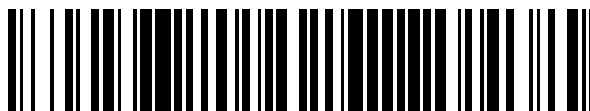


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 007**

51 Int. Cl.:

**C08L 77/00** (2006.01)

**C08L 67/03** (2006.01)

**C08L 77/02** (2006.01)

**C08L 67/00** (2006.01)

**C08K 3/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2012 E 12701333 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 2665778**

54 Título: **Masas moldeables termoplásticas**

30 Prioridad:

**18.01.2011 EP 11151220**

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

**29.07.2015**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHNEIDER, CECILE;  
YANG, XIN;  
KUJAT, CHRISTOF;  
WEBER, MARTIN;  
JAIN, SACHIN y  
PARK, HYE JIN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 542 007 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

## Masas moldeables termoplásticas

La invención se refiere a una masa moldeable termoplástica que contiene al menos un polímero de matriz termoplástico, al menos un polímero altamente ramificado o hiper-ramificado y cargas de carbono conductoras.

- 5 El uso de cargas de carbono en polímeros de matriz en combinación con polímeros altamente ramificados o hiper-ramificados se conoce en sí.

El documento WO2009/077492 da a conocer monomateriales compuestos de poliamida.

- 10 El documento WO 2009/115536 se refiere a nanomateriales compuestos de poliamida con polietileniminas hiper-ramificadas. Las masas moldeables termoplásticas descritas contienen al menos una poliamida termoplástica, al menos una polietilenimina hiper-ramificada, al menos un óxido amorfo y/o oxihidrato al menos de un metal o semimetal con un diámetro medio promediado en número de las partículas primarias de 0,5 nm a 20 nm, pudiendo contener las masas moldeables como cargas también nanotubos de carbono. Como pigmentos pueden usarse conjuntamente hollín y grafito.

- 15 Las polietileniminas hiper-ramificadas se usan para la reducción de la viscosidad en fundido con propiedades mecánicas al mismo tiempo favorables.

- 20 El documento WO 2008/074687 se refiere a masas moldeables termoplásticas con ductilidad mejorada. Las masas moldeables contienen una poliamida parcialmente aromática, un copolímero de etileno, 1-octeno o 1-buteno o propeno o sus mezclas así como monómeros funcionales, en los que el grupo funcional se selecciona de grupos ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, amino, hidroxilo, epóxido, uretano u oxazolina o sus mezclas. Las masas moldeables pueden contener además cargas en forma de fibra o en forma de partícula y policarbonatos altamente ramificados o hiper-ramificados o poliésteres altamente ramificados o hiper-ramificados. Además puede usarse conjuntamente un aditivo eléctricamente conductor que se selecciona por ejemplo de nanotubos de carbono, grafito u hollín conductor. También pueden usarse conjuntamente pigmentos tales como hollín.

- 25 Los policarbonatos o poliésteres altamente ramificados o hiper-ramificados se usan para la mejora de la capacidad de flujo y la ductilidad.

- 30 El documento EP-A-2 151 415 describe el uso de polímeros hiper-ramificados especiales que presentan una estructura de triarilamina, sin embargo no contienen grupos funcionales que puedan reaccionar con un polímero de matriz, como solubilizador para nanotubos de carbono. Los solubilizados así obtenidos pueden introducirse en resinas poliméricas, entre otras en resinas de poliamida o resinas de policarbonato.

Para alcanzar en polímeros de matriz termoplásticos una conductividad suficiente es necesaria habitualmente la adición de altas cantidades de cargas que mejoran la conductividad, tales como nanotubos de carbono u hollín conductor. Mediante esto se alteran mucho con frecuencia las propiedades mecánicas de la matriz polimérica termoplástica. Además, el uso de grandes cantidades de estas cargas que mejoran la conductividad es muy caro.

- 35 El objetivo de la presente invención es la facilitación de masas moldeables poliméricas termoplásticas que contienen cargas de carbono conductoras, que presentan una conductividad mejorada o en las que puede reducirse, con conservación de la conductividad, el contenido en cargas de carbono.

El objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante una masa moldeable termoplástica que contiene, con respecto a la masa moldeable termoplástica,

- 40 a) al menos un polímero de matriz termoplástico seleccionado de poliamidas, poliésteres, poliacetales y polisulfonas, que puede encontrarse también como combinación de polímeros, como componente A,
- b) del 0,1 % al 5 % en peso al menos de un polímero altamente ramificado o hiper-ramificado que presenta grupos funcionales que pueden reaccionar con el polímero de matriz del componente A, como componente B,
- 45 c) del 0,1 % al 15 % en peso de cargas de carbono conductoras seleccionadas de nanotubos de carbono, grafenos, o mezclas de los mismos, como componente C,

- 50 no conteniendo la masa moldeable termoplástica óxidos u oxihidratos amorfos al menos de un metal o semimetal con un diámetro medio promediado en número de las partículas primarias de 0,5 nm a 20 nm, y excluyéndose las masas moldeables que contienen una poliamida parcialmente aromática y un copolímero de etileno, 1-octeno o 1-buteno o propileno o sus mezclas, así como monómeros funcionales, en los que el grupo funcional se selecciona de grupos ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, amino, hidroxilo, epóxido, uretano o oxazolina.

El objetivo se consigue además mediante el uso de polímeros altamente ramificados o hiper-ramificados como

componente B, que presentan grupos funcionales que pueden reaccionar con un polímero de matriz de un componente A, en una masa moldeable termoplástica que contiene al menos un polímero de matriz termoplástico como componente A que se selecciona de poliamidas, poliésteres, poliacetales y polisulfonas y puede encontrarse también como combinación de polímeros y cargas de carbono conductoras, seleccionadas de nanotubos de carbono, grafenos, o mezclas de los mismos, como componente C para el aumento de la conductividad de la masa moldeable termoplástica.

Se encontró de acuerdo con la invención que la combinación de una carga de carbono conductora con polímeros altamente ramificados o hiper-ramificados en masas moldeables termoplásticas conduce a un aumento significativo de la conductividad eléctrica. Para ello, el polímero altamente ramificado o hiper-ramificado presenta grupos funcionales que pueden reaccionar con el polímero de matriz. La mejora de las propiedades eléctricas permite la formulación de materiales que presentan un contenido reducido en cargas conductoras.

La proporción del componente B en las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención asciende a del 0,1 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 3 % en peso, en particular del 0,3 % al 1,3 % en peso.

Los polímeros altamente ramificados o hiper-ramificados del componente B presentan grupos funcionales que pueden reaccionar con el polímero de matriz del componente A. A este respecto pueden reaccionar en las condiciones de una conformación de la masa moldeable termoplástica, por ejemplo en el moldeado de la masa moldeable termoplástica, la fusión de la masa moldeable termoplástica, el procesamiento de la masa moldeable termoplástica en una prensa extrusora o amasadora o herramienta de prensado. A este respecto se realiza preferentemente en las condiciones de procesamiento, en particular en la extrusión, una modificación del peso molecular, preferentemente un aumento del peso molecular, por ejemplo que puede observarse mediante un aumento de la viscosidad en fundido o en solución.

