

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 442**

51 Int. Cl.:

C08L 77/02 (2006.01)
C08K 7/24 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01)
C08L 33/08 (2006.01)
C08L 77/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2011 E 11779165 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014 EP 2635637**

54 Título: **Composición de poliamida 12 con contenido en nanotubos de carbono**

30 Prioridad:

05.11.2010 DE 102010043473

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

23.12.2014

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**HERMASCH, SYLVIA ANITA;
WURSCHE, ROLAND;
HÄGER, HARALD;
PÖTSCHKE, PETRA;
KRAUSE, BEATE y
SOCHER, ROBERT**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 525 442 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de poliamida 12 con contenido en nanotubos de carbono

- 5 Objeto de la invención son composiciones a base de poliamida 12 (PA12) las cuales, en calidad de sustrato de carbono eléctricamente conductor, contienen CNTs (siglas inglesas de Nanotubos de Carbono), así como sales con un catión no metálico o una mezcla sinérgica a base de estas sales junto con sales de metales, siendo esencial la combinación con agentes dispersantes especiales.
- 10 Los materiales sintéticos son, normalmente y con unas pocas excepciones muy especiales, aislantes eléctricos sobre los que en la producción, tratamiento y uso de láminas o piezas moldeadas producidas a partir de ellos, se pueden acumular elevadas cargas en la superficie.
- 15 Estas cargas estáticas conducen a efectos indeseados y a serias situaciones de peligro que alcanzan desde la atracción de polvo, la adherencia de impurezas higiénicamente preocupantes, destrucción de piezas componentes electrónicas por saltos de chispas, descargas eléctricas fisiológicamente desagradables, inflamación de líquidos combustibles en recipientes o tubos en los que estos se agitan, vierten o son transportados hasta explosiones de polvo, por ejemplo durante el trasiego de grandes recipientes cargados con polvos o harinas o en la explotación de minerales o carbón.
- 20 Por lo tanto, desde el empleo de estos materiales sintéticos existe la necesidad de impedir cargas estáticas o bien de minimizarlas a una magnitud a la que éstas ya no puedan ser peligrosas.
- 25 Un método generalmente aplicado para posibilitar la desviación de cargas y minimizar la carga estática es el empleo de agentes antiestáticos, es decir, compuestos tensioactivos no iónicos o iónicos y, en particular, sales de amonio y de metales alcalinos.
- Hoy en día se emplean esencialmente antiestáticos externos e internos.
- 30 Los antiestáticos externos se aplican sobre la superficie de los materiales sintéticos en forma de disoluciones acuosas o alcohólicas mediante pulverización, aplicación con brocha o inmersión, y subsiguiente secado al aire. La película antiestática remanente es eficaz en casi todos los materiales sintéticos, pero tiene el inconveniente de que es eliminada de nuevo muy fácilmente y sin querer mediante frotamiento o líquidos. En virtud del carente efecto de depósito de las moléculas antiestáticas que migran desde el interior de la masa polimérica (tal como están presentes en los antiestáticos internos), los antiestáticos externos no presentan efecto a largo plazo alguno.
- 35 Por lo tanto, se utilizan preferiblemente antiestáticos internos que son agregados a la masa polimérica en la medida de lo posible en forma pura, de lo contrario en forma de las denominadas "tandas patrón", es decir, formulaciones concentradas, antes o durante el tratamiento y en dicha masa se distribuyen homogéneamente durante el proceso de inyección o extrusión.
- 40 El documento EP 2 038 337 se refiere a composiciones poliméricas a base de polímeros y líquidos iónicos y sales de metales que, junto con glicoles como disolventes y solubilizantes, pueden determinar propiedades antiestáticas de las composiciones poliméricas. Aquí no se utilizan sustratos de carbono.
- 45 También el documento EP 1 519 988 describe composiciones poliméricas a base de polímeros junto con líquidos iónicos y su efecto antiestático. Aquí, no se utilizan sustratos de carbono ni tampoco sales de metales.
- 50 Lo desventajoso en ambas publicaciones es que en el polímero sólo pueden incorporarse pequeñas porciones de antiestático cuando no se deba influir desventajosamente sobre las propiedades mecánicas de los polímeros.
- 55 Termoplásticos típicos tienen resistencias de la superficie específicas en el intervalo de 10^{16} hasta 10^{14} ohmios y, por lo tanto, pueden desarrollar tensiones de hasta 15.000 voltios. Antiestáticos eficaces pueden reducir las resistencias de la superficie específicas de los materiales sintéticos hasta 10^{10} a 10^9 ohmios. Por el contrario, debe alcanzarse un nivel claramente superior para la desviación de cargas eléctricas cuando deban emplearse materiales sintéticos en piezas componentes electrónicas de grandes aparatos tales como, p. ej., en el sector de fabricación de transformadores o gabinetes de distribución, o en una pluralidad de aplicaciones en la construcción de automóviles y aeronaves. En este caso, deben emplearse masas de moldeo eléctricamente conductoras que

deben presentar una resistencia de la superficie específica menor que 10^9 ohmios. Además de ello, es decisivo que en aplicaciones de materiales sintéticos de este tipo no sólo la resistencia de la superficie, sino también la resistencia al paso por parte de piezas de material sintético con un espesor de hasta varios milímetros deben encontrarse en un intervalo justamente de ese tipo, y que en el caso de piezas que se fabrican mediante colada por inyección, se constituyen a menudo efectos de anisotropía que son en general difíciles de impedir.

Para el acabado de piezas moldeadas de material sintético conductoras, existe, por lo tanto, sólo la posibilidad de utilizar materiales sintéticos ya conductores tales como polianilinas y similares, o de hacer conductores a los materiales sintéticos previamente mencionados y a caracterizar como aisladores eléctricos mediante el uso, por ejemplo, de negros de carbono, en particular negros de carbono conductores, fibras de carbono, grafito, grafeno y/o CNTs.

Los negros de carbono conductores son en este caso estructuras fractales que están en condiciones, mediante el contacto mutuo, de continuar conduciendo la carga eléctrica en el polímero y garantizar también una baja resistencia de paso. Para ello son necesarios, por lo general, elevados grados de carga entre 15 y 25% en peso, los cuales no sólo afectan negativamente a las propiedades técnicas del polímero, particularmente en relación con las características mecánicas tales como la resiliencia o resistencia a la tracción, sino también determinan una calidad insuficiente de la superficie para piezas componentes en la zona visible que es censurada por la industria.

Como negros de carbono conductores se designan negros de carbono industriales especiales que, entre otros, se producen mediante el procedimiento del negro de carbono del horno o mediante disociación térmica por medio del procedimiento del negro de carbono y acetileno. Su índice DBP (ftalato de dibutilo) se encuentra en este caso por encima de 110 ml por cada 100 g de negro de carbono con una superficie específica extremadamente elevada. Productos comerciales típicos son, p. ej., Akzo Ketjenblack EC o también Evonik Printex XE2 o Printex L6.

En comparación con ello, los nanotubos de carbono (CNTs) se pueden emplear ciertamente en concentraciones claramente menores, pero su dispersión depende extremadamente del proceso. Por ejemplo, es decisivo para la posterior eficacia la forma en que los CNTs son incorporados en la zona de la entrada/de la alimentación en el husillo de extrusión y qué configuración del husillo se elija en un proceso de extrusión. Estos son sólo algunos parámetros relevantes del proceso que se oponen a un aprovechamiento sencillo arbitrario. Además, los costes de los CNTs se encuentran considerablemente por encima del precio de negros de carbono conductores, de manera que resulta claro inmediatamente que en este caso existe una demanda de optimización adicional en la reducción de la concentración de CNT. En algunos materiales sintéticos la dispersión de estos productos es además de ello particularmente difícil, dado que a ella se oponen la viscosidad en masa fundida y la polaridad de algunos termoplásticos.

