

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 766**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/42** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01)

**C09K 3/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.10.2010 PCT/US2010/051030**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2011 WO2011046756**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2010 E 10762839 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2488564**

54 Título: **TPU electrostáticos disipativos y composiciones de los mismos**

30 Prioridad:

**15.10.2009 US 251782 P**

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

**24.04.2017**

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.  
(100.0%)  
9911 Brecksville Road  
Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**LU, QIWEI;  
MELTZER, DONALD A. y  
ECKSTEIN, YONA**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 609 766 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

TPU electrostáticos disipativos y composiciones de los mismos

5 **Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere a uretanos termoplásticos electrostáticos disipativos (TPU) y composiciones de los mismos.

10 Es bien conocida la formación y retención de cargas de electricidad estática sobre la superficie de la mayoría de los plásticos. Muchos materiales plásticos tienen una tendencia significativa a acumular cargas eléctricas estáticas debido a la baja conductividad eléctrica. Este tipo de formación y retención de cargas de electricidad estática puede ser problemático. La presencia de cargas eléctricas estáticas sobre láminas de película termoplástica, por ejemplo, puede dar lugar a que las láminas se adhieran entre sí dificultando de esta manera su separación para el procesamiento posterior. Además, la presencia de cargas eléctricas estáticas da lugar, por ejemplo, a que se adhiera polvo a los artículos envasados en una bolsa de plástico, que puede anular cualquier atractivo para la venta.

La complejidad y sensibilidad creciente de los dispositivos microelectrónicos hace que el control de la descarga estática sea de particular interés en la industria electrónica. Incluso una descarga de baja tensión puede producir un grave daño a los dispositivos sensibles. La necesidad de controlar la acumulación y disipación de carga estática requiere a menudo que todo el ambiente del montaje de estos dispositivos esté construido de materiales parcialmente conductores y/o de materiales de descarga electrostática (ESD). Esto puede requerir que los envases protectores electrostáticos, cajas para piezas, carcasas, y cubiertas estén fabricados a partir de materiales poliméricos conductores para almacenar, enviar, proteger, o soportar dispositivos y equipo eléctrico.

25 La prevención de la acumulación de cargas eléctricas estáticas que se acumulan sobre plásticos durante la fabricación o el uso se ha llevado a cabo mediante el uso de diversos aditivos ESD tales como agentes antiestáticos e ingredientes ESD. Estos aditivos se pueden aplicar como un revestimiento que se puede pulverizar o revestir por inmersión sobre el artículo tras la fabricación, aunque este método da como resultado usualmente una solución temporal. Como alternativa, estos materiales pueden incorporarse a un polímero utilizado para fabricar el artículo durante el procesamiento, proporcionando de esta forma un mayor grado de permanencia.

30 Sin embargo, la incorporación de dichos materiales ESD (agentes ESD y/o antiestáticos) presenta graves problemas. Por ejemplo, las altas temperaturas requeridas para el procesamiento convencional de la mayoría de polímeros dañarán o destruirán a menudo los agentes antiestáticos. Además, muchos agentes ESD no son miscibles con la matriz o los polímeros base donde se utilizan. Estos problemas pueden llevar a una moldeabilidad reducida del polímero, o de las mezclas que contienen el polímero, ya que los agentes antiestáticos pueden migrar o difundirse hasta la superficie durante el procesamiento, y depositar un revestimiento sobre las superficies del molde, destruyendo posiblemente el acabado superficial de la pieza fabricada que se está moldeando. En casos graves, la superficie del artículo se vuelve oleosa y con un aspecto marmóreo. Un gran número de agentes antiestáticos son también de tipo catiónico o aniónico. Estos agentes tienden a ocasionar degradación de los plásticos, especialmente el PVC, y dan como resultado la decoloración o la pérdida de propiedades físicas. Pueden aparecer problemas adicionales cuando los agentes ESD pierden su capacidad ESD debido a evaporación, desgaste y enjuagado, la aparición de olores indeseables, y la promoción del agrietamiento o fisuración por tensiones en la superficie de un artículo en contacto con el artículo de fabricación. Los agentes ESD también pueden ser muy sensibles a la humedad, lo que conduce a una menor eficacia en aplicaciones que exponen el agente al agua.

50 En la técnica anterior existen varios ejemplos de agentes ESD de alto peso molecular. En general, estos aditivos han sido polímeros de alto peso molecular de óxido de etileno o materiales similares como óxido de propileno, epiclorohidrina, éteres de glicidilo, y similares. Era necesario que estos aditivos fueran materiales de alto peso molecular para superar los problemas relacionados con la migración, evaporación y/o estabilidad térmica del aditivo ESD. Sin embargo, estos aditivos ESD de la técnica anterior no tienen un equilibrio deseado entre la conductividad eléctrica y bajos niveles aceptables de iones extraíbles, en particular cloruro, nitrato, fosfato, y sulfato, que, a su vez, pueden hacer que cualesquiera artículos fabricados que contienen dichos aditivos ESD tengan propiedades inaceptables para determinados usos finales. El documento US 4.798.851 divulga poliuretanos termoplásticos obtenidos mediante la reacción entre un poliéster, un diisocianato y un extensor de cadena, donde el poliéster se deriva de un dialquilenglicol y un ácido dicarboxílico. La composición comprende además un agente antiestático. El documento US 2006/058455 divulga un poliuretano termoplástico obtenido mediante la reacción de un diisocianato con poliéster derivado de un ácido dicarboxílico y un dialquilenglicol y un extensor de cadena. La composición comprende además un agente antiestático.

60 El documento WO 2007/090755 divulga una composición de poliuretano antiestático que comprende el producto de reacción de un poliéster polioliol basada en ácido adípico, butanodiol y etilenglicol, un extensor de cadena y un diisocianato.

El documento US 5.159.053 divulga un poliuretano para su uso en aplicaciones electrostáticas disipativas obtenido mediante la reacción de un poli(adipato de dietileno) glicol con butanodiol y metileno bis difenil diisocianato.

65 El documento US 6.140.405 divulga poliuretanos termoplásticos electrostáticos disipativos preparados a partir de un

compuesto intermedio de poliéster, un diisocianato y un extensor de glicol cadena de glicol, donde el compuesto intermedio de poliéster de polioliol es el producto de reacción de dietilenglicol con un ácido dicarboxílico tal como ácido adipico, donde la composición comprende una sal de litio tal como trifluorometano sulfonimida. El uso de un codisolvente para el metal que contiene la sal es opcional.

5 Además, existen ejemplos en la técnica de determinados uretanos termoplásticos de poliéter que tienen buenas propiedades ESD, con y sin el uso de agentes antiestáticos. Sin embargo, las composiciones de TPU de poliéter tienen por lo general malas propiedades, incluyendo malas propiedades de separación de fases, dificultades para lograr altos pesos moleculares, insuficiente compatibilidad con otros muchos tipos de polímeros hospedadores que dan como resultado malas propiedades físicas, y un mal comportamiento térmico, lo que las vuelve inadecuadas para muchas aplicaciones. Las composiciones de TPU de poliéster suelen tener mejores propiedades físicas, pero malas propiedades ESD. Existe una necesidad de las composiciones de TPU que tengan tanto las propiedades ESD de las composiciones de TPU de poliéter y las propiedades físicas de las composiciones de TPU de poliéster.