Una masa moldeable termoplástica con los componentes A, B y C es preferentemente reactiva. Ésta se considera reactiva cuando se observa una modificación esencial del peso molecular o de la viscosidad en fundido o de la viscosidad en solución tras mezclado en particular de los componentes A y B, por ejemplo durante una extrusión. Una modificación se considera esencial cuando la modificación del valor de medición se encuentra por encima de la desviación estándar de un correspondiente valor de medición.

El polímero altamente ramificado o hiper-ramificado del componente B debería adaptarse con ello al polímero de matriz del componente A, de modo que fuera posible una reacción de los grupos funcionales.

Son hiper-ramificados los compuestos en los que el grado de ramificación, es decir la suma del número promedio de enlaces dendríticos y unidades terminales dividido entre la suma del número promedio de los enlaces totales (enlaces dendríticos, lineales y terminales) multiplicado por 100, asciende a del 10 % al 98 %, preferentemente del 25 % al 90 %, de manera especialmente preferente del 30 % al 80 %.

La característica "hiper-ramificado" significa en el contexto de la presente invención que el grado de ramificación DB (*degree of branching*) de los respectivos polímeros que se define como  $DB (\%) = 100 \times (T + Z) / (T + Z + L)$ , significando T el número promedio de las unidades monoméricas unidas de manera terminal, Z el número promedio de las unidades monoméricas que forman ramificaciones y L el número promedio de las unidades monoméricas unidas linealmente en las macromoléculas de las respectivas sustancias, asciende a del 10 % al 98 %, preferentemente del 25 % al 90 % y de manera especialmente preferente del 30 % al 80 %.

Los polímeros hiper-ramificados, también denominados polímeros altamente ramificados, han de diferenciarse de los dendrímeros. Los dendrímeros son polímeros con estructura perfectamente simétrica y pueden prepararse partiendo de una molécula central mediante enlace gradual controlado de respectivamente dos o más monómeros difuncionales o polifuncionales con cualquier monómero ya unido. A este respecto se multiplica con cada etapa de enlace el número de los grupos terminales monoméricos (y con ello los enlaces) y se obtienen polímeros con estructuras a modo de árbol, en el caso ideal en forma de esfera, cuyas ramas contienen respectivamente de manera exacta el mismo número de unidades monoméricas. Debido a esta estructura perfecta son ventajosas las propiedades del polímero en muchos casos, por ejemplo se observa una baja viscosidad y una alta reactividad debido al alto número de grupos funcionales en la superficie de la esfera. Sin embargo, la preparación se complica debido a que en cada etapa de enlace deben introducirse grupos protectores y de nuevo eliminarlos y son necesarias operaciones de purificación, por lo que se preparan dendrímeros habitualmente sólo a escala de laboratorio.

Sin embargo pueden prepararse polímeros altamente ramificados o hiper-ramificados con procedimientos a escala técnica. El término hiper-ramificado comprende en el contexto de la presente invención el término altamente ramificado y se sigue usando a continuación de manera que representa a los dos términos. Los polímeros hiper-ramificados presentan además de las estructuras dendríticas perfectas también cadenas poliméricas lineales y ramas poliméricas irregulares, lo que no empeora sin embargo esencialmente las propiedades del polímero en comparación con los dendrímeros perfectos.

Mediante el grado de ramificación definido anteriormente se diferencian los polímeros hiper-ramificados (no dendrímeros) usados de acuerdo con la invención de los dendrímeros. Son "dendrímeros" en relación con la

presente invención los polímeros cuando su grado de ramificación asciende a  $DB = 99,9 - 100 \%$ . Con ello, un dendrímero presenta el número máximo posible de sitios de ramificación que puede conseguirse sólo mediante una estructura altamente simétrica. Para la definición del "Degree of Branching" véase también H. Frey *et al.*, Acta Polym. 1997, 48, 30. Por polímero hiper-ramificados ha de entenderse por consiguiente en el contexto de esta invención esencialmente macromoléculas no reticuladas, que sean tanto estructural como molecularmente irregulares.

En el contexto de la presente invención se usan preferentemente polietileniminas altamente funcionales hiper-ramificadas B).

Por una polietilenimina altamente funcional hiper-ramificada ha de entenderse en el contexto de esta invención un producto que además de grupos amino secundarios y terciarios que forman la estructura básica polimérica presenta de manera terminal o lateral además en promedio al menos tres, preferentemente al menos seis, en particular preferentemente al menos diez grupos funcionales. En el caso de los grupos funcionales se trata de preferentemente de grupos amino primarios. El número de los grupos funcionales terminales o laterales no está limitado en principio hacia arriba, sin embargo productos con número muy alto de grupos funcionales pueden presentar propiedades indeseadas, tales como por ejemplo alta viscosidad o mala solubilidad. Las polietileniminas altamente funcionales hiper-ramificadas de la presente invención no presentan preferentemente más de 500 grupos funcionales terminales o laterales, en particular no más de 100 grupos terminales o laterales.

Por polietileniminas en el sentido de la presente invención deben entenderse tanto homopolímeros como copolímeros que pueden obtenerse por ejemplo según los procedimientos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Aziridines", electronic release (artículo publicado el 15.12.2006) o de acuerdo con el documento WO-A 94/12560.

Los homopolímeros pueden obtenerse preferentemente mediante polimerización de etilenimina (aziridina) en solución acuosa u orgánica en presencia de compuestos de separación de ácido, ácidos o ácidos de Lewis. Los homopolímeros de este tipo son polímeros ramificados que contienen por regla general grupos amino primarios, secundarios y terciarios en la proporción de aproximadamente el 30 % con respecto al 40 % con respecto al 30 %. La distribución de los grupos amino puede determinarse por medio de espectroscopia de RMN-<sup>13</sup>C.

Como comonómeros se usan preferentemente compuestos que presentan al menos dos funciones amino. Como comonómeros adecuados se mencionan por ejemplo alquilendiaminas con 2 a 10 átomos de C en el resto alquileo, prefiriéndose etilendiamina y propilendiamina. Adicionalmente, comonómeros adecuados son dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dipropilentriamina, tripropilentetramina, dihexametilentriamina, aminopropilendiamina y bisaminopropilendiamina.

Las polietileniminas presentan habitualmente un peso molecular promedio (promedio en peso) en el intervalo de 100 g/mol a 3.000.000 g/mol, en particular de 800 g/mol a 2.000.000 g/mol. Las polietileniminas obtenidas mediante polimerización catalizada de aziridinas presentan a este respecto habitualmente un peso molecular promediado en peso en el intervalo de 800 g/mol a 50.000 g/mol, en particular de 1.000 g/mol a 30.000 g/mol. Las polietileniminas de peso molecular superior pueden obtenerse en particular mediante reacción de las polietileniminas mencionadas con compuestos de alquilación difuncionales, tales como por ejemplo clorometiloxirano o 1,2-dicloroetano o mediante ultrafiltración de polímeros con una amplia distribución de peso molecular, tal como se describe por ejemplo en los documentos EP-A-0 873 371 y EP-A-1 177 035 o mediante reticulación.