Los nanotubos de carbono son junto al grafito, diamante, carbono amorfo y fullerenos, una modificación adicional del elemento carbono. Los átomos de carbono están dispuestos en este caso en hexágonos. La estructura corresponde a una capa de grafito monoatómica o multiatómica enrollada, de modo que se forma un cilindro hueco con diámetros de típicamente unos pocos nanómetros y una longitud de hasta algunos milímetros. Se distingue básicamente entre nanotubos de carbono de múltiples paredes y de una sola pared, abreviados en la bibliografía la mayoría de las veces también como MWNTs y SWNTs (del inglés: multi walled nanotubes y single walled nanotubes). Los nanotubos de carbono muestran, en virtud de las fuerzas de Van der Waals, una fuerte tendencia a reunirse para formar haces, por lo que el desenmarañamiento/dispersión sin un fuerte acortamiento por intensas fuerzas de cizalla es esencial en el proceso de extrusión. Productos comerciales típicos se pueden adquirir de diferentes fabricantes, de los que aquí se deben mencionar de modo representativo las razones sociales Bayer, Nanocyl y Arkema con sus calidades Baytubes[®] C 150P, Baytubes[®] C 150HP, Baytubes[®] C 70P, Nanocyl[™] NC 7000 y Electrovac Graphistrength C100. Otros fabricantes ofrecen CNTs en forma de tandas patrón, por ejemplo Hyperion y C-Polymers.

Sales de metales son antiestáticos conocidos y eficaces. Sin embargo, tienen el inconveniente de que, para la distribución homogénea en materiales sintéticos, deben ser disueltos antes de la aplicación. Disolventes habituales son alcoholes, éteres, ésteres, poliéteres, éteres cíclicos, ésteres cíclicos, amidas, amidas cíclicas, compuestos aromáticos o, en general, disolventes orgánicos.

La solubilidad de las sales de metales es, sin embargo, muy baja en parte, de modo que para concentraciones de partida suficientemente eficaces deben utilizarse grandes cantidades de disolvente.

Cantidades de disolvente de este tipo como aditivos en las composiciones de polímeros no son posibles de elaborar ni en grandes ni en pequeñas cantidades de una forma técnicamente segura en procesos de extrusión durante la fundición de los termoplásticos y la incorporación de los productos basados en carbono conductores, ni tampoco serían aceptables en relación con las propiedades plastificantes resultantes para los parámetros mecánicos de las composiciones de materiales sintéticos, dado que ciertamente es tolerable una desviación de características mecánicas, pero ésta no puede encontrarse, por lo general, más de 10% por debajo del valor de partida del polímero cargado sin utilizar los aditivos – en este caso, por ejemplo, la sal de metal junto con el disolvente necesario para ello - .

5 En la medida en que se empleen formulaciones antiestáticas de este tipo en materiales sintéticos, éstas tienen el inconveniente de que afectan negativamente a las propiedades ópticas y, ante todo, físicas del producto final.

10 Para muchas aplicaciones, la primera elección son masas de moldeo a base de PA12 frente a masas de moldeo a base de poliamidas tales como PA6 o PA66 debido a la menor absorción de humedad, la buena resistencia frente a medios polares como también no polares, así como las buenas propiedades mecánicas.

15 Masas de moldeo de este tipo deben ajustarse a menudo de forma eléctricamente disipativa o eléctricamente conductora, estando actualmente en primer plano las siguientes aplicaciones:

- 20 - impedimento de carga estática, p. ej. en envases, en sistemas dosificadores para aerosoles, polvos o líquidos, en conductos para combustibles y, p. ej., en piezas componentes electrónicas tales como soportes de chips en donde se debe impedir por motivos de seguridad una carga electrostática,
- 25 - blindaje electromagnético de aparatos eléctricos y grupos constructivos electrónicos, p. ej. en la técnica de vehículos automóviles, EDV, de noticias y comunicación, así como
- 30 - aprovechamiento de la conductividad eléctrica, p. ej. control del potencial en el cable, elementos de conexión dependientes de la corriente, elementos calefactores o para el pintado electrostático de piezas de material sintético. El pintado electrostático se ha impuesto en los últimos años en muchos sectores, en particular en la industria automovilística. Premisa base del pintado electrostático es la posibilidad de poder aplicar cargas eléctricas sobre las piezas moldeadas a pintar. Esto es fácil en el caso de metales, pero normalmente en termoplásticos habituales, debido a su escasa conductividad, no es posible en una medida suficiente.

35 En el caso de la mezcladura de polímeros con cargas conductoras aparecen sin embargo, a menudo, aglomerados de cargas no totalmente dispersadas que pueden limitar la calidad del producto de la composición. Por ejemplo, aglomerados de este tipo pueden conducir a defectos en la superficie que no son tolerables para la aplicación. Además, en el caso de una concentración dada de carga conductora no se alcanza con mucho la conductividad máxima alcanzable.

40 La evaluación de la calidad de dispersión puede tener lugar, por ejemplo, a través de ensayos de microscopía óptica en cortes finos, determinándose las porciones de superficie de los aglomerados.

45 Ante estos antecedentes, existía la misión de mejorar la dispersión de nanotubos de carbón en PA12. En un aspecto de la misión, debía mejorarse de esta manera la calidad de la superficie de la masa de moldeo. En otro aspecto de la misión, debía mejorarse la conductividad eléctrica en el caso de un contenido dado de nanotubos de carbono o bien, para conseguir una conductividad deseada, debía ser necesario un contenido menor en cargas.

50 Este problema se resolvió añadiendo determinados aditivos con el fin de conseguir una mejora de la dispersión.

Por consiguiente, objeto de la invención es una composición de poliamida que contiene los siguientes componentes:

- 55 a) al menos 40 partes en peso, preferiblemente al menos 50 partes en peso y de manera particularmente preferida al menos 60 partes en peso de PA12,
- b) 0,1 a 15 partes en peso, preferiblemente 0,5 a 10 partes en peso, de manera particularmente preferida 1 a 5 partes en peso y de manera particularmente preferida 1 a 3,5 partes en peso de al menos una sal con

un catión no metálico,

c) 0,1 a 25 partes en peso, preferiblemente 1 a 15 partes en peso, de manera particularmente preferida 1,5 a 10 partes en peso y de manera particularmente preferida 2 a 8 partes en peso de al menos un agente dispersante a base de ésteres o amidas, así como

d) nanotubos de carbono en una cantidad que en la composición polimérica proporciona una resistencia de la superficie específica conforme a IEC 60167 de 10^{-1} a 10^{10} Ω , preferiblemente de 10^0 Ω a 10^8 Ω , de manera particularmente preferida de 10^1 Ω a 10^6 Ω .

La composición de poliamida puede contener opcionalmente, además de ello,

e) 0 a 5 partes en peso, preferiblemente 0,1 a 4 partes en peso y de manera particularmente preferida 0,5 a 3 partes en peso de al menos una sal de metal, así como

f) coadyuvantes y aditivos habituales,

en donde la suma de las partes en peso de los componentes a) a f) es 100.

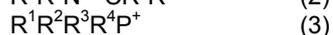
En una forma de realización posible, la composición de poliamida contiene 1 a 10 partes en peso, preferiblemente 2 a 8 partes en peso y de manera particularmente preferida 2,5 a 6 partes en peso de nanotubos de carbono.

En otra forma de realización posible, la composición de poliamida posee, además de ello, una resistencia de paso específica conforme a IEC 60093 de como máximo 10^9 Ωm , preferiblemente de 10^{-3} Ωm hasta 10^7 Ωm y de manera particularmente preferida de 10^{-1} Ωm hasta 10^5 Ωm .

PA12 se puede preparar, de manera conocida, a partir de laurilactama o ácido ω -aminododecanoico. También son adecuadas copoliamidas que contienen otros componentes que se derivan de diamina y ácido dicarboxílico, otro ácido ω -aminocarboxílico y/u otra lactama en menor proporción, por ejemplo como máximo 40% en moles, 30% en moles o 20% en moles. Además de ello, también son adecuadas poliéteramidas así como poliésteramidas basadas en PA12. Poliéteramidas están constituidas por bloques de poliamida y bloques de poliéterdiamina regulados en ácidos dicarboxílicos, las poliésteramidas lo están de manera correspondiente por bloques de poliamida y bloques de poliéterdiol regulados en ácidos dicarboxílicos. Por norma general, las unidades poliéter contienen 2 a 4 átomos de C por cada oxígeno del éter. Poliéteramidas y poliésteramidas son conocidas por el experto en la materia y son usuales en el comercio en una pluralidad de tipos.