## 15 Sumario de la invención

La presente invención proporciona una composición de poliuretano termoplástico disipativo electrostático fabricada mediante la reacción de (a) al menos un compuesto intermedio de poliéster de polioliol que comprende poli (adipato de dietilenglicol) con (b) al menos un diisocianato que comprende 4,4'-metilenobis-(isocianato de fenilo) y (c) al menos un extensor de cadena que comprende hidroquinona di(hidroxi)éter o butanodiol o combinaciones de los mismos; donde la composición de poliuretano termoplástico disipativo electrostático comprende una sal que contiene metal, y donde la composición de poliuretano termoplástico disipativo electrostático está exenta de cualquier codisolvente para la sal que contiene metal; y donde dicha sal metálica comprende una sal que contiene litio; y donde la composición de poliuretano termoplástico disipativo electrostático comprende además un agente antiestático, consistiendo dicho agente antiestático en un agente antiestático de tipo sulfonato y/o un aditivo antiestático que no contiene metal.

La presente invención proporciona también un proceso para fabricar dichos polímeros ESD-TPU y composiciones de los mismos.

Las composiciones de la presente invención comprenden una cantidad eficaz de una sal que contiene metal para tener propiedades de disipación electrostática aceptables.

Las composiciones de la presente invención pueden ser una mezcla polimérica que comprende las composiciones de ESD-TPU descritas en el presente documento, mezcladas con al menos una base de polímero.

La presente invención proporciona también artículos poliméricos conformados, donde los artículos comprenden las composiciones de ESD-TPU descritas en el presente documento.

Las realizaciones preferidas de la presente invención son evidentes para la materia sujeto de las reivindicaciones dependientes.

## Descripción detallada de la invención

Se describirán a continuación diversas características y realizaciones de la invención por medio de ilustraciones no limitantes.

### El poliuretano termoplástico disipativo electrostático.

Los polímeros de poliuretano termoplástico disipativo electrostático (ESD-TPU) usados en la presente invención se fabrican mediante la reacción de tres reactivos. El primer reactivo es un compuesto intermedio de poliéster de polioliol, el segundo reactivo es un diisocianato, y el tercer reactivo es un extensor de cadena. Cada uno de los tres reactivos se analiza a continuación.

El polímero de ESD-TPU y/o las composiciones de los mismos de la presente invención han mejorado notablemente las propiedades ESD en comparación con los polímeros TPU convencionales derivados de poliéster de polioliol, y también pueden tener propiedades físicas mejoradas y/o una limpieza iónica mejorada en comparación con los polímeros TPU convencionales derivados de poliéster de polioliol. En una realización, el polímero de ESD-TPU y/o las composiciones del mismo de la presente invención tienen propiedades ESD al menos comparables con los polímeros con los polímeros TPU convencionales derivados de poliéster de polioliol y/o las composiciones del mismo teniendo a la vez propiedades físicas y/o de limpieza iónica al menos comparables con los polímeros TPU convencionales derivados de poliéster de polioliol y/o las composiciones del mismo.

En algunas realizaciones, las composiciones de polímero de ESD-TPU de la presente invención tienen una resistividad superficial no superior a, o inferior a,  $1,0 \times 10^{13}$  ohm/cuadrado, y/o una resistividad volumétrica no superior a, o inferior a,  $1,0 \times 10^{12}$  ohm-centímetro, medido según la norma ASTM D-257. En otras realizaciones, las composiciones de polímero de ESD-TPU tienen una resistividad superficial no superior a, o inferior a,  $1,0 \times 10^{11}$  ohm/cuadrado, y/o una

resistividad volumétrica no superior a, o inferior a,  $1,0 \times 10^{11}$  ohm-centímetro.

Las composiciones de polímero de ESD-TPU pueden tener también una tasa de disminución de estática menor de 1 segundo, o 0,1 segundos de 1000 V a 100 V medido a un 50 % de humedad relativa con un monitor de placa cargada, y/o una tasa de disminución de estática menor de 1 segundo, o 0,1 segundos de 5000 V a 50 V o de -5000 V a -50 V, medido a un 12 % de humedad relativa, mediante FTMS 101C.

Las composiciones de polímero de ESD-TPU pueden tener también una o más de las propiedades físicas descritas a continuación, incluidas las realizaciones en combinación con una o más de las propiedades ESD descritas anteriormente. La composición puede tener una dureza de al menos 60 o 70 unidades Shore A, medido según la norma ASTM D-2240. La composición puede tener una resistencia a la tracción de al menos 10, 15, 17 o incluso 17,9 MPa y un alargamiento a la rotura mayor del 300 %, 500 % o incluso del 600 % medido según la norma ASTM D-412. La composición puede tener un valor de desgarro Graves de al menos 5, o 5,6 kg/mm, medido según la norma ASTM D-624, usando el troquel C. La composición puede tener una pérdida Taber, en CS-17/1000 revoluciones, no superior a, o inferior a, 100, 50, 40, o incluso 35 mg, medido según la norma ASTM D-3389 o D4060-95. La composición puede tener un peso molecular promedio en peso de 60.000 a 500.000, o de 80.000 a 300.000. La composición puede tener un índice de flujo en fundido menor de 50, 40 o incluso 35 gramos durante 10 minutos, medido según la norma ASTM D-1238, Procedimiento A, a una temperatura del cilindro de 190 °C y una carga del pistón de 3,8 kg.

En algunas realizaciones, la presente invención también resuelve el problema de obtener polímeros ESD sin que tengan, al mismo tiempo, niveles inaceptablemente elevados de aniones extraíbles, en particular cloruro, nitrato, fosfato, fluoruro, bromuro, y sulfato y cationes amonio. En dichas realizaciones, el polímero TPU ESD y/o las composiciones del mismo tienen menos de 8.000 partes por billón (ppb) de aniones totales extractables, medidos para el grupo de los seis aniones cloruro, aniones nitrato, aniones fosfato, aniones fluoruro, aniones bromuro, y aniones sulfato, y menos de 1000 ppb de dichos aniones cloruro, menos de 100 ppb de dichos aniones nitrato, menos de 6.000 ppb de dichos aniones fosfato, y menos de 1000 ppb de dichos aniones sulfato.

#### El compuesto intermedio de poliéster de polioli.

El compuesto intermedio de poliéster de polioli de la presente invención se deriva de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido dicarboxílico, o un éster o un anhídrido del mismo.

Los compuestos intermedios de poliéster de polioli de la presente invención pueden incluir al menos un grupo hidroxilo en el extremo, y en algunas realizaciones, al menos un grupo hidroxilo en el extremo y uno o más grupos ácido carboxílico. En otra realización, los compuestos intermedios de poliéster de polioli incluyen dos grupos hidroxilo en el extremo, y en algunas realizaciones, dos grupos hidroxilo y uno o más, o dos, grupos de ácido carboxílico. Los compuestos intermedios de poliéster de polioli son por lo general un poliéster prácticamente lineal, o lineal, que tiene un peso molecular promedio en peso (Mn) de 500 a 10.000, 500 a 5000, o de 1000 a 3000, o 2000.

