

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 562**

51 Int. Cl.:

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 7/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2011 E 11802067 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2015 EP 2655496**

54 Título: **Masa moldeable termoplástica**

30 Prioridad:

21.12.2010 EP 10196319

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

20.08.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GIBON, CÉCILE;
YANG, XIN;
KUJAT, CHRISTOF;
WEBER, MARTIN;
SZARVAS, LASZLO;
KLEIN, DANIEL;
POETSCHKE, PETRA y
KRAUSE, BEATE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 543 562 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

Masa moldeable termoplástica

La invención se refiere a una masa moldeable termoplástica que contiene además de poliamida y nanotubos de carbono, grafenos o mezclas de los mismos adicionalmente líquidos iónicos.

5 El uso de nanotubos de carbono en plásticos especiales en combinación con líquidos iónicos se conoce en sí.

El documento WO 2008/006422 se refiere al uso de líquidos iónicos o soluciones de sales metálicas en líquidos iónicos como agentes antiestáticos para plásticos. Los plásticos son a este respecto en particular poliuretanos. No están presentes indicaciones sobre otros plásticos que pueden usarse.

10 El documento JP-A-2009-155436 se refiere a dispersiones de nanotubos de carbono y compuestos de resina así como a cuerpos moldeados de resina que contienen dispersiones de nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono se hacen reaccionar en primer lugar con sustancias tensioactivas a base de silano, que deben permitir una unión mejorada a la resina polimérica. Además se usan las sustancias tensioactivas a base de silano junto con un líquido iónico. La proporción del líquido iónico asciende a este respecto de acuerdo con los ejemplos a aproximadamente el 6,25 % en peso. En una lista de resinas termoplásticas que pueden usarse se mencionan también poliamidas tales como nailon-6. La masa fundida de sal (líquido iónico) se usa como medio de solución, en el que puede unirse la sustancia tensioactiva a base de silano de manera eficaz con los nanotubos de carbono.

15 El documento JP-A-2005-220316 se refiere a componentes eléctricamente conductores para su uso en aparatos electrofotográficos y su fabricación. Los componentes eléctricamente conductores están constituidos por un polímero de matriz, una carga en forma de fibra, eléctricamente conductora tal como nanotubos de carbono así como un líquido iónico. Como polímero de matriz se usan cauchos.

20 El objetivo de la presente invención es facilitar masas moldeables de poliamida que contienen nanotubos de carbono, grafeno o mezclas de los mismos, que presenten una conductividad mejorada, o en las que con obtención de la conductividad pueda reducirse el contenido en nanotubos de plástico, grafenos o mezclas de los mismos.

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

- 30 a) al menos una poliamida, copoliamida o una combinación de polímeros que contiene poliamida como componente A, presentando la poliamida un índice de viscosidad de 90 ml/g a 350 ml/g, determinado en una solución al 0,5 % en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 307,
 b) del 0,1 % al 10 % en peso de nanotubos de carbono, grafeno o mezclas de los mismos como componente B,
 c) del 0,1 % al 3 % en peso de líquidos iónicos como componente C, conteniendo el componente C del 0 % al 30 % en peso de sal metálica,

en la que la masa moldeable termoplástica no presenta unidades de poliamida-12.

35 Se encontró sorprendentemente que una combinación de cantidades bajas de líquidos iónicos con nanotubos de carbono, grafenos o mezclas de los mismos conduce a una acción de combinación que produce una alta conductividad también con contenidos bajos en nanotubos de carbono, grafenos o mezclas de los mismos.

La proporción de los líquidos iónicos en la masa moldeable termoplástica asciende a este respecto preferentemente a del 0,1 % al 1,5 % en peso, en particular del 0,3 % al 1,2 % en peso.

40 La proporción de nanotubos de carbono, grafenos o mezclas de los mismos como componente B asciende preferentemente a del 0,1 % al 7 % en peso, de manera especialmente preferente a del 0,5 % al 4 % en peso, con respecto a la masa moldeable termoplástica.

Líquido iónico, componente C

La invención no está limitada a líquidos iónicos especiales como componente C; pueden usarse todos los líquidos iónicos adecuados, por los que se entiende también mezclas de distintos líquidos iónicos.