Las sales utilizadas de acuerdo con la invención como componente b) con un catión no metálico se componen, preferiblemente, de al menos un compuesto nitrogenado y/o de fósforo cuaternario y al menos un anión, eligiéndose de manera particularmente preferida el catión del grupo de los cationes amonio, fosfonio, piridinio, imidazolinio y/o imidazolinio sustituidos, y de manera particularmente preferida del grupo de los cationes de amonio cuaternario, 1,3-dialquilimidazolio, 1,2,3-trialquilimidazolio, 1,3-dialquilimidazolinio y/o 1,2,3-trialquilimidazolinio acíclicos, compensándose en conjunto en cada caso las diferentes cargas de los cationes y aniones.

De manera particularmente preferida, el catión no metálico se elige de al menos un catión de las fórmulas generales:



en las que

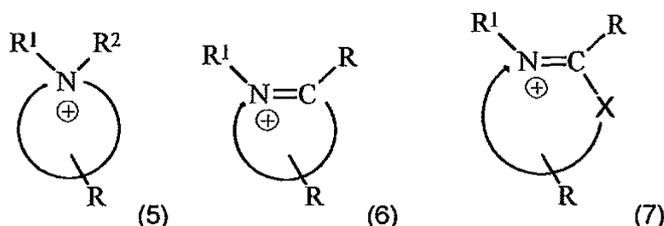
R^1, R^2, R^3, R^4 , pueden ser iguales o diferentes y pueden significar lo siguiente:

hidrógeno, un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de carbono alifático, lineal o ramificado o con contenido en dobles enlaces, o un radical hidrocarbonado con 5 a 40 átomos de carbono cicloalifático, saturado o insaturado, un radical hidrocarbonado con 6 a 40 átomos de carbono aromático, un radical alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono, un radical hidrocarbonado con 2 a 30 átomos de carbono

- 5 alifático, interrumpido con un radical con contenido en uno o varios heteroátomos tal como oxígeno, -NH-, -NR'-, lineal o ramificado y eventualmente insaturado, un radical hidrocarbonado con 2 a 30 átomos de carbono alifático, interrumpido con una o varias funcionalidades elegidas del grupo -O-C(O)-, -(O)C-O-, -NH-C(O)-, -(O)C-NH-, -(CH₃)N-C(O)-, -(O)C-N(CH₃)-, -S(O₂)-O-, -O-S(O₂)-, -S(O₂)-NH-, -NH-S(O₂)-, -S(O₂)-N(CH₃)-, -N(CH₃)-S(O₂)-, lineal o ramificado o que contiene también dobles enlaces, un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de carbono alifático o cicloalifático funcionalizado en posición terminal con -OH, OR', -NH₂, -N(H)R', -N(R')₂, lineal o ramificado, o que contiene también dobles enlaces, o un poliéter constituido en bloques o estadísticamente conforme a -(R⁵-O)_n-R⁶, en donde,
- 10 R' es igual a un radical alquilo C₁-C₃₀ saturado o insaturado, en particular CH₃,
 R⁵ es un radical hidrocarbonado que contiene 2 a 4 átomos de carbono, lineal o ramificado,
 n es 1 a 100, preferiblemente 2 a 60 y
 R⁶ significa hidrógeno, un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de carbono alifático, lineal o ramificado o que contiene dobles enlaces, o un radical hidrocarbonado con 5 a 40 átomos de carbono cicloalifático, saturado o que contiene dobles enlaces, un radical hidrocarbonado con 6 a 40 átomos de carbono aromático o un radical alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono o un radical -C(O)-R⁷, con
- 15 R⁷ igual a un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de carbono alifático, lineal o ramificado o que contiene también dobles enlaces, o es igual a un radical hidrocarbonado con 5 a 40 átomos de carbono cicloalifático que contiene dobles enlaces o es igual a un radical hidrocarbonado con 6 a 40 átomos de carbono aromático o es igual a un radical alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono.
- 20

Como cationes entran en consideración, además, iones que se derivan de compuestos cíclicos saturados o insaturados, así como de compuestos aromáticos con en cada caso al menos un átomo de nitrógeno de triple enlace en un anillo heterocíclico de 4 a 10, preferiblemente 5 a 6 miembros, el cual puede estar adicionalmente sustituido. Cationes de este tipo se pueden describir de forma simplificada, es decir, sin la indicación de la posición exacta ni del número de los dobles enlaces en la molécula por las siguientes fórmulas generales (5), (6) y (7), pudiendo contener los anillos heterocíclicos eventualmente también varios heteroátomos

25



30 y en donde los sustituyentes tienen el siguiente significado

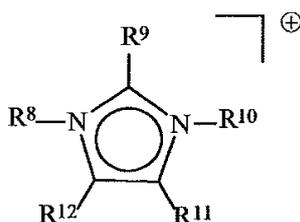
- R es hidrógeno, un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de carbono alifático, lineal o ramificado, que eventualmente contiene dobles enlaces, un radical hidrocarbonado con 5 a 40 átomos de carbono cicloalifático, que eventualmente contiene dobles enlaces, un radical hidrocarbonado con 6 a 40 átomos de carbono aromático o un radical alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono,
- 35 R¹ y R² poseen en este caso el significado ya antes mencionado,
 X es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un átomo de nitrógeno sustituido NR^{1a}, en donde
 R^{1a} es hidrógeno, un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de carbono alifático, lineal o ramificado, que eventualmente contiene dobles enlaces, un radical hidrocarbonado con 5 a 40 átomos de carbono cicloalifático, que eventualmente contiene dobles enlaces, un radical hidrocarbonado con 6 a 40 átomos de carbono aromático, un radical alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono, un radical hidrocarbonado con 2 a 30 átomos de carbono alifático, interrumpido con uno o varios heteroátomos (oxígeno, NH, NR', con R' igual a un radical alquilo C₁-C₃₀ que eventualmente contiene dobles enlaces, en particular CH₃), lineal o ramificado, que eventualmente contiene dobles enlaces, un radical hidrocarbonado con 2 a 30 átomos de carbono alifático, interrumpido con una o varias funcionalidades elegidas del grupo -O-C(O)-, -(O)C-O-, -NH-C(O)-, -(CH₃)N-C(O)-, -(O)C-N(CH₃)-, -S(O₂)-O-, -O-S(O₂)-, -S(O₂)-NH-, -NH-S(O₂)-, -S(O₂)-N(CH₃)-, -N(CH₃)-S(O₂)-, lineal o ramificado, que eventualmente contiene dobles enlaces, un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de carbono alifático o cicloalifático funcionalizado en posición terminal con OH, OR', NH₂, N(H)R', N(R')₂ (con R' igual a un radical alquilo C₁-C₃₀ que eventualmente contiene dobles enlaces), lineal o ramificado, que eventualmente contiene dobles enlaces, o un poliéter constituido en bloques o
- 40
- 45
- 50

estadísticamente conforme a $-(R^5-O)_n-R^6$.

Ejemplos de cationes cíclicos basados en los compuestos nitrogenados del tipo antes mencionado son aquellos en los que el nitrógeno es parte de un anillo que se elige de pirrolidina, dihidropirrol, pirrol, imidazolina, oxazol, oxazol, tiazolina, tiazol, isoxazol, isotiazol, indol, carbazol, piperidina, piridina, las picolinas y lutidinas isoméricas, quinolina e iso-quinolina. Los compuestos nitrogenados cíclicos de las fórmulas generales (5), (6) y (7) pueden estar no sustituidos ($R = H$), sustituidos una vez o también varias veces con el radical R, en donde en el caso de una sustitución múltiple mediante R, los distintos radicales R pueden ser diferentes.