Además son adecuadas como componente B) las polietileniminas reticuladas que pueden obtenerse mediante reacción de polietileniminas con agentes reticuladores bifuncionales o polifuncionales, que presentan como grupo funcional al menos una unidad de halohidrina, glicidilo, aziridina, isocianato o un átomo de halógeno. Como ejemplos se mencionan epiclorhidrina o éter de bisclorhidrina de polialquilenglicoles con 2 a 100 unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno así como los compuestos mencionados en los documentos DE-A 19 93 17 20 y US 4 144 123. Se conocen procedimientos para la preparación de polietileniminas reticuladas entre otros por los documentos anteriormente mencionados así como los documentos EP-A 895 521 y EP-A 25515. Las polietileniminas reticuladas presentan habitualmente un peso molecular promedio de más de 20.000 g/mol.

Además se tienen en consideración como componente B) polietileniminas injertadas, pudiéndose usar como agente de injerto todos los compuestos que pueden reaccionar con los grupos amino o imino de las polietileniminas. Los agentes de injerto y procedimientos adecuados para la preparación de polietileniminas injertadas pueden deducirse por ejemplo del documento EP-A 675 914.

Las polietileniminas igualmente adecuadas son polímeros amidados que pueden obtenerse habitualmente mediante reacción de polietileniminas con ácidos carboxílicos, sus ésteres o anhídridos, amidas de ácidos carboxílicos o haluros de ácidos carboxílicos. Dependiendo de la proporción de los átomos de nitrógeno amidados en la cadena de polietilenimina pueden reticularse los polímeros amidados posteriormente con los agentes de reticulación mencionados. Preferentemente se amidan según esto hasta el 30 % de las funciones amino, para que estén a disposición para una reacción de reticulación posterior aún suficientes átomos de nitrógeno primarios y/o secundarios.

Además son adecuadas polietileniminas alcoxiladas que pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de polietileniminas con óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno. También polímeros alcoxilados de este tipo pueden reticularse posteriormente.

5 Como otras polietileniminas adecuadas como componente B) se mencionan polietileniminas que contienen grupos hidroxilo y polietileniminas anfóteras (incorporación de grupos aniónicos) así como polietileniminas lipófilas que se obtienen por regla general mediante incorporación de restos de hidrocarburos de cadena larga en la cadena polimérica. El experto conoce procedimientos para la preparación de polietileniminas de este tipo, de modo que son innecesarios detalles adicionales con respecto a esto.

10 Para la descripción de polietileniminas adecuadas puede remitirse al documento WO 2009/115536, en particular allí a las páginas 8 a 11.

El componente (B) puede usarse como tal o como solución, en particular como solución acuosa.

15 El componente B) presenta preferentemente un peso molecular promediado en peso, determinado mediante dispersión de luz, de 800 g/mol a 50.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 1.000 g/mol a 40.000 g/mol, en particular de 1.200 g/mol a 30.000 g/mol. El peso molecular promedio (promedio en peso) se determina preferentemente por medio de cromatografía de permeación en gel con pululano como patrón en una solución acuosa (agua; 0,02 mol/l de ácido fórmico; 0,2 mol/l de KCl).

El componente B) presenta en el contexto de la presente invención preferentemente una temperatura de transición vítrea inferior a 50 °C, de manera especialmente preferente inferior a 30 °C y en particular inferior a 10 °C.

20 Es favorable un índice de amina determinado según la norma DIN 53176 del componente B) en el intervalo de 50 mg de KOH/g a 1000 mg de KOH/g. Preferentemente, el componente B) presenta un índice de amina de 100 mg de KOH/g a 900 mg de KOH/g según la norma DIN 53176, muy preferentemente de 150 mg de KOH/g a 800 mg de KOH/g.

25 Como componente B) pueden usarse también poliéteraminas altamente ramificadas o híper-ramificadas. Las poliéteraminas adecuadas de acuerdo con la invención se describen por ejemplo en el documento WO 2009/077492, allí como componente B), véase allí las páginas 6 a 16.

Como componente B) pueden contener las masas moldeables de acuerdo con la invención también un policarbonato altamente ramificado o híper-ramificado que presenta un índice de OH de 1 mg de KOH/g a 600 mg de KOH/g, preferentemente de 10 mg de KOH/g a 550 mg de KOH/g y en particular de 50 mg de KOH/g a 550 mg de KOH/g de policarbonato (de acuerdo con la norma DIN 53240, parte 2).

30 Por policarbonatos híper-ramificados se entienden macromoléculas no reticuladas con hidroxilo y grupos carbonato que son tanto estructural como molecularmente irregulares. Éstas pueden estar estructuradas partiendo de una molécula central de manera análoga a dendrímeros, sin embargo con longitud de cadena irregular de los ésteres. Éstas pueden estar estructuradas también de manera lineal, con grupos laterales funcionales o como combinación de los dos extremos, partes de molécula lineales y ramificadas.

35 Por ejemplo, en el documento WO 2008/074687 se describen policarbonatos o poliésteres altamente ramificados o híper-ramificados adecuados de acuerdo con la invención, véase allí las páginas 9 a 19 para los policarbonatos y páginas 19 a 29 para poliésteres híper-ramificados.

Los poliésteres híper-ramificados contienen a diferencia de los policarbonatos además de grupos hidroxilo grupos carboxilo.

40 Las masas moldeables termoplásticas descritas en los documentos WO 2008/074687 y WO 2009/115536, que presentan cargas de carbono conductoras, están excluidas de acuerdo con la invención.

Las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención contienen como componente A) al menos un polímero de matriz termoplástico, seleccionado de poliamidas, poliésteres, poliacetales y polisulfonas, que pueden encontrarse también como combinación de polímeros.

45 Preferentemente puede usarse de acuerdo con la invención al menos una poliamida, copoliamida o combinación de polímeros que contiene poliamida como componente A).

50 Las poliamidas usadas de acuerdo con la invención se preparan mediante reacción de monómeros de partida que se seleccionan por ejemplo de ácidos dicarboxílicos y diaminas o sales de los ácidos dicarboxílicos y diaminas, de ácidos aminocarboxílicos, aminonitrilos, lactamas y mezclas de los mismos. A este respecto puede tratarse de monómeros de partida de poliamidas discrecionales, por ejemplo de poliamidas alifáticas, parcialmente aromáticas o aromáticas. Las poliamidas pueden ser amorfas, cristalinas o parcialmente cristalinas. Las poliamidas pueden presentar además cualquier viscosidad o peso molecular adecuados. Son especialmente adecuadas poliamidas con estructura alifática, parcialmente cristalina o parcialmente aromática, así como amorfa de cualquier tipo.

Tales poliamidas presentan en general un índice de viscosidad de 90 a 350, preferentemente de 110 ml/g a 240 ml/g, determinado en una solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 307.

5 Se prefieren resinas semicristalinas o amorfas con un peso molecular (promedio en peso) de al menos 5.000, tal como se describen por ejemplo en las patentes americanas 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 y 3 393 210. Los ejemplos de esto son poliamidas que se derivan de lactamas con 7 a 11 miembros de anillo, tales como policaprolactama y policapril-lactama, así como poliamidas que se obtienen mediante reacción de ácidos dicarboxílicos con diaminas.