En algunas realizaciones, el compuesto intermedio de poliéster de polioli puede tener un número de ácido bajo, tal como menor de 1,5, menor de 1,0, o incluso menor de 0,8. Un número de ácido bajo para el compuesto intermedio de poliéster de polioli puede proporcionar por lo general una estabilidad hidrolítica mejorada al polímero TPU resultante. El número de ácido se puede determinar según la norma ASTM D-4662, y se define como la cantidad de base, expresada en miligramos de hidróxido de potasio que se necesita para valorar volumétricamente los componentes ácidos de 1,0 gramo de muestra. La estabilidad hidrolítica también se puede mejorar mediante la adición de estabilidad hidrolítica al TPU, lo que es conocido de los expertos en la técnica de formular polímeros de TPU.

Los dialquilenglicoles adecuados para su uso en la preparación del compuesto intermedio de poliéster de polioli pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, o combinaciones de los mismos. Los glicoles adecuados pueden tener de 2 o 4 o 6 a 20, 14, 8, 6 u 4 átomos de carbono, y en algunas realizaciones pueden incluir de 2 a 12, 2 a 8 o 6, de 4 a 6, o incluso 4 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el dialquilenglicol incluye oxidimetanol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 3,3-oxidipropan-1-ol, dibutilenglicol, o combinaciones de los mismos. En otras realizaciones, uno o más de los dialquilenglicoles relacionados pueden excluirse de la presente invención. Se pueden usar mezclas de dos o más glicoles. En algunas realizaciones, se pueden usar monoalquilenglicoles junto con los dialquilenglicoles anteriormente descritos. En otras realizaciones, el glicol utilizado para preparar el compuesto intermedio de poliéster de polioli está exento de monoalquilenglicoles.

Los ácidos dicarboxílicos adecuados para su uso en la preparación del compuesto intermedio de poliéster de polioli pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, o combinaciones de los mismos. Los ácidos adecuados pueden incluir de 2, 4, o de 6 a 20, 15, 8, o 6 átomos de carbono, y en algunas realizaciones pueden incluir de 2 a 15, de 4 a 15, de 4 a 8, o incluso 6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los ácidos dicarboxílicos incluyen ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido ciclohexano dicarboxílico, o combinaciones de los mismos. En otras realizaciones, uno o más de los ácidos dicarboxílicos relacionados pueden excluirse de la presente invención.

Los compuestos intermedios de poliéster de poliol de la presente invención también se pueden derivar de un éster o anhídrido de uno o más ácidos dicarboxílicos anteriormente descritos o de combinaciones de dichos materiales. Los anhídridos adecuados incluyen anhídrido succínico, anhídrido alquilsuccínico o alquenilsuccínico, anhídrido ftálico y anhídrido tetrahidroftálico. En todas las realizaciones, se usa el ácido adípico. Se pueden usar mezclas de dos o más ácidos.

Los compuestos intermedios de poliéster de poliol de la presente invención se preparan mediante reacción de uno o más de los dialquilenglicoles anteriormente descritos con uno o más de los ácidos dicarboxílicos anteriormente descritos, y/o uno o más de los ésteres o anhídridos de los mismos. En algunas realizaciones, se usa más de un equivalente de glicol por cada equivalente de ácido. La preparación incluye (1) una reacción de esterificación de uno o más de dialquilenglicoles con uno o más ácidos dicarboxílicos o anhídridos o (2) mediante una reacción de transesterificación, es decir, la reacción de uno o más de dialquilenglicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Se prefieren relaciones molares que por lo general superan más de un mol de glicol con respecto al ácido, con el fin de obtener cadenas lineales con una preponderancia de grupos hidroxilo en el extremo.

En algunas realizaciones, el compuesto intermedio de poliéster de poliol de la presente invención se usa junto con uno o más compuestos intermedios de poliéster de poliol y/o compuestos intermedios de poliéster de poliol (esto es, uno o más compuestos intermedios de poliéster de poliol derivados de polioles diferentes de los anteriormente citados). Tal como se usa en el presente documento, los compuestos intermedios de poliéster de poliol de la presente invención pueden incluir una mezcla de enlaces poliéster y poliéter, pero es posible que no contengan solamente enlaces poliéter o, en algunas realizaciones, más de un 70 % de enlaces poliéter. En otras realizaciones, las composiciones de la presente invención están prácticamente exentas, o exentas de, compuestos intermedios de poliéter de poliol, y dichos materiales no se utilizan en la preparación, donde los compuestos intermedios de poliéter de poliol, tal como se usa en el presente documento, pueden significar compuestos intermedios que contienen solamente enlaces poliéter, o que contienen menos de 50, 40, 20, o incluso el 15 por ciento de enlaces poliéster.

#### El diisocianato.

El segundo reactivo para fabricar el ESD-TPU de la presente invención es un diisocianato. Se utiliza menos un diisocianato que comprende 4,4'-metilénbis-(isocianato de fenilo) (MDI). Los diisocianatos adecuados incluyen: (i) diisocianatos aromáticos tales como: 4,4'-metilénbis-(isocianato de fenilo) (MDI), diisocianato de m-xilileno (XDI), fenileno-1,4-diisocianato, diisocianato de 1,5-naftaleno, difenilmetano-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato (TODI), y diisocianato de tolueno (TDI); así como (ii) diisocianatos alifáticos tales como: diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexilol (CHDI), decano-1,10-diisocianato, hexametilendiisocianato (HDI), y dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato. En todas las realizaciones, se usa el diisocianato 4,4'-metilénbis(isocianato de fenilo) (MDI). En otras realizaciones, uno o más de los diisocianatos relacionados pueden excluirse de la presente invención.

Se puede usar una mezcla de dos o diisocianatos. Asimismo, se pueden usar junto con los diisocianatos pequeñas cantidades de isocianatos que tengan una funcionalidad mayor de 2, tal como trisocianatos. Se deben evitar grandes cantidades de isocianatos con una funcionalidad de 3 o mayor, ya que pueden hacer que el polímero TPU se reticule.

#### El extensor de cadena

Para fabricar las composiciones de poliuretano termoplástico disipativo electrostático de la presente invención, se hace reaccionar al menos un extensor de cadena que comprende hidroquinona di(hidroxietil) éter o butanodiol o combinaciones de los mismos.

Los extensores de cadena adecuados incluyen glicoles y pueden ser alifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, los extensores de cadena son glicoles que tienen de 2 a 12 átomos de carbono.

En algunas realizaciones, los extensores de cadena de glicol son glicoles alifáticos inferiores o de cadena corta que tienen de 2 a 10 átomos de carbono e incluyen, por ejemplo: etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, y similares.

En algunas realizaciones, el extensor de cadena incluye 1,4-butanodiol.