Como cationes entran en consideración, además, iones que se derivan de compuestos acíclicos saturados, compuestos cíclicos saturados o insaturados, así como de compuestos aromáticos, en cada caso con más de un átomo de nitrógeno de triple enlace en un anillo heterocíclico de 4 a 10, preferiblemente de 5 a 6 miembros, y en el anillo contienen más de un átomo de nitrógeno. Estos compuestos pueden estar sustituidos tanto en los átomos de carbono como también en los átomos de nitrógeno. Además, pueden estar condensados con anillos de benceno eventualmente sustituidos y/o anillos de ciclohexano con formación de estructuras de varios núcleos. Ejemplos de compuestos de este tipo son pirazol, 3,5-dimetilpirazol, imidazol, bencimidazol, N-metilimidazol, dihidropirazol, pirazolidina, piridazina, pirimidina, pirazina, piridazina, pirimidina, 2,3-, 2,5- y 2,6-dimetilpirazina, cimolina, ftalazina, quinazolina, fenazina y piperazina. En particular se han acreditado como componente de las sales con cationes no metálicos cationes de la fórmula general (8) derivados de imidazol y de sus derivados de alquilo y fenilo.

Como cationes entran en consideración, además, iones que contienen dos átomos de nitrógeno y que se reproducen por la fórmula general (8),



(8)

en las que

$R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ son iguales o diferentes y significan hidrógeno, un radical hidrocarbonado con 1 a 30, preferiblemente 1 a 8, en particular 1 a 4 átomos de carbono alifático, lineal o ramificado, que eventualmente contiene dobles enlaces, un radical hidrocarbonado con 5 a 40 átomos de carbono cicloalifático, que eventualmente contiene dobles enlaces, un radical hidrocarbonado con 6 a 40 átomos de carbono aromático, un radical alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono, un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de carbono alifático, interrumpido con uno o varios heteroátomos (oxígeno, NH, NR' , con R' igual a un radical alquilo C_1-C_{30} que eventualmente contiene dobles enlaces), lineal o ramificado, que eventualmente contiene dobles enlaces, un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de carbono alifático, interrumpido con una o varias funcionalidades elegidas del grupo $-O-C(O)-$, $-(O)C-O-$, $-NH-C(O)-$, $-(O)C-NH-$, $-(CH_3)N-C(O)-$, $-(O)C-N(CH_3)-$, $-S(O_2)-O-$, $-O-S(O_2)-$, $-S(O_2)-NH-$, $-NH-S(O_2)-$, $-S(O_2)-N(CH_3)-$, $-N(CH_3)-S(O_2)-$, lineal o ramificado, que eventualmente contiene dobles enlaces, un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de carbono alifático o cicloalifático funcionalizado en posición terminal con OH, OR' , NH_2 , $N(H)R'$, $N(R')_2$, con R' igual a un radical alquilo C_1-C_{30} que eventualmente contiene dobles enlaces, lineal o ramificado, que eventualmente contiene dobles enlaces, o un poliéter constituido en bloques o estadísticamente conforme a $-(R^5-O)_n-R^6$,

en donde,

R^5 es un radical hidrocarbonado que contiene 2 a 4 átomos de carbono,

n es 1 a 100, y

R^6 significa hidrógeno, un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de carbono alifático, lineal o ramificado, que eventualmente contiene dobles enlaces, o un radical hidrocarbonado con 5 a 40 átomos de carbono cicloalifático, que eventualmente contiene dobles enlaces, un radical hidrocarbonado con 6 a 40 átomos de carbono aromático, un radical alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono o un radical $-C(O)-R^7$, con R^7 igual a un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de carbono alifático, lineal o ramificado, que

eventualmente contiene dobles enlaces, un radical hidrocarbonado con 5 a 40 átomos de carbono cicloalifático, que eventualmente contiene dobles enlaces, un radical hidrocarbonado con 6 a 40 átomos de carbono aromático o un radical alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono.

5 El tipo de los aniones en la sal de componente b) no es crítico. Son adecuados, por ejemplo, aniones elegidos del grupo de los haluros, carboxilatos, fosfatos, tiocianato, isotiocianato, dicianamida, sulfato, hidrógeno-sulfato, alquil- y aril-sulfatos, poliéter-sulfatos y -sulfonatos, perfluoroalquilsulfatos, alquil- y aril-sulfonatos, alquil- y aril-sulfonatos perfluorados, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, bis(perfluoroalquilsulfonyl)-amidas o -imidias, bis(trifluorometilsulfonyl)imida, alquil- y aril-tosilatos, perfluoroalquiltosilatos, nitrato, alquil- y aril-carboxilatos, perfluoroalquilcarboxilatos, perclorato, tetracloroaluminato, sacarinato, tetrafenilborato, tetraquis(pentafluorofenil)borato y/o poliéter-fosfatos. En este caso, también se pueden emplear mezclas de diferentes sales.

15 De acuerdo con la invención se prefieren aquellas sales con un catión no metálico o bien sus mezclas que representan una combinación de un catión de 1,3-dialquilimidazolio, 1,2,3-trialquilimidazolio, 1,3-dialquilimidazolinio y/o 1,2,3-trialquilimidazolinio con un anión elegido del grupo de los haluros, bis(trifluorometilsulfonyl)imida, perfluoroalquiltosilatos, alquil-sulfatos y -sulfonatos, alquil-sulfonatos y -sulfatos perfluorados, perfluoroalquilcarboxilatos, perclorato, diacianamida, tiocianato, isotiocianato, tetrafenilborato, tetraquis(pentafluorofenil)borato, tetrafluoroborato y/o hexafluorofosfato. Además de ello, también se pueden emplear sales de amonio cuaternario acíclicas sencillas, adquiribles en el comercio tales como, p. ej., bis(polietoxietanol)-seboalquilamoniometilsulfato de etilo, bis(pentaetoxietanol)cocoamoniometilsulfato de metilo, tiocianato de 1-butil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio, metilsulfato de 1,3-dimetilimidazolio, metilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio, etanosulfonato de bis(2-hidroxietil)-dimetilamonio o también Rezol Heqams (productos de Evonik Goldschmidt GmbH).

25 El agente dispersante del componente c) puede elegirse, por ejemplo, de las siguientes clases de sustancias:

30 c1) ésteres del ácido poliacrílico, que se pueden preparar mediante transesterificación de un éster alquílico del ácido poliacrílico obtenible mediante polimerización, cuyos radicales alquilo presentan 1 a 3 átomos de carbono y que posee preferiblemente una masa molar de 1.000 - 10.000 g/mol y de manera particularmente preferida de 2.000 - 5.000 g/mol, con

35 a) alcoholes alifáticos saturados con 4 a 50 y preferiblemente 8 a 30 átomos de carbono y/o
b) alcoholes alifáticos insaturados con 4 a 50 y preferiblemente 8 a 30 átomos de carbono,

en donde la relación molar de los componentes alcohol a) y b) asciende a 1 : 0 hasta 0 : 1, preferiblemente a 0,75 : 0,25 hasta 0,25 : 0,75 y de manera particularmente preferida a 0,6 : 0,4 hasta 0,4 : 0,6, y los componentes a) y b) se utilizan en cantidades tales que se transesterifica el 30 a 100% y preferiblemente el 70 a 100% de los grupos éster.

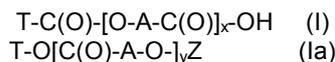
40 En una forma de realización preferida, al menos el 25% de los grupos éster son de cadena corta con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alcohol y al menos el 25%, de manera particularmente preferida al menos el 30%, y de manera especialmente preferida al menos el 40% de los grupos éster son de cadena larga con 10 a 50 átomos de carbono y preferiblemente 14 a 50 átomos de carbono en la porción alcohol. En este caso, se prefieren radicales oleilo y radicales estearilo.

Junto a los alcoholes mencionados pueden emplearse conjuntamente en la transesterificación, en caso de que se desee, también otros alcoholes, por ejemplo polioxialquilenmonooles y/o dialquilaminoalcanoles tal como se describen en el documento EP 0 751 171 A2.