10 Como ácidos dicarboxílicos pueden usarse ácidos alcanodicarboxílicos con 6 a 12, en particular de 6 a 10 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos aromáticos. Se mencionan en el presente documento ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecandioico (= ácido decandicarboxílico) y ácido tereftálico y/o ácido isoftálico como ácidos.

Como diaminas son adecuadas especialmente alcanodiaminas con 2 a 12, en particular de 6 a 8 átomos de carbono así como m-xililendiamina, di-(4-aminofenil)metano, di-(4-amino-ciclohexil)-metano, 2,2-di-(aminofenil)-propano o 2,2-di-(4-aminociclohexil)-propano así como p-fenilendiamina.

15 Las poliamidas preferentes son poli(amida de ácido hexametenadípico) (PA 66) y poli(amida de ácido hexametilensebácico) (PA 610), policaprolactama (PA 6) así como copoliamidas 6/66, en particular con una proporción del 5 % al 95 % en peso de unidades de caprolactama. Se prefieren especialmente PA 6, PA 66 y copoliamidas 6/66.

20 Además se mencionan también poliamidas que pueden obtenerse por ejemplo mediante condensación de 1,4-diaminobutano con ácido adípico con temperatura elevada (poliamida-4,6). Por ejemplo en los documentos EP-A 38 094, EP-A 38 582 y EP-A 39 524 se describen procedimientos de preparación para poliamidas de esta estructura.

Otros ejemplos son poliamidas que pueden obtenerse mediante copolimerización de dos o varios de los monómeros mencionados anteriormente o mezclas de varias poliamidas, siendo discrecional la proporción de mezcla.

25 Además, tales copoliamidas parcialmente aromáticas tales como PA 6/6T y PA 66/6T han resultado especialmente ventajosas, cuyo contenido en triamina asciende a menos del 0,5 %, preferentemente menos del 0,3 % en peso (véase el documento EP-A 299 444). La preparación de las copoliamidas parcialmente aromáticas con bajo contenido en triamina puede realizarse según los procedimientos descritos en los documentos EP-A 129 195 y 129 196. Para poliamidas parcialmente aromáticas puede remitirse además al documento WO 2008/074687.

30 La siguiente lista no concluyente contiene las poliamidas mencionadas, así como otras poliamidas en el sentido de la invención (entre paréntesis se indican los monómeros):

- PA 26 (etilendiamina, ácido adípico)
- PA 210 (etilendiamina, ácido sebácico)
- PA 46 (tetrametilendiamina, ácido adípico)
- 35 PA 66 (hexametilendiamina, ácido adípico)
- PA 69 (hexametilendiamina, ácido azelaico)
- PA 610 (hexametilendiamina, ácido sebácico)
- PA 612 (hexametilendiamina, ácido decandicarboxílico)
- PA 613 (hexametilendiamina, ácido undecandicarboxílico)
- 40 PA 1212 (1,12-dodecandiamina, ácido decandicarboxílico)
- PA 1313 (1,13-diaminotridecano, ácido undecandicarboxílico)
- PA MXD6 (m-xililendiamina, ácido adípico)
- PA TMDT (trimetilhexametilendiamina, ácido tereftálico)
- PA 4 (pirrolidona)
- PA 6 (ε-caprolactama)
- 45 PA 7 (ácido ε-amino-enántico)
- PA 8 (capril-lactama)
- PA 9 (ácido 9-aminononanoico)
- PA11 (ácido 11-aminoundecanoico)
- PA12 (laurinlactama)
- 50 polifenilendiamintereftalamida (p-fenilendiamina, ácido tereftálico)

Estas poliamidas y su preparación se conocen. Ciertas particularidades con respecto a su preparación las encuentra el experto en Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, página 39-54, Verlag Chemie, Weinmann 1980, así como Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, volumen A21, página 179-206, VCH Verlag, Weinheim 1992, así como Stoeckert, Kunststofflexikon, página 425-428, Hanser Verlag Múnich 1992 (entrada "Polyamide" y siguientes).

De manera especialmente preferente se usan poliamida-6, poliamida-66 o MXD6-poliamida (ácido adípico/m-xililendiamina).

Además es posible de acuerdo con la invención prever compuestos de funcionalización en las poliamidas que pueden unirse a grupos carboxilo o amino y que presentan por ejemplo al menos un grupo carboxilo, hidroxilo o amino. A este respecto se trata preferentemente de monómeros de acción ramificadora que presentan por ejemplo al menos tres grupos carboxilo o amino, monómeros que pueden unirse a grupos carboxilo o amino, por ejemplo mediante grupos epoxilo, hidroxilo, isocianato, amino y/o carboxilo y grupos funcionales seleccionados de grupos hidroxilo, éter, éster, amida, imina, imida, halógeno, ciano y nitro, dobles y triples enlaces C-C, o de bloques de polímero que pueden unirse a grupos carboxilo o amino, por ejemplo de oligómeros de poli-p-aramida.

Mediante el uso de los compuestos de funcionalización puede ajustarse libremente el espectro de propiedades de las poliamidas preparadas en amplios intervalos.

Por ejemplo pueden usarse compuestos de triacetoniadamina como monómeros de funcionalización. A este respecto se trata preferentemente de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina o 4-amino-1-alkil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, en las que el grupo alquilo presenta de 1 a 18 átomos de C o está sustituido por un grupo bencilo. El compuesto de triacetoniadamina está presente en una cantidad de preferentemente el 0,03 % al 0,8 % en mol, de manera especialmente preferente del 0,06 % al 0,4 % en mol, respectivamente con respecto a 1 mol de grupos de amida de ácido de la poliamida. Para una descripción adicional puede remitirse al documento DE-A-44 13 177.

Como otros monómeros de funcionalización pueden usarse también los compuestos usados habitualmente como agentes reguladores, tales como ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos. Para una descripción puede remitirse igualmente al documento DE-A-44 13 177.

El componente A puede contener además de una o varias poliamidas o copoliamidas también al menos otro polímero de combinación. A este respecto, la proporción del polímero de combinación en el componente A asciende a preferentemente del 0 % al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 % al 50 % en peso, en particular del 0 % al 40 % en peso. En el caso de que se encuentre el polímero de combinación su cantidad mínima asciende preferentemente al 5 % en peso, de manera especialmente preferente al menos al 10 % en peso.

Como polímero de combinación pueden usarse por ejemplo cauchos naturales o sintéticos, cauchos de acrilato, poliésteres, poliolefinas, poliuretanos o mezclas de los mismos, dado el caso en combinación con un agente mediador de la compatibilidad.

Como cauchos sintéticos que pueden usarse pueden mencionarse caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de butadieno (BR), caucho de nitrilo (NBR), caucho de hidrina (ECO), cauchos de acrilato (ASA). También pueden usarse cauchos de silicona, cauchos de polioxilquileno y otros cauchos.

Como elastómeros termoplásticos pueden mencionarse poliuretano termoplástico (TPU), copolímeros de bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímeros de bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS), copolímeros de bloque de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) o copolímeros de bloque de estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS).

