowy zawierający kompozycję polimerową i nanorurki węglowe, **znamienny tym, że** materiał kompozytowy:

- zawiera od 0,05 do 1,95% wagowych nanorurek węglowych w przeliczeniu na całkowitą masę materiału kompozytowego, jak wyznaczono zgodnie z ISO 11358;
- zawiera część nanorurek węglowych, które są w formie aglomeratów, przy czym ułamek powierzchni aglomeratów jest mniejszy niż 2,5%, jak określono zgodnie z ASTM D-2663-14, i **tym, że**
- ma rezystywność powierzchniową równą co najwyżej 1×10^4 Omów/kwadrat, korzystnie co najwyżej 9×10^3 Omów/kwadrat wyznaczoną zgodnie z CEI 60167.

14. Wyrób wykonany z materiału kompozytowego określonego w zastrz. 13, przy czym korzystnie, wyrób jest jednowarstwowym arkuszem lub wielowarstwowym arkuszem zawierającym co najmniej dwie współwytłaczane warstwy z odmiennego materiału, przy czym co najmniej jedna warstwa jest wykonana z materiału kompozytowego określonego w zastrz. 13, korzystnie, wielowarstwowo arkusz składa się z trzech warstw, przy czym co najmniej jedna z zewnętrznych warstw jest wykonana z materiału kompozytowego określonego w zastrz. 13.

15. Zastosowanie materiału kompozytowego określonego w zastrz. 13, w celu wykonania wyrobu w procesie wybranym spośród formowania z rozdmuchiowaniem, wtryskiwania, formowania rotacyjnego lub formowania wtryskowego z rozdmuchiowaniem.

Total Research & Technology Feluy
Pełnomocnik

Rysunek

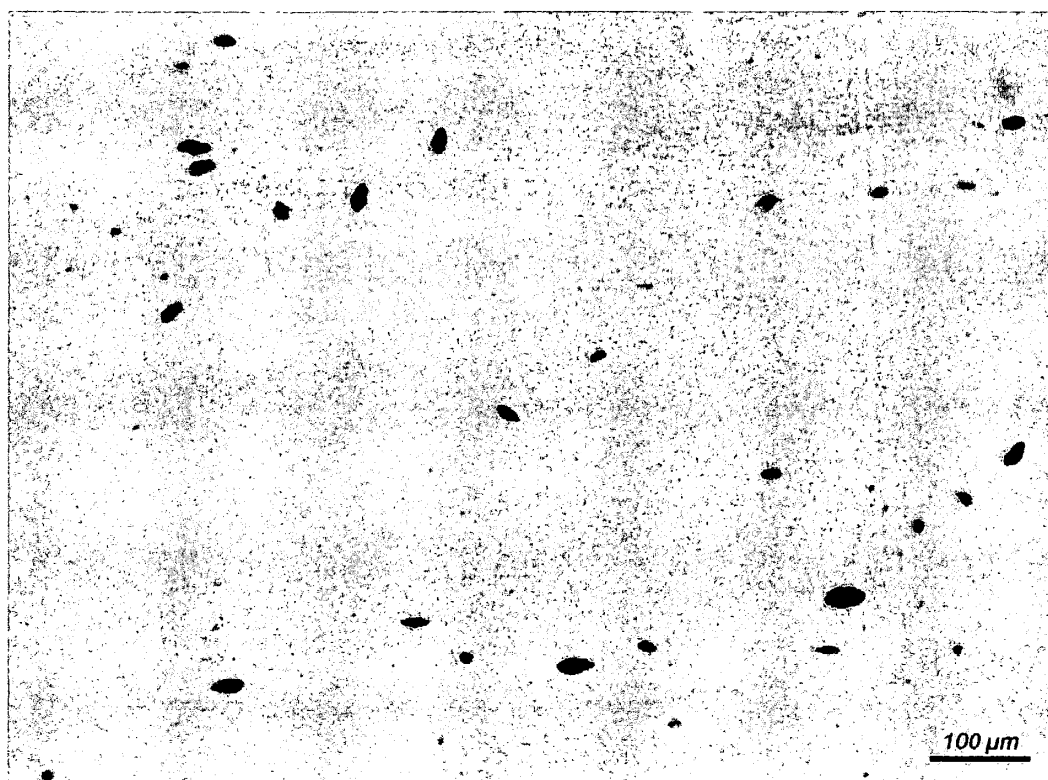


Figura 1

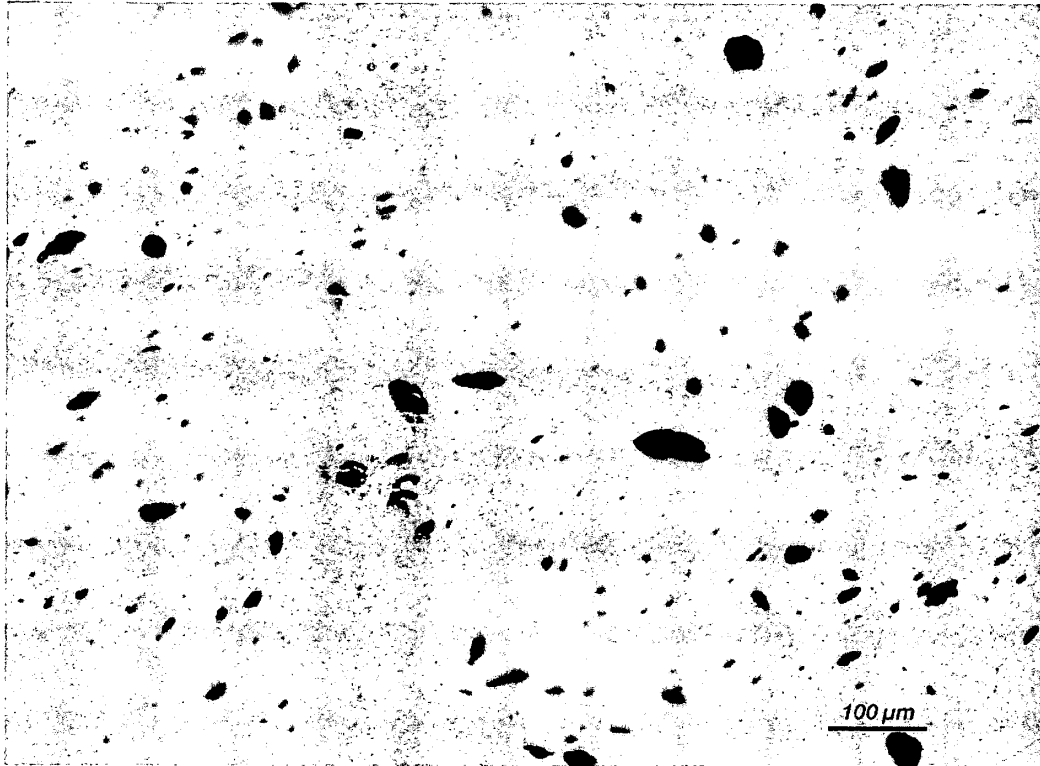


Figura 2