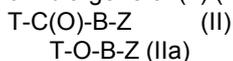
50 Productos adecuados se pueden adquirir en el comercio, por ejemplo, bajo las denominaciones TEGOMER® DA 100N y TEGOMER® DA 102 (Evonik Goldschmidt GmbH).

55 c2) Productos de condensación de poliéster-poliamina, que se pueden obtener mediante la reacción parcial o completa de

A) uno o varios polímeros amino-funcionales que contienen al menos cuatro grupos amino, con
B) uno o varios poliésteres de las fórmulas generales (I)/(Ia)



C) y
uno o varios poliéteres de la fórmula general (II)/(IIa)



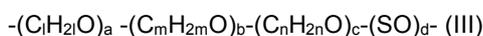
en donde

T es un radical hidrógeno y/o un radical arilo, arilalquilo, alquilo o alqueno con 1 a 24 átomos de carbono, lineal o ramificado, eventualmente sustituido,

A es al menos un radical bivalente, elegido del grupo de los hidrocarburos lineales, ramificados, cíclicos y aromáticos,

Z es al menos un radical elegido del grupo de los ácidos sulfónicos, ácidos sulfúricos, ácidos fosfónicos, ácidos fosfóricos, ácidos carboxílicos, isocianatos, epóxidos, en particular del ácido fosfórico y del ácido (met)-acrílico,

B es un radical de la fórmula general (III)



SO = -CH₂-CH(Ph)-O-, con Ph = radical fenilo,

a, b, c independientemente uno de otro, son valores de 0 a 100, con la condición de que la suma de a + b + c ≥ 0, preferiblemente 5 a 35, en particular 10 a 20, con la condición de que la suma de a + b + c + d > 0,

d ≥ 0, preferiblemente 1 a 5,

l, m, n independientemente uno de otro, es ≥ 2, preferiblemente 2 a 4,

x, y independientemente uno de otro, son ≥ 2.

Los productos de reacción pueden presentarse en forma de las amidas y/o de las correspondientes sales. Si parte de la molécula "Z" presenta un enlace múltiple, como puede ser el caso, por ejemplo, en los poliéteres y los poliésteres iniciados en el alcohol, en los que el grupo OH en posición terminal fue esterificado con un ácido insaturado tal como ácido (met)acrílico, el enlace tiene lugar a través de una adición de Michael de la función NH al doble enlace.

Ejemplos de polímeros amino-funcionales son poliaminoácidos amino-funcionales tales como polilisina de Aldrich Chemical Co.; siliconas amino-funcionales que se pueden adquirir bajo el nombre comercial Tegomer[®] ASi 2122 de Evonik Degussa GmbH; poliamidoaminas que se pueden adquirir bajo el nombre comercial Polypox[®], dendrímeros Aradur[®] o "Starburst[®]" de Aldrich Chemical Co.; polialilaminas y poli(N-alquil)alilaminas que se pueden adquirir bajo los nombres comerciales PAA de Nitto Boseki; polivinilaminas que se pueden adquirir bajo el nombre comercial Lupamin[®] de BASF AG; polialquileniminas tales como, por ejemplo, polietileniminas que se pueden adquirir bajo los nombres comerciales Epomin[®] (Nippon Shokubai Co., Ltd), Lupasol[®] (BASF, AG); polipropileniminas que se pueden adquirir bajo el nombre comercial Astramol[®] de DSM AG. Otros ejemplos de polímeros amino-funcionales los representan los sistemas arriba mencionados mediante reticulación con grupos reactivos con aminas. Esta reacción de reticulación tiene lugar, por ejemplo, a través de isocianatos polifuncionales, ácidos carboxílicos, (met)acrilatos y epóxidos. Otros ejemplos son polímeros de poli(met)acrilato, que contienen dimetilaminopropil(met)-acrilamida (Evonik Degussa GmbH) o dimetilaminoetil(met)acrilato (Evonik Degussa GmbH) como monómeros.

Es conocido por el experto en la materia que también son posibles otros polímeros amino-funcionales; estos se pueden asimismo emplear.

Típicamente se utilizan polímeros amino-funcionales con un peso molecular de 400 g/mol a 600.000 g/mol.

Ejemplos para el radical T son radicales alquilo con 1 a 24 átomos de carbono tal como el radical metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo, butilo terciario, hexilo, iso-hexilo, octilo, nonilo, iso-nonilo, decilo, dodecilo, hexadecilo y octadecilo. Ejemplos de radicales arilo o arilalquilo con hasta 24 átomos de carbono, eventualmente sustituidos, son el radical fenilo, bencilo, toluilo o fenetilo.

Los grupos poliéster $[-O-A-C(O)]_x-$ y $[-C(O)-A-O-]_y$ contienen por término medio más de dos grupos éster y presentan un peso molecular medio M_n de 100 a 5.000 g/mol. Particularmente preferido es un valor de M_n = 200 a 2.000 g/mol.

5 Una forma de realización particularmente preferida de la presente invención se caracteriza por que el grupo poliéster se obtiene mediante procedimientos en sí conocidos mediante polimerización con apertura del anillo con una molécula iniciadora tal como T-CH₂-OH o T-COOH y una o varias lactonas tales como, por ejemplo, β-propiolactona, β-butirolactona, γ-butirolactona, 3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-diona, δ-valerolactona, γ-valerolactona, ε-caprolactona, γ-caprolactona, 4-metilcaprolactona, 2-metilcaprolactona, lactona del ácido 5-hidroxidodecanoico, lactona del ácido 12-hidroxidodecanoico, ácido 12-hidroxi-9-octadecénico, ácido 12-hidroxi-octadecanoico.

10 Moléculas iniciadoras tales como T-COOH – así como los alcoholes grasos de T-CH₂-OH- que se pueden preparar a partir de las mismas – son los ácidos grasos monobásicos conocidos en este sector y habituales, a base de grasas y aceites vegetales o animales naturales con 6 a 24 átomos de carbono, en particular con 12 a 18 átomos de carbono tales como ácido caproico, ácido caprílico, ácido caprílico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido isoesteárico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido petroselinico, ácido elaidínico, ácido araquínico, ácido behénico, ácido erucaico, ácido gadoleico, ácido graso de aceite de colza, ácido graso de aceite de soja, ácido graso de aceite de girasol, ácido graso de taloil, los cuales se pueden emplear solos o en mezcla en forma de sus glicéridos, ésteres metílico o etílico o como ácidos libres, así como las mezclas técnicas que resultan en la disociación por presión. En principio son adecuados todos los ácidos grasos con una distribución similar de la cadena.

20 El contenido de estos ácidos grasos o bien ésteres de ácidos grasos de porciones insaturadas se ajusta a un índice de yodo deseado – en la medida en que sea necesario – mediante los procedimientos de hidrogenación catalítica conocidos, o se consigue mediante mezcla de componentes grasos totalmente hidrogenados o no hidrogenados. El índice de yodo, como índice de medida para el grado de saturación medio de un ácido graso, es la cantidad de yodo que es absorbida por 100 g del compuesto para la saturación de los dobles enlaces.

25 Tanto los ácidos grasos como también los alcoholes resultantes pueden modificarse mediante reacción por adición de óxidos de alqueno, en particular óxido de etileno y/u óxido de estireno.

35 Ejemplos de los componentes poliéter de C son óxidos de alqueno tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, óxido de dodeceno, óxido de tetradeceno, 2,3-dimetiloxirano, óxido de ciclopenteno, 1,2-epoxipentano, 2-isopropiloxirano, éster glicidilmetílico, éster glicidilisopropílico, epiclorhidrina, 3-metoxi-2,2-dimetiloxirano, 8-oxabicyclo[5.1.0]octano, 2-pentiloxirano, 2-metil-3-feniloxirano, 2,3-epoxipropilbenceno, 2-(4-fluorofenil)oxirano, tetrahydrofurano, así como sus pares de enantiómeros puros o mezclas de enantiómeros.

40 El grupo Z puede estar constituido por productos de adición de los anhídridos de ácido carboxílico tales como, p. ej., anhídrido del ácido succínico, anhídrido del ácido maleico o anhídrido del ácido ftálico.