Además pueden usarse resinas como polímeros de combinación, por ejemplo resinas de uretano, resinas acrílicas, resinas de flúor, resinas de silicona, resinas de imida, resinas de amidoimida, resinas epoxídicas, resinas de urea, resinas alquídicas o resina de melamina.

Como polímero de combinación se tienen en consideración además copolímeros de etileno, por ejemplo copolímeros de etileno y 1-octeno, 1-buteno o propileno, tal como se describen en el documento WO 2008/074687. Los pesos moleculares de copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina de este tipo se encuentran preferentemente en el intervalo de 10.000 g/mol a 500.000 g/mol, preferentemente entre 15.000 g/mol y 400.000 g/mol (promedio en número del peso molecular). Pueden usarse también poliolefinas puras tales como polietileno o polipropileno.

Para poliuretanos adecuados puede remitirse a los documentos EP-B-1 984 438, DE-A-10 2006 045 869 y EP-A-2 223 904.

Otras resinas termoplásticas adecuadas están expuestas en el documento JP-A-2009-155436 en el párrafo [0028].

Como alternativa pueden usarse como componente A también poliésteres, poliacetales y polisulfonas.

En poliésteres pueden hacerse reaccionar cualquier ácido dicarboxílico adecuado con cualquier diol adecuado. Los ácidos dicarboxílicos que pueden reaccionar son por ejemplo ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecano- $\alpha$ , $\omega$ -dicarboxílico, ácido dodecano- $\alpha$ , $\omega$ -dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,3-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,2-dicarboxílico así como ácido cis- y trans-ciclopentano-1,3-dicarboxílico. Estos ácidos dicarboxílicos pueden usarse también en forma sustituida. A modo de ejemplo pueden mencionarse ácido 2-metilmalónico, ácido 2-etilmalónico, ácido 2-fenilmalónico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido 2-fenilsuccínico, ácido

itacónico, ácido 3,3-dimetilglutárico.

Además pueden usarse también ácidos etilénicamente insaturados, tales como ácido maleico o ácido fumárico así como ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico.

5 De manera especialmente preferente se usan ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o sus ésteres monometílicos o dimetílicos.

10 Como dioles se usan por ejemplo etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-2,3-diol, pentano-1,2-diol, pentano-1,3-diol, pentano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, pentano-2,3-diol, pentano-2,4-diol, hexano-1,2-diol, hexano-1,3-diol, hexano-1,4-diol, hexano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,5-diol, heptano-1,2-diol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,5-hexadieno-3,4-diol, ciclopentanodiol, ciclohexanodiol, inositol y derivados, (2)-metil-2,4-pentanodiol, 2,4-dimetil-2,4-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicol  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$  o polipropilenglicoles  $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$  o mezclas de dos o más representantes de los compuestos citados anteriormente, siendo n un número entero y ascendiendo n = 4 a 25. A este respecto puede sustituirse uno o también los dos grupos hidroxilo en los dioles mencionados anteriormente también por grupos SH. Se prefieren etilenglicol, propano-1,2-diol así como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol.

Los poliésteres tienen preferentemente un peso molecular promediado en peso de 500 g/mol a 50.000 g/mol.

20 Los poliacetales que pueden usarse de acuerdo con la invención son en particular homopolímeros de polioximetileno y copolímeros de polioximetileno. También pueden usarse otros poliacetales de acuerdo con la invención.

Las polisulfonas adecuadas de acuerdo con la invención son preferentemente polisulfonas aromáticas.

Para polímeros de combinación puede remitirse a los polímeros de combinación descritos anteriormente en las poliamidas. A este respecto son válidas también las proporciones en peso allí indicadas para los polímeros de combinación.

25 De acuerdo con una forma de realización de la invención, el componente A es una poliamida y el componente B es una polietilénimina altamente ramificada o híper-ramificada o una poliéteramina altamente ramificada o híper-ramificada.

De acuerdo con otra forma de realización de la invención, el componente A es un poliéster y el componente B es un policarbonato altamente ramificado o híper-ramificado o un poliéster altamente ramificado o híper-ramificado.

30 Como componente C, las masas moldeables termoplásticas contienen del 0,1 % al 15 % en peso de cargas de carbono conductoras, que se seleccionan de nanotubos de carbono, grafenos, hollín (en particular hollín conductor), grafito o mezclas de los mismos. Los nanotubos de carbono, grafenos o mezclas de los mismos están contenidos preferentemente en una cantidad del 0,1 % al 7 % en peso, con respecto a la masa moldeable termoplástica, en ésta.

35 El experto conoce nanotubos de carbono y grafenos adecuados. Para una descripción de nanotubos de carbono (CNT) adecuados puede remitirse a l documento DE-A-102 43 592, en particular a los párrafos [0025] a [0027], además al documento EP-A-2 049 597, en particular a la página 16, líneas 11 a 41, o al documento DE-A-102 59 498, párrafos [0131] a [0135]. Además, nanotubos de carbono adecuados se describen en el documento WO 2006/026691, párrafos [0069] a [0074]. Además, nanotubos de carbono adecuados se describen en el documento  
40 WO 2009/000408, página 2, línea 28 a página 3, línea 11.

En el contexto de la presente invención se entiende por nanotubos de carbono macromoléculas que contienen carbono, en las que el carbono presenta (principalmente) estructura de grafito y las capas de grafito individuales están dispuestas a modo de tubo flexible. Los nanotubos así como su síntesis se conocen ya en la bibliografía (por ejemplo J. Hu *et al.*, Acc. Chem. Res. 32 (1999), 435 - 445). En el contexto de la presente invención puede usarse  
45 básicamente cualquier tipo de nanotubos.

Preferentemente, el diámetro de las capas de grafito en forma de tubo flexible individuales (tubos flexibles de grafito) asciende a de 4 nm a 20 nm, en particular de 5 nm a 10 nm. Los nanotubos pueden diferenciarse en principio en los denominados *single walled nanotubes* (SWNT; nanotubos "de una sola pared") y *multiwalled nanotubes* (MWNT; nanotubos de "múltiples paredes"). En los MWNT, por consiguiente, están puestos varios tubos flexibles de grafito uno sobre otro. Además puede variar la forma externa de los tubos flexibles, ésta puede presentar un diámetro igual dentro y fuera, sin embargo pueden prepararse también tubos flexibles en forma de nudos y estructuras  
50 vermiculares.

La proporción de aspecto (longitud del respectivo tubo flexible de grafito con respecto a su diámetro) asciende a al menos > 10, preferentemente > 5. Los nanotubos tienen una longitud de al menos 10 nm. En el contexto de la



presente invención se prefieren como componente B) MWNT. En particular, los MWNT presentan una proporción de aspecto de aproximadamente 1.000 : 1 así como una longitud promedio de aproximadamente 10.000 nm.

5 La superficie específica de acuerdo con BET asciende por regla general a de 50 m<sup>2</sup>/g a 2.000 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 200 m<sup>2</sup>/g a 1200 m<sup>2</sup>/g. Las impurezas que se producen durante la preparación catalítica (por ejemplo óxidos metálicos) ascienden por regla general de acuerdo con HRTEM a del 0,1 % al 12 %, preferentemente del 0,2 % al 10 %.