45 Los líquidos iónicos son según la definición de Wasserscheid y Keim en: Angewandte Chemie 2000, 112, 3926-3945 sales que funden a temperaturas relativamente bajas con carácter iónico, no molecular. Éstos son ya líquidos a temperaturas relativamente bajas y a este respecto relativamente poco viscosos. Éstos tienen muy buenas solubilidades para un gran número de sustancias orgánicas, inorgánicas y poliméricas. Además no son combustibles por regla general, no son corrosivos y no tienen presión de vapor medible.

50 Los líquidos iónicos son compuestos que se forman de iones positivos y negativos, sin embargo son en total de carga neutra. Los iones positivos como también los iones negativos son predominantemente monovalentes, sin embargo son posibles también aniones y/o cationes multivalentes, por ejemplo con de una a cinco, preferentemente con de una a cuatro, más preferentemente con de una a tres y de manera muy especialmente preferente con de una

a dos cargas eléctricas por ion. Las cargas pueden encontrarse en distintas zonas localizadas o deslocalizadas dentro de una molécula, o sea a modo de betaína, o están distribuidas también como un anión y catión separados. Se prefieren aquellos líquidos iónicos que están constituidos por al menos un catión y al menos un anión.

5 Los líquidos iónicos tienen un comportamiento en solución más complejo en comparación con disolventes acuosos y orgánicos tradicionales, dado que los líquidos iónicos son sales y no disolventes no iónicos moleculares. Los líquidos iónicos se encuentran preferentemente en un intervalo de temperatura de -70 °C a 300 °C en la fase líquida.

Se prefieren líquidos iónicos con punto de fusión lo más bajo posible, en particular por debajo de 150 °C, más preferentemente por debajo de 100 °C, de manera especialmente preferente por debajo de 80 °C.

10 El líquido iónico que actúa como agente para la mejora de la conductividad puede seleccionarse de modo que sea en gran parte químicamente inerte frente a las sustancias que participan en la preparación de mezclas.

15 Los líquidos iónicos están constituidos normalmente por un catión orgánico, que con frecuencia se obtiene mediante alquilación de un compuesto, por ejemplo de imidazoles, pirazoles, tiazoles, isotiazoles, azatiazoles, oxotiazoles, oxazinas, oxazolinas, oxazaboroleno, ditiozoles, triazoles, selenozoles, oxafosfoleno, pirroles, boroles, furanos, tiofenos, fosfoleno, pentazoles, indoles, indolinas, oxazoles, isoxazoles, isotriazoles, tetrazoles, benzofuranos, dibenzofuranos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, tiadiazoles, piridinas, pirimidinas, pirazinas, piridazinas, piperazinas, piperidinas, morfolonas, piranos, anolinas, ftalazinas, quinazolininas, quinoxalininas y combinaciones de los mismos.

20 De manera especialmente preferente en el líquido iónico se selecciona el catión del líquido iónico del grupo que contiene cationes amonio cuaternario, cationes fosfonio, cationes imidazolio cationes H-pirazolio, iones piridazinio, iones pirimidinio, iones pirazinio, cationes pirrolidinio, cationes guanidinio, cationes de 5 a al menos 6 miembros que contienen al menos un átomo de fósforo o azufre, el catión 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enio y el catión 1,8-diazabicyclo[4.3.0]non-5-inio así como oligómeros y polímeros que contienen estos cationes.

25 La parte aniónica del líquido iónico puede estar constituida por aniones inorgánicos u orgánicos. Los ejemplos típicos de esto son haluros, BX_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , alquilsulfatos, BR_4^- , carboranos sustituidos o no sustituidos, metalocarboranos sustituidos o no sustituidos, fosfatos, fosfitos, polioxometalatos, carboxilatos sustituidos o no sustituidos, triflatos, triflimidas y aniones de no coordinación. A este respecto, R puede comprender hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heteroalquilo, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxilo, ariloxilo, acilo, sililo, borilo, fosfino, amino, tio, seleno y combinaciones de los mismos, puede significar halógeno en particular flúor. Mediante la modificación de la combinación de cationes y aniones es posible ajustar el líquido iónico con las propiedades de solución deseadas para un polímero termoplástico específico.

30 El catión puede presentar por ejemplo un único anillo de cinco miembros que no esté unido a otras estructuras de anillo. Un ejemplo de ello es un catión imidazolio. En este caso, el anión del líquido iónico puede ser un halógeno o pseudohalógeno. Para una descripción adicional puede remitirse al documento US-A-2005 0288 484, párrafos [0055] a [0062].