45 La relación ponderal de poliéster a poliéter en la resina dispersante oscila entre 50 : 1 y 1 : 9, preferiblemente entre 40 : 1 y 1 : 5 y, de manera particularmente preferida entre 30 : 1 y 1 : 1.

50 Un producto de condensación de poliéster-poliamina adecuado se puede adquirir en el comercio, por ejemplo bajo la denominación TEGOMER[®] DA 626 (Evonik Goldschmidt GmbH).

55 Nanotubos de carbono preferidos tienen típicamente la forma de tubos que se forman a partir de capas de grafito. Las capas de grafito están dispuestas alrededor del eje del cilindro de una forma concéntrica. Los nanotubos de carbono se denominan también nanofibrillas de carbono. Tienen una relación de longitud a diámetro de al menos 5, preferiblemente de al menos 100, de manera particularmente preferida de al menos 1.000. El diámetro de las nanofibrillas se encuentra típicamente en el intervalo de 0,003 a 0,5 μm, preferiblemente en el intervalo de 0,005 a 0,08 μm, de manera particularmente preferida en el intervalo de 0,006 a 0,05 μm. La longitud de las nanofibrillas de carbono asciende típicamente a 0,5 hasta 1.000 μm, preferiblemente a 0,8 hasta 100 μm, de manera particularmente preferida a 1 hasta 10 μm. Las nanofibrillas de carbono poseen un núcleo en forma de cilindro

huevo. Este espacio hueco tiene típicamente un diámetro de 0,001 a 0,1 μm , preferiblemente un diámetro de 0,008 a 0,015 μm . En una forma de realización típica de los nanotubos de carbono, la pared de las fibrillas en torno al espacio hueco se compone, por ejemplo, de 8 capas de grafito. Las nanofibrillas de carbono pueden presentarse en este caso en forma de aglomerados de hasta 1.000 μm de diámetro a base de varias nanofibrillas. Los aglomerados pueden poseer la forma de nidos de pájaros, de hilo peinado o de estructuras de red abiertas. La síntesis de los nanotubos de carbono tiene lugar, por ejemplo, en un reactor que contiene un gas con contenido en carbono y un catalizador de metal tal como se describe, p. ej., en el documento US-A 5 643 502.

Junto a nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNTs, multi-walled carbon nanotubes) pueden emplearse de acuerdo con la invención también nanotubos de carbono de una pared (SWCNTs, single-walled carbon nanotubes). Los SWCNTs tienen típicamente un diámetro en el intervalo de unos pocos nanómetros, pero alcanzan en relación con su sección transversal longitudes considerables, típicamente en el intervalo de varios micrómetros. La constitución estructural de los SWCNTs se deriva de capas de grafito monoatómicas (grafos) que se pueden representar enrolladas formando un cilindro sin costuras. Los SWCNTs pueden ser extraordinarios conductores eléctricos. Las densidades de corriente alcanzables son, con 10^9 A/cm^2 , aproximadamente 1000 veces más elevadas que en el caso de hilos metálicos de cobre o plata. La producción de SWCNTs se describe, por ejemplo, en el documento US 5 424 054.

Las sales de metales utilizadas conjuntamente de manera opcional como componente e) son compuestos sencillos o complejos que presentan como catión, cationes de metales alcalinotérreos o de metales alcalinos y/o zinc y como anión, por ejemplo, aquellos elegidos del grupo de bis(perfluoroalquilsulfonil)-amida o bien -imida tal como, p. ej., bis(trifluorometilsulfonil)imida, alquil- y aril-tosilatos, perfluoroalquiltosilatos, nitrato, sulfato, hidrógeno-sulfato, alquil- y aril-sulfatos, poliéter-sulfatos y -sulfonatos, perfluoroalquilsulfatos, alquil- y aril-sulfonatos, alquil- y aril-sulfonatos perfluorados, alquil- y aril-carboxilatos, perfluoroalquilcarboxilatos, perclorato, tetracloroaluminato, sacarinato y, preferiblemente, tiocianato, isotiocianato, dicianamida, tetrafenilborato, tetraquis(pentafluorofenil)borato, tetrafluoroborato hexafluorofosfato, fosfato y/o poliéterfosfatos, compensándose las cargas dentro de las combinaciones anión-catión y pudiéndose emplear también mezclas de diferentes sales. Como catión de metal alcalino de la sal de metal, se prefiere el catión de sodio, potasio, litio y cesio.

Mezclas preferidas son particularmente aquellas que contienen como sal de metal alcalino NaSCN o bien $\text{NaN}(\text{CN})_2$ y/o KPF_6 , y como sal con un catión no metálico, una sal de imidazolinio o bien imidazolio, preferiblemente metilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM ES).

Junto a los componentes a) a e), la composición de poliamida puede contener, además, pequeñas cantidades de coadyuvantes o aditivos que se requieren para el ajuste de determinadas propiedades. Ejemplos de ellos son cauchos modificadores de la tenacidad al impacto, otros polímeros tales como, p. ej., polifeniléneteres, ABS o poliolefinas, plastificantes, colorantes, pigmentos o bien cargas tales como dióxido de titanio, sulfuro de zinc, silicatos o carbonatos, ignífugos, coadyuvantes de tratamiento tales como ceras, estearato de zinc o estearato de calcio, coadyuvantes de desmoldeo, esferas de vidrio, fibras de vidrio, antioxidantes, absorbedores UV, estabilizadores HALS o agentes antigoteo.

En una posible forma de realización, la composición de poliamida contiene 1 a 25% en peso de plastificante, de manera particularmente preferida 2 a 20% en peso y de manera particularmente preferida 3 a 15% en peso.

Los plastificantes y su empleo en poliamidas son conocidos. Una perspectiva general sobre plastificantes que son adecuados para poliamidas puede tomarse de Gächter/Müller, Kunststoffadditive, editorial C. Hanser, 2ª edición, pág. 296.

Compuestos habituales, adecuados como plastificantes, son, p. ej., ésteres del ácido p-hidroxibenzoico con 2 a 20 átomos de C en el componente alcohol o amidas de ácidos arilsulfónicos con 2 a 12 átomos de C en el componente amina, preferiblemente amidas del ácido bencenosulfónico.

Como plastificantes entran en consideración, entre otros, éster etílico del ácido p-hidroxibenzoico, éster octílico del ácido p-hidroxibenzoico, éster i-hexadecílico del ácido p-hidroxibenzoico, n-octilamida del ácido toluensulfónico, n-butilamida del ácido bencenosulfónico o 2-etilhexilamida del ácido bencenosulfónico.

La composición de poliamida de acuerdo con la invención se prepara a partir de los componentes individuales, preferiblemente mediante mezclado en masa fundida en un grupo amasador.

Los componentes b) y c) pueden añadirse en cada caso, por sí solos o juntos como mezcla, directamente al granulado, a la masa fundida de polímero o a la masa fundida de todos los restantes componentes. Por ejemplo, pueden añadirse a través de una bomba eventualmente caldeada a través de conductos eventualmente caldeados, o a través de una dosificación de líquido en el 1^{er} tercio del tramo de extrusión. Sin embargo, también pueden añadirse por sí solos o juntos como mezcla en forma de una tanda patrón. Una tanda patrón de este tipo puede contener aproximadamente 20 a aproximadamente 70% en peso de estos componentes. El resto de la tanda patrón se compone habitualmente de poliamida tal como se emplea también como componente a), o de una poliamida que es compatible con la poliamida del componente a).

La composición de poliamida de acuerdo con la invención es preferiblemente una masa de moldeo de poliamida. Sin embargo, también puede ser un polvo que sirve, por ejemplo, para revestimientos de superficies o para procedimientos de constitución a modo de capa, por ejemplo en el prototipado rápido, por ejemplo mediante sinterización por láser, sinterización por máscara o absorción-sinterización selectiva (SAS).