Los nanotubos adecuados pueden obtenerse con la denominación "multiwall" de la empresa Hyperion Catalysis Int., Cambridge MA (EE.UU.) (véanse también los documentos EP 205 556, EP 969 128, EP 270 666, US 6.844.061).

Los grafenos adecuados se describen por ejemplo en *Macromolecules* 2010, 43, páginas de 6515 a 6530.

10 Las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención pueden contener además otros aditivos como cargas adicionales, por ejemplo fibras de vidrio, estabilizadores, agentes retardantes de la oxidación, agentes contra la descomposición térmica y la descomposición mediante luz ultravioleta, agentes de deslizamiento y de desmoldeo, agentes colorantes tales como colorantes y pigmentos, agentes de formación de germen, ablandadores etc. Normalmente, estos otros aditivos se encuentran en cantidades del 0 % al 50 % en peso, preferentemente del 0 % al 15 % en peso. Para una descripción más detallada de posibles aditivos puede remitirse al documento WO 2008/074687, páginas 31 a 37.

La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de las masas moldeables termoplásticas descritas anteriormente mediante mezclado de los componentes, preferentemente en una prensa extrusora.

20 La preparación de las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención se realiza por ejemplo mediante procedimiento de extrusión a temperaturas habituales para el procesamiento de termoplásticos. Puede usarse por ejemplo un procedimiento tal como se describe en el documento DE-A-10 2007 029008. Además puede remitirse para la preparación al documento WO 2009/000408.

La preparación se realiza preferentemente en una prensa extrusora de doble husillo que giran en la misma dirección, en la que se introducen los componentes B y C en el componente A.

25 El componente C puede introducirse como polvo o en forma de una mezcla básica en la masa moldeable termoplástica. La alimentación del componente B puede realizarse independientemente de la alimentación de la carga conductora del componente C, por ejemplo en la "alimentación caliente, *hot feed*" de la prensa extrusora. Como alternativa puede usarse una mezcla básica que contiene componente B. Pueden usarse mezclados también los componentes B y C.

30 El procesamiento posterior de la masa moldeable termoplástica puede realizarse según procedimientos conocidos, por ejemplo moldeo por inyección o moldeo por compresión.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite la preparación de masa moldeables termoplásticas rellenas con las cargas de carbono del componente C con bajo gasto energético con buenos grados de dispersión.

35 Mediante la preparación de acuerdo con la invención, las masas moldeables termoplásticas o cuerpos moldeados fabricados a partir de las mismas se vuelven antiestáticas o conductoras. Por "antiestática" se entiende resistencias específicas de 10<sup>9</sup> Ohm cm a 10<sup>8</sup> Ohm cm. Por "conductoras" se entiende resistencias específicas inferiores a 10<sup>6</sup> Ohm cm.

Las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención se usan en particular para la fabricación de cuerpos moldeados conductores.

40 La invención se refiere también a cuerpos moldeados a partir de las masas moldeables termoplásticas descritas anteriormente.

La invención se explica en más detalle mediante los siguientes ejemplos.

#### Ejemplos:

Para la preparación de las masas moldeables termoplásticas se usaron las siguientes materias primas:

45 Matriz termoplástica:

A1: poliamida-6 con un índice de viscosidad (VN) de 150 ml/g

A2: poliamida-6 con un índice de viscosidad (VN) de 170 ml/g

A3: poli(tereftalato de butileno) (PBT) con un índice de viscosidad (VN) de 130 ml/g

A4: LDPE no modificado con una densidad (ISO 1183) de 0,923 g/cm<sup>3</sup>, dureza Shore D (ISO 868) de 48 y

una velocidad de flujo fundido (MFR; ISO 1133) de 0,75 g/10 min (190 °C, 2,16 kg) (Lupolen® A 2420 F)

Cargas conductoras:

C1: hollín conductor Printex XE2B de Evonik

C2: mezcla básica de grafeno (9 %) preparada con grafito de Vorbeck

5 C3: nanotubos de carbono en forma de una mezcla básica al 15 % en peso en poliamida-6 de Nanocyl NC 7000

C4: nanotubos de carbono en forma de una mezcla básica al 15 % en peso en poli(tereftalato de butileno) de Nanocyl NC 7000

Polímeros hiper-ramificados:

10 B1: polietilenimina con un promedio en peso del peso molecular de 25.000, un valor de pH de 11, una viscosidad de 350 Pa s a 20 °C y una proporción de aminas primarias/secundarias/terciarias de 1/1,20/0,76 (Lupasol® WF de BASF SE)

15 B2: polietilenimina con un promedio en peso del peso molecular de 1.300 g/mol, un valor de pH de 11, una viscosidad de 20.000 Pa s a 20 °C y una proporción de aminas primarias/secundarias/terciarias de 1/0,91/0,64 (Lupasol® G20 de BASF SE)

B3: policarbonato hiper-ramificado que se preparó tal como sigue:

20 El alcohol polifuncional, carbonato de dietilo y el 0,15 % en peso de carbonato de potasio como catalizador (cantidad con respecto a cantidad de alcohol) se dispusieron según las cantidades de uso de acuerdo con la tabla 1 en un matraz de tres cuellos, equipado con agitador, refrigerador a reflujo y termómetro interno, se calentó la mezcla hasta 140 °C y se agitó durante 2 h a esta temperatura. Con duración de la reacción progresiva se redujo a este respecto la temperatura de la mezcla de reacción de manera condicionada por el enfriamiento por evaporación incipiente del etanol liberado. Ahora se cambió el refrigerador a reflujo por un refrigerador descendente, se añadió con respecto a la cantidad equivalente de catalizador un equivalente de ácido fosfórico, se separó por destilación el etanol y se elevó la temperatura de la mezcla de reacción lentamente hasta 160 °C. El alcohol separado por destilación se recogió en un matraz redondo enfriado, se pesó y se determinó porcentualmente la conversión así con respecto a la conversión total teóricamente posible (véase la tabla 0).

30 A continuación se condujo a 160 °C durante un espacio de tiempo de 1 h nitrógeno seco a través de la mezcla de reacción para separar cantidades residuales aún existentes de monómeros. Después se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.

Análítica de los policarbonatos de acuerdo con la invención: los policarbonatos se analizaron por cromatografía de permeación en gel con un refractómetro como detector. Como fase móvil se usó dimetilacetamida, como patrón para la determinación del peso molecular se usó poli(metacrilato de metilo) (PMMA).

La determinación del índice de OH se realizó según la norma DIN 53240, parte 2.

35 Tabla 0 : Materias primas y productos finales

N.º de ejemplo	Alcohol	Proporción molar de alcohol con respecto a carbonato	Destilado, cantidad de alcohol con respecto a % en mol de conversión total	Peso molecular del producto (g/mol) Mw Mn	Índice de OH del producto (mg de KOH/g) según la norma DIN 53240, parte 2
1	TMP x 1,2 OP	1:1	72	2300 1500	400
TMP = trimetilolpropano OP = óxido de propileno					

La denominación "TMP x 1,2 OP" describe en la misma un producto que se ha hecho reaccionar por cada mol de trimetilolpropano con en promedio 1,2 mol de óxido de propileno.