35 Los líquidos iónicos a temperatura ambiente que pueden usarse de acuerdo con la invención se describen por ejemplo en el documento WO 02/079269 en las páginas 13 a 16. Allí se indican como cationes por ejemplo cationes orgánicos, asimétricos, grandes tales como N-alquilpiridinio, alquilamonio, alquifosfonio y N,N'-dialquilimidazolio. Preferentemente, los líquidos iónicos presentan una alta estabilidad y tienen de manera especialmente preferente una temperatura de descomposición por encima de 400 °C. Por ejemplo, dialquilimidazolio y alquilpiridinio tienen temperaturas de descomposición altas de este tipo. De manera especialmente preferente pueden usarse a este respecto sales de 1-alquil-3-metilimidazolio, siendo por ejemplo PF_6^- un contraion adecuado.

Otros líquidos iónicos adecuados se han descrito en el documento PCT/EP2007/060881 no publicado previamente de prioridad.

45 Para descripciones adicionales de líquidos iónicos puede remitirse a Angew. Chem. 2000, 112, 3926 a 3945, K. N. Marsh *et al.*, Fluid Phase Equilibria 219 (2004), 93 a 98 y J. G. Huddleston *et al.*, Green Chemistry 2001, 3, 156 a 164 como también a los documentos DE-A-102 02 838, WO 2005/019137, WO 20051007657, WO 03/029329, WO 2004/084627, WO 2005/017001 y WO 2005/017252. Por ejemplo se describen en el documento WO 2005/007657 sales de 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) y 1,4-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU). En el documento WO 2004/084627 se describen por ejemplo como cationes bases de amina cíclicas tales como piridinio, piridazinio, pirimidinio, pirazinio, imidazolio, pirazolio, oxazolio, 1,2,3- y 1,2,4-triazolio, tiazolio, piperidinio, pirrolidinio, quinolinio e isoquinolinio. Ciertos contraiones adecuados para 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enio (DBU) son por ejemplo cloruro, metanosulfonato, formiato, acetato, tosilato, trifluoroacetato, sacarinato, hidrogenosulfato, lactatiocianato y trifluorometanosulfamato. El ion DBU puede estar sustituido por ejemplo por restos alquilo C_{1-12} , en particular restos alquilo C_{4-8} . Por ejemplo puede usarse como catión 8-butil-DBU o 8-octil-DBU. Otros líquidos iónicos adecuados se describen en los documentos WO 2008/006422, EP-A-2 223 904, WO 2009/101032, WO 2006/048171, JP-A-2009-155436 y JP-A-2005-220316.