A partir de la masa de moldeo de poliamida de acuerdo con la invención, piezas moldeadas pueden producirse y continuar elaborándose y moldearse según todos los métodos habituales del estado conocido de la técnica, por ejemplo mediante extrusión, co-extrusión, moldeo por soplado o colada por inyección. En este caso, por la expresión "pieza moldeada" se entienden también cuerpos planos tales como láminas o placas. Las piezas moldeadas obtenidas son asimismo objeto de la invención.

Sorprendentemente, se encontró que mediante la adición de los componentes b) y c) se mejora adicionalmente el efecto eléctricamente disipativo o bien la conductividad eléctrica que es determinada por el componente d). En este caso, se puede comprobar, con una presencia simultánea de b) y c), un efecto sinérgico. Si b) está también presente, entonces la cantidad necesaria de c) para alcanzar un nivel de conductividad determinado es sólo la mitad que cuando c) se presenta solo. Mediante la mejora del comportamiento de percolación se requiere en conjunto sólo una cantidad menor del componente d) comparativamente más caro.

Mediante la mejor dispersión así como mediante la posible reducción de la concentración del componente d), las piezas moldeadas producidas a partir de la masa de moldeo presentan una calidad mejorada de la superficie que se puede determinar mediante el microscopio o, mejor aún, mediante la medición del coeficiente de rozamiento o del grado de brillo.

Además de ello, en muchos casos, se mejora la tenacidad al impacto o bien la resiliencia de las piezas moldeadas producidas a partir de la masa de moldeo de acuerdo con la invención, comparada con una composición que no contiene los componentes b) y c). Esto mismo es también válido para la resistencia a la tracción.

Las piezas moldeadas a partir de la masa de moldeo de poliamida de acuerdo con la invención encuentran empleo adicional allí donde se exigen buenas propiedades conductoras en unión con buenas propiedades mecánicas, por ejemplo en los sectores de la industria del automóvil, aeronaval y electrónica, así como en la técnica de comunicaciones, técnica de seguridad y técnica de construcción ligera. Como aplicaciones a modo de ejemplo se pueden mencionar interruptores para aparatos para recintos a prueba de explosión, carcasa antiestática, filtros de combustibles así como enchufes.

En los siguientes ejemplos se emplearon los siguientes materiales:

BS 1189: una PA12 poco viscosa con un exceso de grupos extremos carboxilo; secada durante una noche a 80°C en el armario de secado en vacío; después almacenada en el desecador;

BS 1190: una PA12 poco viscosa con un exceso de grupos extremos amino; secada durante una noche a 80°C en el armario de secado en vacío; después almacenada en el desecador;

Baytubes C150P: nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWNT); secados durante una noche a 80°C en el armario de secado en vacío; después almacenados en el desecador (en lo que sigue designado también como CNT);

Tegomer P121: agente dispersante conforme a lo reivindicado;

Tego Antistat 200: sal conforme a lo reivindicado con un catión no metálico.

La PA12, el Tegomer P121 y el Tego Antistat 200 se mezclaron previamente en un dispositivo DACA-Microcompounder; a continuación, los MWNT se incorporaron por mezcladura a 210°C y 250 revoluciones por

minuto en el espacio de 5 minutos. Las cantidades de partida se indican en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición conforme a la invención

Ejemplo	BS1189 [g]	BS1190 [g]	CNT		TG [g]	AS [g]	Momento de giro [Nm]
			[g]	[% en peso]			
1	4,158		0,021	0,5	0,021	0,38	0' 2,80 5' 3,00
2	4,158		0,042	1	0,025	0,039	0' 2,95 5' 3,10
3	4,134		0,063	1,5	0,033	0,054	0' 2,60 5' 2,70
4	4,115		0,084	2	0,043	0,050	0' 2,85 5' 3,05
5	4,095		0,105	2,5	0,053	0,069	0' 2,85 5' 2,90
6	4,072		0,126	3	0,063	0,062	0' 2,85 5' 3,30
7		4,156	0,042	1	0,025	0,023	0' 2,35 5' 2,40
8		4,136	0,063	1,5	0,032	0,038	0' 2,30 5' 2,35
9		4,116	0,084	2	0,043	0,043	0' 2,40 5' 2,45
10		4,074	0,126	3	0,064	0,067	0' 2,50 5' 2,55
11		4,033	0,168	4	0,086	0,090	0' 2,55 5' 2,70

5

De la misma manera se prepararon mezclas comparativas que sólo consistían en PA12 y MWNT.

10 A partir de las mezclas de acuerdo con la invención, así como de las mezclas comparativas (secadas en cada caso a 80°C durante una noche en el armario de secado en vacío) se prensaron placas con un diámetro de 3 cm y un espesor de 0,5 mm (220°C; 1 min). Después del prensado, las placas se enfriaron inmediatamente en un aparato Minichiller hasta 0°C.

15 Las placas se limpiaron con etanol antes de la medición de la resistencia de paso eléctrica. Para muestras con una resistencia de paso específica de más de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ se empleó una célula de medición de placas Keithley 8009 con el electrómetro E6517A, mientras que para muestras menores que $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ se empleó una célula de medición en tiras con el electrómetro Keithley E6517A. Los resultados de la medición de las mezclas de acuerdo con la invención así como de las mezclas comparativas se representan en las Figuras 1 y 2. El Tegomer P121 está designado allí en la Tabla 1 como "TG" y Tego Antistat 200 como "AN".

20 La Fig. 1 muestra los resultados de las mezclas partiendo de BS1189. Mediante el uso de los componentes de acuerdo con lo reivindicado conforme a b) y c) pudo reducirse claramente el contenido en CNT para alcanzar el umbral de percolación eléctrico. Ya la composición de acuerdo con la invención con 1% en peso de Baytubes C150P muestra una clara caída de la resistencia, mientras que, por el contrario, sin el componente conforme a b) y c) a 2% en peso de Baytubes C150P apenas se manifiesta una modificación de la resistencia de partida (es decir, 25 partiendo de BS1189 puro). Una resistencia de paso específica (o bien sinónima de ella, resistencia en volumen) menor que $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ se encontró de acuerdo con la invención ya con 1,5% en peso de CNT. En el caso de las mezclas comparativas es necesario para ello 2,25% en peso de CNT.

30 La Fig. 2 muestra las correspondientes mezclas partiendo de BS1190. También aquí se reconoce una clara influencia sobre el umbral de percolación eléctrico. Resistencias de paso específicas menores que $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ se encontraron de acuerdo con la invención en menos de la mitad de la concentración de CNT original.

REIVINDICACIONES

1. Composición de poliamida que contiene los siguientes componentes:
- 5 a) al menos 40 partes en peso de PA12,
 b) 0,1 a 15 partes en peso de al menos una sal con un catión no metálico,
 c) 0,1 a 25 partes en peso de al menos un agente dispersante a base de ésteres o amidas, así como
 d) nanotubos de carbono en una cantidad que en la composición polimérica proporciona una resistencia de la superficie específica conforme a IEC 60167 de 10^{-1} a 10^{10} Ω ,
 e) 0 a 5 partes en peso de al menos una sal de metal, así como, opcionalmente,
 10 f) coadyuvantes y aditivos habituales,
 en donde la suma de las partes en peso de los componentes a) a f) es 100.
2. Composición de poliamida según la reivindicación 1, caracterizada por que contiene 1 a 10 partes en peso de nanotubos de carbono.
- 15 3. Composición de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que su resistencia de paso específica conforme a IEC 60093 es de como máximo 10^9 Ω m.
4. Composición de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el catión no metálico del componente b) es un compuesto de nitrógeno o de fósforo cuaternario.
- 20 5. Composición de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el agente dispersante del componente c) se elige de
 c1) ésteres del ácido poliacrílico, que se pueden preparar mediante transesterificación de un éster alquílico del ácido poliacrílico obtenible mediante polimerización, cuyos radicales alquilo presentan 1 a 3 átomos de carbono, con
- 25 a) alcoholes alifáticos saturados con 4 a 50 átomos de carbono y/o
 b) alcoholes alifáticos insaturados con 4 a 50 átomos de carbono,
 30 en donde a) y b) se utilizan en cantidades tales que se transesterifica el 30 a 100% de los grupos éster, y
- c2) productos de condensación de poliéster-poliamina, que se pueden obtener mediante la reacción parcial o completa de
- 35 A) uno o varios polímeros amino-funcionales que contienen al menos cuatro grupos amino, con
 B) uno o varios poliésteres de las fórmulas generales (I)/(Ia)
- $$T-C(O)-[O-A-C(O)]_x-OH \quad (I)$$
- $$T-O[C(O)-A-O]_y-Z \quad (Ia)$$
- 40 y
- C) uno o varios poliéteres de la fórmula general (II)/(IIa)
- $$T-C(O)-B-Z \quad (II)$$
- $$T-O-B-Z \quad (IIa)$$
- 45 en donde
- T es un radical hidrógeno y/o un radical arilo, arilalquilo, alquilo o alqueno con 1 a 24 átomos de carbono, lineal o ramificado, eventualmente sustituido,
- 50 A es al menos un radical bivalente, elegido del grupo de los hidrocarburos lineales, ramificados, cíclicos y aromáticos,
- Z es al menos un radical elegido del grupo de los ácidos sulfónicos, ácidos sulfúricos, ácidos fosfónicos, ácidos fosfóricos, ácidos carboxílicos, isocianatos, epóxidos, en particular del ácido fosfórico y del ácido (met)-acrílico,
- B es un radical de la fórmula general (III)
- 55 $-(C_1H_2O)_a-(C_mH_{2m}O)_b-(C_nH_{2n}O)_c-(SO)_d-$ (III)
- SO = $-CH_2-CH(Ph)-O-$, con Ph = radical fenilo,