Los glicoles aromáticos también se pueden usar como extensor de cadena para fabricar el TPU que incluye bencenoglicol y xilenoglicol. Xilenoglicol es una mezcla de 1,4-di(hidroximetil)benceno and 1,2-di(hidroximetil)benceno. Bencenoglicol incluye específicamente hidroquinona, bis(beta-hidroxietil)éter, también conocido como 1,4-di(2-hidroxietoxi)benceno; resorcinol, bis(beta-hidroxietil)éter también conocido como 1,3-di(2-hidroxietil)benceno; catecol, bis(beta-hidroxietil)éter, también conocido como 1,2-di(2-hidroxietoxi)benceno; y combinaciones de los mismos.

Se puede usar una mezcla de dos o más glicoles como extensor de cadena en el ESD-TPU de la presente invención. En algunas realizaciones, el extensor de cadena es una mezcla de 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol. En otras realizaciones, uno o más de los extensores de cadena relacionados pueden excluirse de la presente invención.

Las diaminas también se pueden usar como extensor de cadena, como es bien sabido en la técnica. En una realización de la presente invención, el extensor de cadena contiene una diamina como coextensor de cadena junto con uno o más de los extensores de cadena anteriormente descritos. En otras realizaciones, la presente invención no utiliza ninguna diamina en la preparación de sus composiciones.

5

#### El proceso de fabricar el TPU.

Los tres reactivos (el compuesto intermedio de poliéster de polioliol, el diisocianato, y el extensor de cadena) se hacen reaccionar entre sí para formar el ESD-TPU de alto peso molecular de la presente invención. Se puede usar cualquier proceso conocido para hacer reaccionar los tres reactivos para fabricar el TPU. En una realización, el proceso también se denomina proceso "de una vez" donde los tres reactivos se añaden a un reactor de tipo extrusora y se hacen reaccionar. La cantidad de peso equivalente del diisocianato a la cantidad de peso equivalente total de los componentes que contienen hidroxilo, es decir, el compuesto intermedio de poliéster de polioliol y el extensor de cadena de glicol, puede ser de 0,95 a 1,10, o de 0,96 a 1,02, e incluso de 0,97 a 1,005. Las temperaturas de reacción utilizando un catalizador de uretano puede ser de 175 grados C a 245 grados C, y en otra realización de 180 grados C a 220 grados C.

10

15

En general, se puede usar cualquier catalizador convencional para hacer reaccionar el diisocianato con los compuestos intermedios de poliéster de polioliol o el extensor de cadena. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen las diferentes alquilaminas, alquiléteres o alquiltiolésteres de bismuto o estaño donde la parte de alquilo es de 1 a 20 átomos de carbono, donde los ejemplos específicos incluyen octoato de bismuto, laurato de bismuto, y similares. Los catalizadores adecuados incluyen diferentes catalizadores de estaño tales como octoato estannoso, dioctoato de dibutil estaño, dilaurato de dibutilestaño, y similares. La cantidad de dicho catalizador es generalmente pequeña, tal como de 20 a 200 partes por millón basado en el peso total de los reactivos formadores de poliuretano.

20

25

El ESD-TPU también se puede preparar usando un proceso con prepolímero. En la ruta del prepolímero, los compuestos intermedios de poliéster de polioliol reaccionan generalmente con un exceso equivalente de uno o más diisocianatos para formar una solución de prepolímero tiene diisocianato libre o sin reaccionar en la misma. La reacción se lleva a cabo generalmente a temperaturas de 80 grados C a 220 grados C, o de 150 grados C a 200 grados C en presencia de un catalizador de uretano adecuado. Posteriormente, un extensor de cadena, como se ha indicado anteriormente, se añade en una cantidad equivalente, generalmente igual a los grupos finales de isocianato, así como a cualesquiera compuestos de diisocianato libres o sin reaccionar. La relación equivalente global del diisocianato total al equivalente total de los poliésteres terminados en hidroxilo y el extensor de cadena es, por tanto, de 0,95 a 1,10, o de 0,96 a 1,02 e incluso de 0,97 a 1,05. La temperatura de extensión de cadena es generalmente de 180 grados C a 250 grados C, o de 200 grados C a 240 grados C. Típicamente, la ruta del prepolímero se puede llevar a cabo en cualquier dispositivo convencional incluyendo una extrusora. En dichas realizaciones, los compuestos intermedios de poliéster de polioliol se hacen reaccionar un exceso equivalente de un diisocianato en una primera parte de la extrusora para formar una solución de prepolímero y, posteriormente, se añade el extensor de cadena en una parte inferior y se hace reaccionar con la solución de prepolímero. Se puede utilizar cualquier extrusora convencional, incluidas las extrusoras provistas de tornillos barrera con una relación entre la longitud y el diámetro de al menos 20 y, en algunas realizaciones, de al menos 25.

30

35

40

En una realización, los ingredientes se mezclan en una extrusora de tornillo simple o doble con múltiples zonas de calentamiento y múltiples puertos de alimentación entre el extremo de entrada y el extremo del de la matriz. Los ingredientes se pueden añadir en uno o más de puertos de alimentación y la composición ESD-TPU resultante que sale por el extremo de la matriz de la extrusora se puede aglomerar.

45

En la presente invención, el componente (a), el compuesto intermedio de poliéster de polioliol, incluye poli(adipato de dietilenglicol), el componente (b), el diisocianato, incluye 4,4'-metilénbis-(isocianato de fenilo), y el componente (c), el extensor de cadena, incluye butanodiol, HQEE (hidroquinona bis(2-hidroxiéter)), o combinaciones de los mismos.

50

#### La sal que contiene metal.

Las composiciones de la presente invención comprenden además una sal que contiene metal, complejo salino, o compuesto salino formado por la unión de iones metálicos con un ion o molécula no metálico. La cantidad de sal presente puede ser una cantidad eficaz para proporcionar propiedades ESD mejoradas al polímero de ESD-TPU y/o la composición global. El componente salino se puede añadir durante el proceso de polimerización de una vez. La sal es una sal que contiene litio.

55

Aunque el mecanismo exacto de unión y/o atracción entre la sal y el producto de reacción de polímero de ESD-TPU no se entiende completamente, la sal puede mejorar inesperadamente las resistividades superficiales y volumétricas del polímero resultante, y esto se puede conseguir sin la presencia de niveles inaceptablemente elevados de aniones extraíbles. Además, los tiempos de disminución de estática permanecen en un intervalo aceptables, es decir, los tiempos no son demasiado rápidos o demasiado lentos.

60

65

Los ejemplos de sales útiles en la presente invención incluyen:  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,

LiSCN, LiSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>, LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>S, y LiMR<sub>4</sub>, donde M es Al o B, y R es un halógeno, hidrocarbilo, grupo alquilo o arilo. En una realización, la sal es Li N(CF<sub>3</sub> SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, que normalmente se denomina trifluorometanosulfonimida de litio (pero que también se denomina, algunas veces, como trifluorometanosulfonamida de litio aunque tenga una estructura imida), o la sal de litio del ácido trifluorometanosulfónico. La cantidad eficaz de la sal seleccionada añadida a la polimerización de una vez puede ser al menos de 0,10, 0,25, o incluso 0,75 partes en peso basado en 100 partes en peso del polímero.