Procedimientos de caracterización:

40 El índice de viscosidad de la poliamida VN se determinó según la norma ISO 307 en una solución al 0,5 % en peso

en ácidos sulfúrico al 96 % en peso a 25 °C.

La MFR de polietileno se determinó según la norma ISO 1133 a 190 °C con una carga de 2,16 kg.

Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC):

5 La cromatografía de exclusión por tamaño se basa en un aparato Agilent 1100 (detector de concentración (DRI), desgasificador, UV y bomba) con un detector de dispersión de luz (Dawn EUS). Se usó hexafluoroisopropanol (HFIP) como disolvente con el 0,05 % en peso de trifluoroacetato de potasio a 1,0 ml/min. Las columnas (columna previa PL HFIPgel y HTS PLHFIPgel de Polymer Laboratories, 4,6 mm) se termostataron hasta 40 °C en un horno de columnas. En cada ciclo se inyectaron 25 µl con una concentración de aproximadamente 1,5 mg/ml. Todas las muestras se filtraron antes de la inyección (Millipore Millex FG, diámetro de poro 0,2 µm).

10 La conductividad eléctrica se midió como conductividad de volumen usando un aparato de medición de 4 puntos. Para cada placa se realizó la medición en cinco muestras de dimensiones 77 x 12 x 4 mm<sup>3</sup>, que se cortaron de la placa endurecida. Para conseguir un buen contacto entre la muestra y los electrodos se pintaron cuatro electrodos de plata directamente sobre la muestra usando una pasta de plata conductora (plata conductora 200 de Hans Wohlbring GmbH). Como fuente de corriente se usó 225 Current Source, como aparato de medición de tensión 617  
15 Programmable Electrometer y como aparato de medición de corriente 1000 Multimeter, respectivamente de Keithley Instruments.

Procedimiento 1:

20 Para la preparación de las masas moldeables se diluyeron las mezclas básicas con poliamida-6 y con los otros componentes se introdujeron para preparar la mezcla en una prensa extrusora DSM 15. La extrusión se realizó a una temperatura de fusión de 270 °C, una velocidad de giro de 80 r/min y un tiempo de permanencia de 5 minutos. Las muestras se moldearon por inyección entonces como placas con las dimensiones 30 x 30 x 1,27 mm<sup>3</sup> para la medición de la conductividad. La preparación de las placas moldeadas por inyección se realizó en una máquina de moldeo Xplor de 12 ml a una temperatura de fusión de 270 °C, una temperatura de molde de 80 °C, una presión de inyección de 1.200 kPa a 1.600 kPa y un tiempo de repetición de 15 segundos. La composición de las masas  
25 moldeables y la resistencia específica determinada están resumidas en la siguiente tabla 1.

Para la preparación de muestras prensadas (30 x 31 x 1,6 mm<sup>3</sup>) se recogió el material extruido, se fundió durante 4 minutos a 270 °C con de 2.000 kPa a 3.000 kPa, se comprimió durante 2 minutos a 270 °C con 20.000 kPa. Las muestras se enfriaron entonces con 20.000 kPa hasta temperatura ambiente.

Procedimiento 2:

30 Procesamiento con una prensa extrusora de doble husillo co-giratorios

35 La preparación de las masas moldeables rellenas de carbono se realizó con una prensa extrusora ZSK de Coperion con un diámetro de tornillo de 18 mm. La prensa extrusora presentaba 11 zonas, introduciéndose frío el polímero en las zonas 0 y 1. Las zonas 2 y 3 sirvieron para la fusión y el transporte. En la zona 4 se dosificó el polímero hiper-ramificado a través de una alimentación caliente, *hot feed*. Las siguientes zonas 5 y 6 sirvieron para la dispersión, sirviendo una parte de la zona 6 junto con la zona 7 también para la homogeneización. En las zonas 8 y 9 se realizó una redispersión. Le sigue una zona 10 para la desgasificación y la zona 11 para la descarga.

40 La entrada del polímero hiper-ramificado en la zona 4 se realizó usando una bomba de engranaje. El caudal de la prensa extrusora se ajustó a 5 kg/h y la velocidad de los husillos se mantuvo constante con 400 r/min. la temperatura de extrusión ascendía a 260 °C. Los productos se granularon y se procesaron posteriormente mediante moldeo por inyección. El moldeo por inyección se realizó en un Arburg 420C a una temperatura de masa fundida de 260 °C y una temperatura de molde de 80 °C.

Reactividad de componente B con componente A

45 Para la determinación de la reactividad del componente B con el componente A se realizó una determinación del peso molecular tras 2 minutos, tras 6 minutos y tras 17 minutos. La preparación se realizó según el procedimiento 1. El tiempo de permanencia en la prensa extrusora se varió a este respecto. Los resultados están resumidos en la siguiente tabla 1:

Tabla 1:

Muestra	A		B		Pm a 2 min	Pm a 6 min	Pm a 17 min
	A1	A2	B1	B2	Da	Da	Da
Ref. 1	100				31500	31600	31900

(continuación)

Muestra	A		B		Pm a 2 min	Pm a 6 min	Pm a 17 min
	A1	A2	B1	B2	Da	Da	Da
Ref. 2		100			36000	36500	36700
Ej. 1	99		1		29800	40900	47400
Ej. 2	99			1	28500	32600	38400
Ej. 3		99	1		34900	44900	63700
Ej. 4		99		1	33200	34800	34800

5 Mientras que para las poliamidas puras apenas se modificaron los pesos moleculares, pudo determinarse para las mezclas de los ejemplos 1 a 4 un aumento continuo del peso molecular. Esto muestra que el componente B puede reaccionar con el componente A. En primer lugar disminuyó el peso molecular mediante adición del componente B, sin embargo aumentó en menos de 3 minutos.

Efecto de cargas distintas

10 Partiendo de los componentes A1 y B1 se usaron distintas cargas conductoras C1, C2 y C3. La preparación se realizó según el procedimiento 1. Se compararon respectivamente masas moldeables que contenían o no componente B. Para las masas moldeables que contenían componente B, era respectivamente mejor la conductividad de volumen. Los resultados están resumidos en la siguiente tabla 2:

Tabla 2:

Muestra	A % en peso		C % en peso			B % en peso		Resistencia específica (Ohm cm)	
	Ref. 3	A1	95	C1	5				
Ej. 5	A1	94	C1	5			B1	1	2,7E+04
Ref. 4	A1	95	C2		5				3,7E+04
Ej. 6	A1	94	C2		5		B1	1	8,7E+03
Ref. 5	A1	97	C3			3			2,2E+08
Ej. 7	A1	96	C3			3	B1	1	2,8E+03
Resistencia específica para cuerpos moldeados que se prepararon mediante moldeo por compresión e inyección (según el procedimiento 2)									

Las resistencias específicas están resumidas en la siguiente tabla 3.