ES 2 525 442 T3

- a, b, c independientemente uno de otro, son valores de 0 a 100,
con la condición de que la suma de $a + b + c \geq 0$, preferiblemente 5 a 35, en particular 10 a 20,
con la condición de que la suma de $a + b + c + d > 0$,
- 5 d es ≥ 0 , preferiblemente 1 a 5,
- l, m, n independientemente uno de otro, es ≥ 2 , preferiblemente 2 a 4,
- x, y independientemente uno de otro, son ≥ 2 .
6. Composición de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la sal de metal del componente e) es una sal de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de zinc.
- 10 7. Pieza moldeada, producida a partir de la composición de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes.

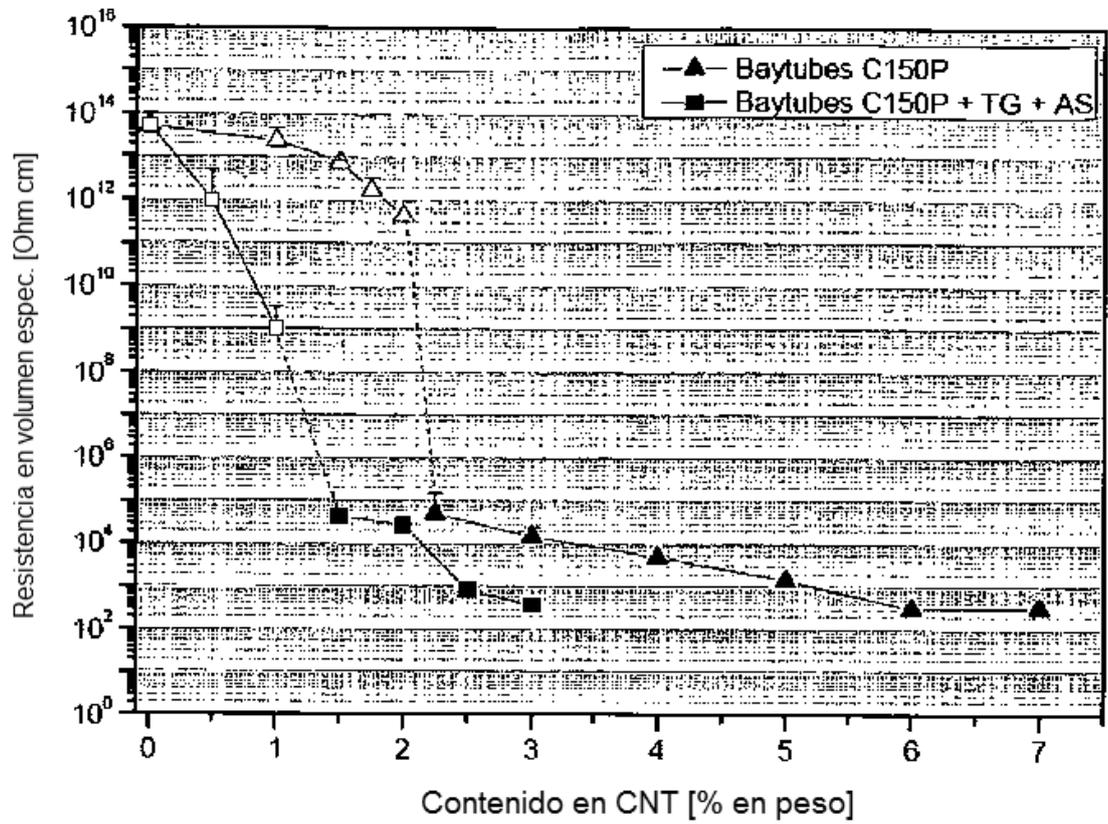


Fig. 1

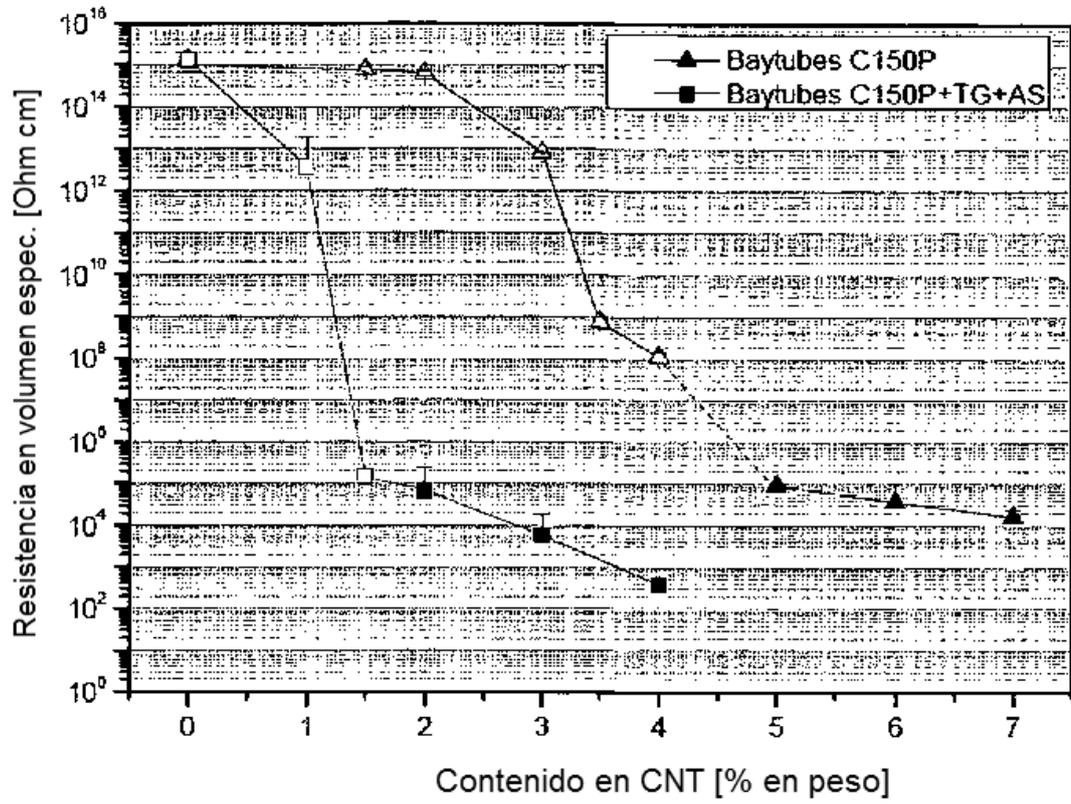


Fig. 2