En algunas realizaciones, las composiciones de la presente invención comprenden además un agente antiestático de tipo sulfonato. Los ejemplos adecuados incluyen alquilsulfonatos metálicos y alquilsulfonatos metálicos aromáticos. Los alquilsulfonatos metálicos pueden incluir, sulfonatos alifáticos de metales alcalinos o alcalinotérreos donde el grupo alquilo tiene de 1 a 35 o de 8 a 22 átomos de carbono. Los metales alcalinos pueden incluir sodio y potasio, y los metales alcalinos pueden incluir calcio, bario y magnesio. Los ejemplos específicos de alquilsulfonatos metálicos incluyen n-hexilsulfonato de sodio, n-heptilsulfonato de sodio, n-octilsulfonato de sodio, n-nonilsulfonato de sodio, n-decilsulfonato de sodio, n-dodecilsulfonato de sodio, n-tetradecilsulfonato de sodio, n-hexadecilsulfonato de sodio, n-heptadecilsulfonato de sodio y n-octadecilsulfonato de sodio. Los ejemplos específicos de alquilsulfonatos aromáticos incluyen sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de ácidos sulfónicos que comprenden de 1 a 3 núcleos aromáticos sustituidos con un grupo alquilo que tiene de 1 a 35 o de 8 a 22, átomos de carbono. Los ácidos sulfónico aromáticos incluyen, por ejemplo, los ácidos bencenosulfónico, naftaleno-1-sulfónico, nafteno-2,6-disulfónico, difenil-4-sulfónico y difenil éter 4-sulfónico. Los alquilsulfonatos aromáticos metálicos incluyen, por ejemplo, hexilbencenosulfonato de sodio, nonilbencenosulfonato de sodio y dodecilbencenosulfonato de sodio.

Las composiciones de la presente invención también pueden incluir aditivos antiestáticos que no contienen metal, tales como líquidos iónicos. Los líquidos adecuados incluyen bis-(trifluoroetanosulfonil)imida de tri-n-butilmetilamonio (disponible como FC- 4400 de 3M™), y materiales similares.

Algunas realizaciones (no de acuerdo con la presente invención) permiten el uso de un codisolvente con la sal que contiene metal. El uso de un codisolvente, en algunas realizaciones, puede permitir que una carga de sal menor proporcione el mismo beneficio en propiedades de ESD. Los codisolventes adecuados incluyen carbonato de etileno, carbonato de propileno, dimetil sulfóxido, tetrametilsulfona, tri- y tetra etilenglicol dimetil éter, gamma butirrolactona, y N-metil-2-pirrolidona. El codisolvente se puede usar a al menos 0,10, 0,50 o incluso 1,0 partes en peso basado en 100 partes en peso del polímero. Las composiciones de la presente invención están exentas de cualquiera o todos los codisolventes descritos en el presente documento.

En otras realizaciones, las composiciones de la presente invención están prácticamente exentas de cualquiera o todas las sales que contienen metal descritas en el presente documento.

#### Aditivos adicionales.

Las composiciones de la presente invención pueden incluir además aditivos útiles adicionales, donde dichos aditivos se pueden utilizar en cantidades adecuadas. Estos aditivos adicionales opcionales incluyen pigmentos opacantes, colorantes, cargas minerales y/o inertes, estabilizantes, incluidos los estabilizadores de luz, lubricantes, absorbentes de UV, auxiliares de procesamiento, antioxidantes, antiozonatos, y otros aditivos según se desee. Los pigmentos opacantes útiles incluyen dióxido de titanio, óxido de cinc, y amarillo titanato. Los pigmentos de tinción adecuados incluyen negro de carbón, óxidos amarillos, óxidos marrones, siena o ámbar bruto o quemado, verde óxido de cromo, pigmentos de cadmio, pigmentos de cromo, y otros pigmentos mixtos de óxido metálico y orgánico. Las cargas útiles incluyen tierra de diatomeas (superfloss), sílice, talco, mica, wallostonita, sulfato de bario, y carbonato de calcio. Si se desea, se pueden usar estabilizantes útiles tales como antioxidantes, e incluyen antioxidantes fenólicos, mientras que los fotoestabilizadores incluyen fosfatos orgánicos, y tiolatos de organoestaño (mercáptidos). Los lubricantes útiles incluyen estearatos metálicos, aceites de parafina y ceras de amida. Los absorbentes de UV adecuados incluyen 2-(2'-hidroxifenil) benzotriazoles y 2-hidroxibenzofenonas. También se pueden usar aditivos para mejorar la estabilidad hidrolítica del polímero de TPU. Cada uno de estos aditivos adicionales opcionales anteriormente descritos puede estar presente en, o excluido de, las composiciones de la presente invención.

Cuando está presente, estos aditivos adicionales pueden estar presentes en las composiciones de la presente invención de 0 o 0,01 a 5 o 2 por ciento en peso de la composición. Estos intervalos se pueden aplicar independientemente a cada aditivo adicional presente en la composición o al total de todos los aditivos adicionales presentes.

#### Mezclas que contienen polímero.

El polímero de ESD-TPU de la presente invención se puede mezclar con una matriz o polímero base para formar una mezcla polimérica. Estas mezclas también se pueden fabricar con los polímeros ESD-TPU modificados con sal anteriormente descritos.

Los polímeros base adecuados, tal como se define en el presente documento, pueden ser un homopolímero o un copolímero. El polímero base puede ser una mezcla de varios polímeros base, y puede incluir además cualquiera de

los aditivos adicionales anteriormente descritos, incluidos los aditivos ESD. En algunas realizaciones, el polímero base y/o las composiciones de la presente invención están de prácticamente exentas a exentas de aditivos de ESD.

El polímero base puede incluir:

- 5
- (i) una poliolefina (PO), tal como polietileno (PE), polipropileno (PP), polibuteno, caucho de etileno-propileno (EPR), polioxietileno (POE), copolímero de olefina cíclica (COC), o combinaciones de los mismos;
  - 10 (ii) un producto estirénico, tal como poliestireno (PS), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), estireno acrilonitrilo (SAN), caucho de estireno butadieno (SBR o HIPS), poli(alfa metilestireno), metacrilato de metilo estireno (MS), estireno anhídrido maleico (SMA), copolímero de estireno-butadieno (SBC) (tal como un copolímero de estireno-butadienoestireno (SBS) y copolímero de estireno-etileno/butadieno-estireno (SEBS)), copolímero de estireno-etileno/propileno-estireno (SEPS), látex de estireno butadieno (SBL), SAN modificado con un monómero de etileno propileno dieno (EPDM) y/o elastómeros acrílicos (por ejemplo, copolímeros PS-SBR), o combinaciones de los mismos;
  - 15 (iii) un poliuretano termoplástico (TPU);
  - (iv) una poliamida, tal como Nylon™, incluida la poliamida 6,6 (PA66), poliamida 1,1 (PA11), poliamida 1,2 (PA12), una copoliamida (COPA), o combinaciones de los mismos;
  - (v) un polímero acrílico, tal como poli(acrilato de metilo), poli(metacrilato de metilo), o combinaciones de los mismos;
  - 20 (vi) un poli(cloruro de vinilo) (PVC), un poli(cloruro de vinilo) clorado (CPVC), o combinaciones de los mismos;
  - (vii) un polioximetileno, tal como un poliacetil;
  - (viii) un poliéster, tal como el tereftalato de polietileno (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), copoliésteres y/o poliésteres elastómeros (COPE) incluidos los copolímeros de bloques poliéster-éster tal como tereftalato de polietileno modificado con glicol (PETG) poli(ácido láctico) (PLA), o combinaciones de los mismos;
  - 25 (ix) un policarbonato (PC), un poli(sulfuro de fenileno) (PPS), un poli(óxido de fenileno) (PPO), o combinaciones de los mismos; o combinaciones de los mismos.