- De manera especialmente preferente se usan de acuerdo con la invención en el líquido iónico como catión cationes imidazolio dado el caso sustituidos, cationes 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enio dado el caso sustituidos o mezclas de los mismos. Como sustituyentes se tienen en cuenta en particular sustituyentes alquilo, por ejemplo sustituyentes alquilo C₁₋₁₀. Para iones imidazolio se tienen en cuenta preferentemente sustituyentes alquilo C₁₋₄, en particular sustituyentes etilo y metilo. De manera especialmente preferente se usa como catión en este caso etilmetilimidazolio (EMIM), metilmetilimidazolio (MMIM). Además puede usarse como catión preferentemente butilmetilimidazolio (BMIM). En caso de cationes 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enio se usan preferentemente sustituyentes alquilo C₃₋₁₀, en particular sustituyentes alquilo C₄₋₈. Se prefieren especialmente a este respecto 8-butil-DBU y 8-octil-DBU así como mezclas de los mismos.
- 5
- 10 Como aniones para las sales de imidazolio pueden usarse los aniones descritos anteriormente. Los contraiones preferentes se seleccionan preferentemente de haluro, carboxilato C₁₋₄, fosfato, alquil(C₁₋₄)-fosfato, di-alquil(C₁₋₄)-fosfato, alquil(C₁₋₄)-sulfonato, hidrogenosulfato, alquil(C₁₋₄)-sulfato, triflimida, tetrafluoroborato, triflato dado el caso sustituidos o mezclas de los mismos.
- 15 Se prefiere especialmente el líquido iónico metilsulfato, triflimida, tetrafluoroborato, triflato, dietilfosfato de etilmetilimidazolio o una mezcla de los mismos.
- El líquido iónico puede contener también agua en proporciones más bajas. Por ejemplo, el contenido en agua en el líquido iónico puede ascender a del 0 % al 5 % en peso. Preferentemente, el contenido en agua es tan bajo como sea posible.
- 20 La masa moldeable termoplástica de acuerdo con la invención puede contener además de los componentes A, B y C también adicionalmente una sal metálica mezclada con o disuelta en el componente C. A este respecto es la sal metálica preferentemente una sal metálica soluble en el líquido iónico. Mediante la adición de las sales metálicas puede elevarse de nuevo la conductividad. Ciertas sales metálicas adecuadas se describen por ejemplo en el documento EP-A-2 223 904. Preferentemente, la sal metálica se selecciona del grupo de las sales metálicas alcalinas de los aniones bis(perfluoroalquilsulfonil)amida o bis(perfluoroalquilsulfonil)imida,
- 25 bis(trifluorometilsulfonil)imida, alquil- y ariltosilatos, perfluoroalquiltosilatos, nitrato, sulfato, hidrogenosulfato, alquil- y arilsulfonatos, polietersulfatos y polietersulfonatos, perfluoroalquilsulfatos, sulfonatos, alquil- y arilsulfonatos, alquil- y arilsulfonatos perfluorados, alquil- y arilcarboxilatos, perfluoroalquilcarboxilatos, perclorato, tetracloroaluminato, sacarinato, tiocianato, isotiocianato, dicianamida, tetrafenilborato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, fosfato y/o polieterfosfato.
- 30 La proporción de sal metálica no está contenida en la indicación de cantidad mencionada anteriormente para componente C. Con el uso conjunto de una sal metálica de este tipo asciende su proporción, con respecto al componente C dependiendo de la solubilidad, preferentemente del 0 % al 30 % en peso.
- Para una combinación de sales metálicas con líquidos iónicos puede remitirse al documento WO 2008/006422, en particular página 4, líneas 6 a 11, y página 16.
- 35 **Polímero, componente A**
- Como componente A se usan en las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención al menos una poliamida, copoliamida o una combinación de polímeros que contiene poliamida.
- 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.
- 40
- 45 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.
- 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.
- 50
- 55 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 sebáico, 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-(α -aminofenil)metano, di-(4-amino-ciclohexil)-metano, 2,2-di-(aminofenil)-propano o 2,2-di-(4-aminociclohexil)-propano así como p-fenilendiamina.

5 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.

10 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 de manera adecuada, siendo discrecional la proporción de mezcla.

15 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.

20 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):

25 PA 26 (etilendiamina, ácido adípico)
 PA 210 (etilendiamina, ácido sebácico)
 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)
 PA 613 (hexametilendiamina, ácido undecandicarboxílico)
 PA 1212 (1,12-dodecandiamina, ácido decandicarboxílico)
 30 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)
 35 PA 7 (etanolactama)
 PA 8 (capril-lactama)
 PA 9 (ácido 9-aminononanoico)
 polifenilendiamintereftalamida (p-fenilendiamina, ácido tereftálico)

40 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).

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

50 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.

55 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 amida de ácido de la poliamida. Para una descripción adicional puede remitirse al documento DE-A-44 13 177.

- 5 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.

10 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.

15 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.

20 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).

25 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.

30 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- α -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].

35 Nanotubos de carbono, componente B

40 Como componente B se usan nanotubos de carbono, grafeno o mezclas de los mismos. El experto conoce nanotubos de carbono y grafenos adecuados. Para una descripción de nanotubos de carbono (CNT) adecuados puede remitirse al 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 WO 2009/000408, página 2, línea 28 a página 3, línea 11.

45 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 básicamente cualquier tipo de nanotubos.

50 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 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 m²/g a 2000 m²/g, preferentemente de 200 m²/g a 1200 m²/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 %.

10 Los nanotubos adecuados pueden adquirirse 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).

15 En la preparación de acuerdo con la invención no es necesario un pretratamiento o modificación de superficie de los nanotubos de carbono. En particular de acuerdo con una forma de realización de la invención no se realiza ninguna modificación de superficie de los nanotubos de carbono mediante silanos o aceites de silicona, en particular no mediante agentes adhesivos de silano o aceites de silicona, tal como se describen en el documento JP-A-2009-155436.

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

20 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 35 % en peso. Para una descripción más detallada de posibles aditivos puede remitirse al documento WO 2008/074687, páginas 31 a 37.

25 La preparación de las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención se realiza mediante procedimiento de extrusión a una temperatura preferentemente en el intervalo de 170 °C a 350 °C, de manera especialmente preferente de 200 °C a 300 °C.