15

Tabla 3:

Muestra	A % en peso		C % en peso		B % en peso		Resistencia específica (Ohm cm)	
							Inyección	Compresión
Ref. 6	A1	97	C3	3			1,73E+02	9,2E+00
Ej. 8	A1	94	C3	3	B1	3	1,21E+03	1,1E+01
Ej. 9	A1	94	C3	3	B2	3	9,27E+02	9,3E+00
Ej. 10	A1	96	C3	3	B1	1	2,26E+03	1,0E+01
Ej. 11	A1	96	C3	3	B2	1	7,95E+10	7,03E+03

Las resistencias específicas para los cuerpos moldeados obtenidos mediante compresión eran claramente más bajas que los cuerpos moldeados fabricados mediante inyección. Sin estar unido a ninguna teoría es posible que en los cuerpos moldeados fabricados mediante inyección se realice una orientación longitudinal de las cargas, de modo que se produce una formación de red más pequeña.

5 Resistencia específica para cuerpos de poliamida y la adición de cargas de carbono

En las masas moldeables y masas moldeables comparativas, cuya resistencia específica está resumida en la siguiente tabla 4, se compararon masas moldeables que contenían cargas de carbono con aquellas que no contenían cargas de carbono, sin embargo en cambio contenían polímeros híper-ramificados. Éstas se prepararon según el procedimiento 2. Los resultados están resumidos en la tabla 4:

10

Tabla 4

Muestra	A		C		B		A4		Resistencia específica (Ohm cm)
	% en peso		% en peso		% en peso		% en peso		
Ref. 7	A1	97	C3	3					2,7E+12
Ref. 8	A1	98	C3	2					1,5E+12
Ref. 9	A1	99	C3	1					1,2E+12
Ej. 12	A1	96,5	C3	3	B1	0,5			3,7E+04
Ej. 13	A1	97,5	C3	2	B1	0,5			2,5E+11
Ej. 14	A1	98,5	C3	1	B1	0,5			1,1E+12
Ej. 15	A1	96,5	C3	3	B2	0,5			1,0E+05
Ej. 16	A1	97,5	C3	2	B2	0,5			1,1E+05
Ej. 17	A1	98,5	C3	1	B2	0,5			7,4E+08
Ej. 18	A1	77	C3	3			A4	30	1,9E+07
Ej. 19	A1	76	C3	3	B1	1	A4	30	8,8E+02

Las masas moldeables que contienen cargas de carbono presentan una resistencia específica considerablemente más baja en comparación con las masas moldeables que contienen sólo los polímeros híper-ramificados.

Resistencia específica para muestras que contienen PBT

15 En la siguiente tabla 5 están resumidas las resistencias específicas para muestras que contienen PBT. Éstas se prepararon según el procedimiento 2. A este respecto se comparan muestras que contienen polímeros híper-ramificados con muestras que no contienen polímeros híper-ramificados. Los resultados están resumidos en la tabla 5:

Tabla 5:

Muestra	A		C		B		Resistencia específica (Ohm cm)
	% en peso		% en peso		% en peso		
Ref. 10	A3	98	C4	2			6,0E+03
Ej. 20	A3	97	C4	2	B3	1	1,7E+03
Ref. 11	A3	99	C4	1			6,4E+11
Ej. 21	A3	98	C4	1	B3	1	1,5E+06

20

A partir de los resultados se vuelve claro que las masas moldeables de acuerdo con la invención presentan respectivamente resistencias específicas claramente más bajas.

## REIVINDICACIONES

1. Masa moldeable termoplástica que contiene, con respecto a la masa moldeable termoplástica,
- 5 a) al menos un polímero de matriz termoplástico seleccionado de poliamidas y poliésteres, que puede encontrarse también como combinación de polímeros, como componente A,  
 b) del 0,1 % al 5 % en peso al menos de un polímero altamente ramificado o hiper-ramificado que presenta grupos funcionales que pueden reaccionar con el polímero de matriz del componente A, como componente B,  
 c) del 0,1 % al 15 % en peso de cargas de carbono conductoras, seleccionadas de nanotubos de carbono, grafenos o mezclas de los mismos, como componente C,  
 10 no conteniendo la masa moldeable termoplástica óxidos u oxihidratos amorfos al menos de un metal o semimetal con un diámetro medio promediado en número de las partículas primarias de 0,5 nm a 20 nm y excluyéndose las masas moldeables que contienen una poliamida parcialmente aromática y un copolímero de etileno, 1-octeno o 1-buteno o propileno o sus mezclas, así como monómeros funcionales, en los que el grupo funcional se selecciona de grupos ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, amino, hidroxilo, epóxido, uretano o oxazolina, **caracterizada porque** el  
 15 componente A es una poliamida y el componente B es una polietilenimina altamente ramificada o hiper-ramificada o el componente A es un poliéster y el componente B es un policarbonato altamente ramificado o hiper-ramificado o un poliéster altamente ramificado o hiper-ramificado.
2. Masa moldeable termoplástica según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el componente B se usa en una cantidad del 0,2 % al 3 % en peso, con respecto a la masa moldeable termoplástica.
- 20 3. Masa moldeable termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el componente A contiene como polímero de combinación cauchos naturales o sintéticos, cauchos de acrilato, poliéster, poliolefinas, poliuretanos o mezclas de los mismos, dado el caso en combinación con un agente mediador de la compatibilidad.
4. Masa moldeable termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el componente B reacciona con el componente A en condiciones de procesamiento de termoplásticos con modificación del peso  
 25 molecular.
5. Masa moldeable termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** las poliamidas en el componente A se seleccionan de la siguiente lista, indicándose los monómeros de partida entre paréntesis
- PA 26 (etilendiamina, ácido adípico)  
 PA 210 (etilendiamina, ácido sebácico)  
 30 PA 46 (tetrametilendiamina, ácido adípico)  
 PA 66 (hexametilendiamina, ácido adípico)  
 PA 69 (hexametilendiamina, ácido azelaico)  
 PA 610 (hexametilendiamina, ácido sebácico)  
 PA 612 (hexametilendiamina, ácido decandicarboxílico)  
 35 PA 613 (hexametilendiamina, ácido undecandicarboxílico)  
 PA 1212 (1,12-dodecandiamina, ácido decandicarboxílico)  
 PA 1313 (1,13-diaminotridecano, ácido undecandicarboxílico)  
 PA MXD6 (m-xililendiamina, ácido adípico)  
 PA TMDT (trimetilhexametilendiamina, ácido tereftálico)  
 40 PA 4 (pirrolidona)  
 PA 6 (ε-caprolactama)  
 PA 7 (ácido ε-amino-enántico)  
 PA 8 (capril-lactama)  
 PA 9 (ácido 9-aminononanoico)  
 45 poli(p-fenilendiamintereftalamida) (fenilendiamina, ácido tereftálico)  
 PA11 (ácido 11-aminoundecanoico)  
 PA12 (laurinlactama)  
 o mezclas o copolímeros de los mismos.
6. Procedimiento para la fabricación de masas moldeables termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 6  
 50 mediante mezclado de los componentes, preferentemente en una prensa extrusora.
7. Uso de una masa moldeable termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 6 para la fabricación de cuerpos moldeados conductores.
8. Cuerpo moldeado a partir de una masa moldeable termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 6.