Poli(cloruro de vinilo) (PVC), polímero de vinilo, o material de polímero de vinilo, tal como se usa en el presente documento, se refiere a homopolímeros y copolímeros de haluros de vinilo y haluros de vinilideno, e incluye haluros de vinilo halogenados posteriormente como el CPVC. Ejemplos de estos haluros de vinilo y haluros de vinilideno son cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, cloruro de vinilideno, y similares. Los haluros de vinilo y haluros de vinilideno se pueden copolimerizan entre sí o cada uno de ellos con otros o con uno o más monómeros olefínicos polimerizables que tienen al menos un grupo  $\text{CH}_2=\text{C}<$  en el extremo. Como ejemplos de dichos monómeros olefínicos, se pueden mencionar ácidos carboxílicos alfa,beta-olefínicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etilacrílico, ácido alfa-cianoacrílico, y similares; ésteres de ácido acrílico, tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de octilo, acrilato de cianoetilo, acrilato de hidroxietilo, y similares; ésteres de ácido metacrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de hidroxietilo, y similares; nitrilos, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, y similares; acrilamidas, tal como metilacrilamida, N-metilol acrilamida, N-butoximetilacrilamida, y similares; éteres de vinilo, tales como etil vinil éter, cloroetil vinil éter, y similares; las vinilcetonas; estireno y derivados de estireno, tales como .alfa.-metilestireno, viniltolueno, cloroestireno, y similares; vinilnaftaleno, cloroacetato de alilo y vinilo, acetato de vinilo, vinilpiridina, metil vinil cetona; las diolefinas, incluyendo butadieno, isopreno, cloropreno, y similares; y otros monómeros olefínicos polimerizables de los tipos de los tipos conocidos por el experto en la técnica. En una realización, el polietileno base incluye poli(cloruro de vinilo) (PVC) y/o poli(tereftalato de polietileno) (PET).

#### 45 Aplicación industrial

Las composiciones de la presente invención, incluidas las mezclas anteriormente descritas, son útiles para una variedad de aplicaciones. Algunos ejemplos son tubos, bandejas de papel, baldosas de suelo, carcasas de máquinas, equipo de construcción y fabricación, y láminas y películas poliméricas. Más específicamente, los ejemplos incluyen equipo de manipulación de combustibles, tales como líneas de combustible y equipos de retorno de vapor, equipo comercial, revestimientos para suelos tales como para salas limpias y zonas de construcción, aplicaciones, equipos para salas limpias incluidas prendas de vestir, embaldosados, colchones, envases electrónicos, y carcasas, soportes de chips, rieles para chips, cajas de piezas y tapas de cajas de piezas, aplicaciones médicas, piezas de baterías tales como divisores y/o separadores, y artículos generalmente conformados.

En una realización, las composiciones de la presente invención se utilizan para fabricar artículos poliméricos a utilizar como: materiales de embalaje para piezas electrónicas; separadores internos de batería para su uso en la construcción de baterías de ion litio; suministros para salas limpias y materiales de construcción; cintas transportadoras antiestáticas; piezas para máquinas de oficina; prendas de vestir y zapatos antiestáticos, o combinaciones de los mismos.

Las piezas electrónicas incluyen piezas sensibles a ESD incluidos los semiconductores. Los artículos de la presente invención también pueden ser piezas duraderas o consumibles para equipos de salas limpias y aplicaciones. También se incluyen materiales de construcción y/o edificación para salas limpias y centros de datos, que incluyen elementos como barreras de absorción de impactos, cortinas, suelos, bancos, etc. Los artículos de la presente invención también

incluyen hojas laminadas, cintas transportadoras para la fabricación de alimentos, productos farmacéuticos, dispositivos médicos, y componentes electrónicos; o combinaciones de los mismos.

Adicionalmente, las composiciones de la presente invención también se pueden usar para preparar separadores y otros componentes de las baterías de iones litio, baterías de polímero de litio y pilas de combustible. Dichos usos de las composiciones y artículos de la presente invención ofrecen ventajas con respecto a las baterías y pilas de combustible actuales en los campos de mejora de la seguridad, rendimiento, coste, o combinaciones de los mismos. Las composiciones de la presente invención se pueden utilizar en la composición para fabricar capas separadoras que se intercalan entre los ánodos de la batería, así como las membranas de electrolito polimérico.

Las composiciones pueden utilizarse con varias técnicas de moldeo que incluyen el moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por colada, extrusión, colada con termoconformado, moldeo en rotación, sinterización, y moldeo al vacío. Los artículos de la presente invención también se pueden fabricar a partir de resinas producidas mediante procesos en suspensión, masivos, emulsión o solución.

Se sabe que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de manera que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los añadidos inicialmente. Por ejemplo, los iones metálicos (de, por ejemplo, un detergente) pueden migrar a otros sitios ácidos o aniónicos de otras moléculas. Los productos formados de esta forma, incluyendo los productos formados tras emplear la composición de la presente invención en su uso previsto, pueden no ser susceptible de una descripción sencilla. Sin embargo, todas estas modificaciones y productos de reacción están incluidos en el alcance de la presente invención; la presente invención abarca la composición preparada mediante la premezcla de los componentes anteriormente descritos.

### Ejemplos

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que definen realizaciones especialmente ventajosas. Aunque los ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención, no se pretende que la limiten.

#### Ejemplo 1-A. (no de acuerdo con la invención)

Se preparó un TPU ESD haciendo reaccionar 4,4'-metileno-bis-(isocianato de fenilo), bencenoglicol, y un compuesto intermedio de poliéster de poliálcool derivado de dietilenglicol y ácido adípico, de la forma anteriormente descrita, usando el proceso de una vez en presencia de un catalizador de estaño.

#### Ejemplo 1-B. (no de acuerdo con la invención)

Se preparó un TPU ESD de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1-A salvo que el TPU está dopado, mediante absorción por vía húmeda, con 1.9 partes por cien (phr) de trifluorometanosulfonimida de litio, una sal que contiene metal. Se preparó un TPU ESD de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1-A salvo que el TPU está dopado, mediante absorción por vía húmeda, con 1,4 phr de la sal de litio del ácido trifluorometanosulfónico, una sal que contiene metal.