Puede usarse por ejemplo un procedimiento tal como se describe en el documento DE-A-10 2007 029 008. Además puede remitirse para la preparación al documento WO 2009/000408.

30 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.

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

35 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 masas moldeables termoplásticas rellenas con las cargas de carbono del componente B con bajo gasto energético con buenos grados de dispersión.

40 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 10⁹ Ohm cm a 10⁸ Ohm cm. Por "conductoras" se entiende resistencias específicas inferiores a 10⁶ Ohm cm.

45 Sin estar unido a esta teoría pueden obtenerse masas moldeables termoplásticas conductoras en particular cuando la concentración del componente B se encuentra próxima a la concentración de percolación. Con esta concentración se forma preferentemente una red de nanotubos de carbono (o grafenos) en el interior de la matriz polimérica. Esto significa que los nanotubos de carbono o las partículas de grafito individuales se encuentran en contacto entre sí en la matriz polimérica, de modo que forman una senda continua por el material. A este respecto, debido a la adición de líquido iónico puede elevarse de nuevo significativamente la conductividad.

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

La invención se refiere también a cuerpos moldeados a partir de la masa moldeable termoplástica descrita 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:

Matriz termoplástica:

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

5 A2: polietileno (LDPE) con una MFR de 0,75 g/10 min

Carga conductora:

B: nanotubos de carbono Nanocyl® NC7000 en forma de una mezcla básica al 15 % en peso en poliamida-6

Los nanotubos de carbono presentaban una pureza del 90 %, un diámetro promedio de 9,5 nm y una longitud promedio de 1,5 µm. La superficie según BET ascendía a de 250 m²/g a 300 m²/g.

10 Líquidos iónicos:

Los líquidos iónicos usados eran:

C1: triflimida de 1-etil-3-metil-imidazolio (n.º CAS 174899-82-2)

C2: etilsulfato de 1-etil-3-metil-imidazolio (n.º CAS 342573-75-5)

C3: tetrafluoroborato de 1-etil-3-metil-imidazolio (n.º CAS 143314-16-3)

15 C4: triflato de 1-etil-3-metil-imidazolio (n.º CAS 145022-44-2)

Procedimientos de caracterización:

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

20 La conductividad eléctrica se realizó 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 mm³, 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 Programmable Electrometer y como aparato de medición de corriente 1000 Multimeter, respectivamente de Keithley Instruments.

30 La preparación de las masas moldeables rellenas de carbono se realizó con una prensa extrusora ZSK18 de Coperion con un diámetro de tornillo de 18 mm. La prensa extrusora presentaba once 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 líquido iónico. 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.

35 La entrada del líquido iónico en la zona 4 se realizó como alimentación caliente, "hot feed" 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. La composición de las masas moldeables está descrita en la siguiente tabla 1. Los productos se granularon y se procesaron posteriormente mediante moldeo por inyección. El moldeo por inyección se realizó en un Arburg 420T a una temperatura de fusión de 260 °C y una temperatura de molde de 80 °C.

Las composiciones y propiedades eléctricas están reproducidas en la siguiente tabla 1.

40 Tabla 1

							Resistencia específica		
		% en peso	% en peso		% en peso		% en peso		[Ohm*m]
Ref. 1	A1	95	-	-	B	5	-	-	3,14E + 10
Ref. 2	A1	97	-	-	B	3	-	-	2,70E + 12
Ref. 3	A1	98	-	-	B	2	-	-	1,50E + 12

(continuación)

									Resistencia específica
		% en peso			% en peso				[Ohm*m]
Ref. 4	A1	67	A2	30	B	3	-	-	1,88E + 07
Ref. 5	A1	100	-	-	-	-	-	-	8,81E + 13
Ref. 6	A1	97	-	-	-	-	C1	3	1,24E + 10
Ref. 7	A1	97	-	-	-	-	C2	3	2,72E + 09
Ref. 8	A1	97	-	-	-	-	C3	3	1,48E + 09
Ref. 9	A1	97	-	-	-	-	C4	3	4,26E + 09
Ex. 1	A1	96	-	-	B	3	C1	1	1,16E + 06
Ex. 2	A1	96	-	-	B	3	C3	1	2,53E + 05
Ex. 3	A1	96	-	-	B	3	C4	1	6,02E + 05
Ex. 4	A1	96	-	-	B	3	C2	1	1,60E + 06
Ex. 5	A1	96,5	-	-	B	3	C2	0,5	3,02E + 08
Ex. 6	A1	97	-	-	B	2	C2	1	1,64E + 10
Ex. 7	A1	97,5	-	-	B	2	C2	0,5	1,45E + 11
Ex. 8	A1	66	A2	30	B	3	C2	1	2,41E + 04

El ejemplo de referencia 2 sirve para la comparación con los ejemplos 1 a 5 que presentan el mismo contenido en nanotubos de carbono. La resistencia específica se ha reducido fuertemente mediante adición del líquido iónico.

- 5 El ejemplo de referencia 3 sirve para la comparación con los ejemplos 6 y 7. Mediante la adición del líquido iónico igualmente se ha reducido fuertemente la resistencia específica.

El ejemplo de referencia 4 sirve para la comparación con el ejemplo 8. La resistencia específica se reduce casi en el factor 1000.

- 10 El ejemplo de referencia 5 indica la resistencia específica de una poliamida pura. Los ejemplos de referencia 6 a 9 indican masas moldeables comparativas que si bien contienen un líquido iónico en una cantidad del 3 % en peso, sin embargo no contienen nanotubos de carbono. La resistencia específica respectivamente es significativamente más alta que la resistencia específica de la correspondiente masa moldeable de acuerdo con la invención que contiene el mismo líquido iónico en cantidades claramente más bajas, sin embargo a cambio contiene nanotubos de carbono.

REIVINDICACIONES

1. Masa moldeable termoplástica que contiene, con respecto a la masa moldeable termoplástica,
- 5 a) al menos una poliamida, una copoliamida o una combinación de polímeros que contiene poliamida como componente A, presentando la poliamida un índice de viscosidad de 90 ml/g a 350 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,
- b) del 0,1 % al 10 % en peso de nanotubos de carbono, grafeno o mezclas de los mismos como componente B,
- c) del 0,1 % al 3 % en peso de líquidos iónicos como componente C, conteniendo el componente C del 0 % al 30 % en peso de sal metálica,
- en donde la masa moldeable termoplástica no presenta unidades de poliamida-12.
- 10 2. Masa moldeable termoplástica según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el componente B está contenido en la masa moldeable termoplástica en una cantidad del 0,1 % al 7 % en peso, con respecto a la masa moldeable termoplástica.
3. Masa moldeable termoplástica según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** el componente C está contenido en la masa moldeable termoplástica en una cantidad del 0,1 % al 1,5 % en peso, con respecto a la masa moldeable termoplástica.
- 15 4. Masa moldeable termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 3, **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)
- 20 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)
- 25 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)
- 30 PA 4 (pirrolidona)
- PA 6 (ε-caprolactama)
- PA 7 (etanolactama)
- PA 8 (capril-lactama)
- PA 9 (ácido 9-aminononanoico)
- 35 poli(p-fenilendiamintereftalamida) (fenilendiamina, ácido tereftálico) o mezclas o copolímeros de las mismas.
5. Masa moldeable termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el componente A contiene como polímero de combinación 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.
- 40 6. Masa moldeable termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** en el componente C el catión del líquido iónico se selecciona del grupo que contiene cationes amonio cuaternario, cationes fosfonio, cationes imidazolio, cationes H-pirazolio, iones piridazinio, iones pirimidinio, iones pirazinio, cationes pirolidinio, cationes guanidinio, cationes de 5 a al menos 6 miembros que contienen al menos un átomo de fósforo o azufre, el catión 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enio y el catión 1,8-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ino así como oligómeros y polímeros que contienen estos cationes.
- 45 7. Masa moldeable termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** en el líquido iónico el anión se selecciona de haluro, carboxilato C₁₋₄, fosfato, alquil(C₁₋₄)-fosfato, di-alquil(C₁₋₄)-fosfato, alquil(C₁₋₄)-sulfato, alquil(C₁₋₄)-sulfonato, hidrogenosulfato, triflimida, tetrafluoroborato, triflato dado el caso sustituidos o mezclas de los mismos.
- 50 8. Procedimiento para la preparación de masas moldeables termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** los componentes B y C se introducen en el componente A en una prensa extrusora de doble husillo que giran en la misma dirección.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** la extrusión se realiza a una temperatura en el intervalo de 170 °C a 350 °C.
- 55

10. Uso de una masa moldeable termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 7 para la fabricación de cuerpos moldeados conductores.

11. Cuerpos moldeados a partir de una masa moldeable termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 7.