#### Ejemplo 1-D. (no de acuerdo con la invención)

Se preparó un TPU ESD de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1-A salvo que el TPU está dopado, mediante absorción por vía húmeda, con 1,3 phr de la sal de litio del ácido trifluorometanosulfónico, una sal que contiene metal.

#### Ejemplo 2-A. (no de acuerdo con la invención)

Se preparó un TPU ESD haciendo reaccionar 4,4'-metileno-bis-(isocianato de fenilo), 1,4-butanodiol, y un compuesto intermedio de poliéster de poliálcool derivado de dietilenglicol y ácido adípico, de la forma anteriormente descrita, usando el proceso de una vez en presencia de un catalizador de estaño.

#### Ejemplo 2-B. (no de acuerdo con la invención)

Se preparó un TPU ESD de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 2-A salvo que el TPU está dopado, mediante absorción por vía húmeda, con 1.9 phr de trifluorometanosulfonimida de litio, una sal que contiene metal.

#### Ejemplo 2-C. (no de acuerdo con la invención)

Se preparó un TPU ESD de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 2-A salvo que el TPU está dopado, mediante absorción por vía húmeda, con 1,4 phr de la sal de litio del ácido trifluorometanosulfónico, una sal que contiene metal.

#### Ejemplo comparativo 3-A.

Un TPU poliéster ESD comercialmente disponible se utilizó como comparación de las composiciones de la presente

invención. Este ejemplo es Stat-Rite™ C-2300, un TPU poliéster ESD disponible de Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Los ejemplos descritos anteriormente se sometieron a ensayo para evaluar el ESD y las propiedades físicas. Los resultados de estas pruebas se muestran en las tablas siguientes.

5

**Tabla 1 - Propiedades de los TPU no dopados**

Propiedad	Ensayo <sup>1</sup>	Ej 1-A	Ej 2-A	Ej Comp 3-A
Dureza (5 s), Shore A	D2240	70	85	70
Peso específico	D792	1,23	1,24	1,20
Punto de fusión (Pf), grados C	Interno	140	166	130
Pt trans vítrea (Tg), grados C		-24	-22	-28
Resistencia a la tracción, MPa	D412	17,9	48,3	19,3
Alargamiento a la rotura, %		830	610	800
Tensión de tracción al 100 %, MPa		3,4	6,6	
Tensión de tracción al 300 %, MPa		5,5	11,0	
Resistencia al desgarro Graves, kg/mm	D624 (troquel C)	5,6	9,1	4,7
Pérdida Taber pérdida (por 1000 rev), mg	D3389 (H18, 1 kg)	6	35	140
Resistividad superficial, Ohm/cuad	D-257 (50 % de HR)	2,6E+11	2,0E+12	3,9E+09
Resistividad volumétrica, Ohm-cm		1,0E+11	9,0E+11	7,1E+09

*1 - Todos los métodos de ensayo son métodos ASTM, salvo para el ensayo DSC, que se completó internamente mediante un calorímetro de barrido diferencial (DSC). Los resultados de resistencia están formateados de tal manera que 1,0E+10 indica un resultado de 1,0 x10<sup>10</sup> y así sucesivamente.*

10

**Tabla 2 - Propiedades ESD de los TPU no dopados y dopados**

Material	Resistividad superficial <sup>1</sup> (Ohm/cuad)	Resistividad volumétrica <sup>1</sup> (Ohm-cm)
Ejemplo 1-A	2,6E+11	1,0E+11
Ejemplo 1-B	1,2E+08	1,1E+07
Ejemplo 1-C	1,2E+08	3,8E+07
Ejemplo 1-D	3,2E+08	7,8E+07
Ejemplo 2-A	2,0E+12	9,0E+11
Ejemplo 2-B	4,3E+09	1,4E+08
Ejemplo 2-C	1,1E+09	2,4E+08
Ej Comp 3-A	3,9E+09	7,1E+09

*1 - Las propiedades ESD se miden según la norma ASTM D-257, a un 50 % de humedad relativa (HR). Los resultados de resistencia están formateados de tal manera que 1,0E+10 indica un resultado de 1,0x10<sup>10</sup> y así sucesivamente.*

Los resultados muestran que los polímeros TPU ESD de la presente invención tienen propiedades físicas significativamente mejores que el TPU poliéster ESD comparativo. Además, las composiciones TPU ESD de la presente invención tienen buenas propiedades ESD, comparable, si no equivalentes, a las propiedades ESD del TPU poliéster ESD comparativo, mientras que las composiciones de TPU ESD dopadas con sal metálica de la presente invención proporcionan mejores propiedades ESD que el TPU poliéster ESD comparativo.

15

El ejemplo 1-D se sometió a ensayo para evaluar propiedades ESD adicionales. En la tabla siguiente se presenta un resumen de estos resultados.

20

**Tabla 3 - Propiedades ESD del Ejemplo 1-D**

Propiedad	Ensayo	Ejemplo 1-D
Resistividad superficial, Ohm/cuad	D-257 (50 % de HR)	3,9E+09
Resistividad volumétrica, Ohm-cm		7,1E+09
Resistencia superficial, Ohms	ESD S11.11 (12 % HR)	3,3E+08
Tiempo de disminución de estática <sup>1</sup> +5000 V a +50 V -5000 V a -50 V +1000 V a +100 V	FTMS-101 C (12 % HR)	< 0,1 s

*1 - La disminución de estática mira el tiempo que tarda un artículo fabricado del material de ejemplo para descargar la tensión de partida indicada y alcanzar la tensión final indicada. Los resultados se miden de acuerdo con el reglamento FTMS-101C.*

También se prepararon ejemplos TPU ESD adicionales, mediante polimerización in situ, como se describe más adelante.

**Ejemplo 4-A.** (no de acuerdo con la invención)

Se preparó un TPU ESD mediante polimerización in situ, combinando 92,4 pbw de un compuesto intermedio de poliéster de poliol preparado a partir de 1,4-butanodiol y ácido adípico, 92,4 pbw de un compuesto intermedio de poliéster de poliol preparado a partir de dietilenglicol y ácido adípico, 14,2 pbw de bencenoglicol, 43,4 pbw de 4,4'-metilendis-(isocianato de fenilo), 24,3 pbw de trifluorometanosulfonamida de litio, y 1 gota de octoato de estaño.

**Ejemplo 4-B.**

Se preparó un TPU ESD de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 4-A, salvo que 73,0 pbw de un líquido iónico que contiene bis(perfluorometano)sulfonimida, sal de alquilamonio, se añadió al material durante el procesamiento. Se preparó un TPU ESD mediante polimerización in situ, combinando 92,4 pbw de un compuesto intermedio de poliéster de poliol preparado a partir de 1,4-butanodiol y ácido adípico, 92,4 pbw de un compuesto intermedio de poliéster de poliol preparado a partir de dietilenglicol y ácido adípico, 14,2 pbw de bencenoglicol, 43,4 pbw de 4,4'-metilendis-(isocianato de fenilo), y 0.75 pbw de dipropilenglicol.

**Ejemplo 5-B.** (no de acuerdo con la invención)

Se preparó un TPU ESD de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 5-A salvo que se añadieron 2,0 pbw de trifluorometano sulfonimida de litio al material durante el procesamiento. La sal se añade durante la polimerización de una vez del TPU, tal como se ha descrito anteriormente.

**Ejemplo 5-C.** (no de acuerdo con la invención)

Se preparó un TPU ESD de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 5-B salvo que se añadieron 3,0 pbw de trifluorometano sulfonimida de litio al material durante el procesamiento.

**Ejemplo 5-D.** (no de acuerdo con la invención)

Se preparó un TPU ESD de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 5-B salvo que se añadieron 3,5 pbw de trifluorometano sulfonimida de litio al material durante el procesamiento.

Los ejemplos descritos anteriormente se sometieron a ensayo para evaluar sus propiedades ESD. Los resultados de este ensayo se proporcionan en la tabla siguiente.

**Tabla 4 - Propiedades ESD de los TPU no dopados y dopados**

Material	Resistividad superficial <sup>1</sup> (Ohm/cuad)	Resistividad volumétrica <sup>1</sup> (Ohm-cm)
Ej Comp 3-A	3,9E+09	7,1E+09
Ejemplo 4-A	1,4E+07	3,4E+06
Ejemplo 4-B	1,7E+06	1,3E+06
Ejemplo 5-A	1,2E+11	
Ejemplo 5-B	6,8E+08	
Ejemplo 5-C	2,1E+08	
Ejemplo 5-D	6,5E+08	

*1 - Las propiedades ESD se miden según la norma ASTM D-257, a un 50 % de humedad relativa (HR).*

Los resultados muestran que los polímeros TPU ESD de la presente invención tienen propiedades ESD significativamente mejores que el TPU poliéster ESD comparativo. Los resultados también muestran que cuando los polímeros TPU ESD de la presente invención también incluyen una sal que contiene metal, las propiedades ESD de las composiciones se mejoran hasta el punto de que son mejores que el TPU poliéster ESD comparativo.

Salvo que se indique de otra forma, todos los valores de porcentaje, valores en ppm y valores en partes son en una base de peso. Salvo que se indique de otra forma, cada sustancia o composición química citada en el presente documento deberá considerarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros,

subproductos, derivados, y otros materiales análogos que se consideran normalmente presentes en la calidad comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta en ausencia de cualquier disolvente o aceite diluyente, que pueda estar normalmente presente en el material comercial, salvo que se indique de otra forma. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "consiste esencialmente de" permite la inclusión de sustancias que no afectan realmente las características básicas y novedosas de la composición en consideración.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliuretano termoplástico disipativo electrostático fabricada mediante la reacción de (a) al menos un compuesto intermedio de poliéster de polioli que comprende poli (adipato de dietilenglicol) con (b) al menos un diisocianato que comprende 4,4'-metilenobis-(isocianato de fenilo) y (c) al menos un extensor de cadena que comprende hidroquinona di(hidroxietyl) éter o butanodiol o combinaciones de los mismos; donde la composición de poliuretano termoplástico disipativo electrostático comprende una sal que contiene metal, y donde la composición de poliuretano termoplástico disipativo electrostático está exenta de cualquier codisolvente para la sal que contiene metal; y
- 10 donde dicha sal metálica comprende una sal que contiene litio; y donde la composición de poliuretano termoplástico disipativo electrostático comprende además un agente antiestático, consistiendo dicho agente antiestático en un agente antiestático de tipo sulfonato y/o un aditivo antiestático que no contiene metal.
2. La composición de la reivindicación 1, donde dicha composición tiene al menos una de las siguientes características:
- 15 (i) la composición tiene una resistividad superficial menor de  $1,0 \times 10^{13}$  ohm/cuadrado y una resistividad volumétrica menor de  $1,0 \times 10^{12}$  ohm-centímetro, medido según la norma ASTM D-257;
- 20 (ii) la composición tiene una tasa de disminución de estática inferior a 0,1 segundos de 1000 V a 100 V medido a un 50 % de humedad relativa con un monitor de placa cargada; y en que dicha composición tiene una tasa de disminución de estática menor de 0,1 segundos de 5000 V a 50 V o de -5000 V a -50 V medido a un 12 % de humedad relativa, según la norma FTMS 101C.
3. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde dicha composición tiene al menos una de las siguientes características:
- 25 (i) la composición tiene una dureza de al menos 60 unidades Shore A, medido según la norma ASTM D-2240;
- (ii) la composición tiene una resistencia a la tracción de al menos 10 MPa y un alargamiento final superior al 300 % según la norma ASTM D-412;
- 30 (iii) la composición tiene un valor de desgarro Graves de al menos 5 kg/mm, medido según la norma ASTM D-624, usando el troquel C;
- (iv) la composición tiene una pérdida Taber, en 1000 revoluciones, menor de 100 mg, medido según la norma ASTM D-3389;
- 35 (v) la composición tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 60.000;
- (vi) la composición tiene un índice de flujo en fundido menor de 50, medido según la norma ASTM D-1238, Procedimiento A, a una temperatura del cilindro de 190 °C y una carga del pistón de 3,8 kg.
4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde (a), el componente de poliéster de polioli, está exento de poliéteres de polioli.
- 40 5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende además al menos un polímero base.
6. La composición de la reivindicación 5, donde el polímero base comprende: una poliolefina; un producto estirénico; un poliuretano termoplástico, una poliamida; un polímero acrílico; un poli(cloruro de vinilo), un poli(cloruro de vinilo) clorado; un polioximetileno; un poliéster; un policarbonato; un poli(óxido de fenileno); poli(sulfuro de fenileno); o combinaciones de los mismos.
- 45 7. Un proceso para fabricar la composición de poliuretano termoplástico disipativo electrostático de la reivindicación 1, comprendiendo dicho proceso las etapas de hacer reaccionar (a) al menos un compuesto intermedio de poliéster con (b) al menos un diisocianato y (c) al menos un extensor de cadena; donde (a) el compuesto intermedio de poliéster de polioli de la presente invención se deriva de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido dicarboxílico, o un éster o un anhídrido del mismo, donde la sal que contiene metal utilizada está exenta de cualquier codisolvente.
- 50 8. Un artículo polimérico conformado que comprende la composición de poliuretano termoplástico disipativo electrostático de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 55 9. El artículo polimérico de la reivindicación 8, donde el artículo comprende: materiales de envasado para semiconductores y piezas electrónicas sensibles a ESD; piezas duraderas o consumibles para equipos de salas limpias y aplicaciones; materiales de construcción para salas limpias y centros de datos; fibras; hojas estratificadas; cintas transportadoras; productos farmacéuticos; dispositivos médicos; componentes electrónicos; separadores para su uso en la construcción de baterías de ion litio; membranas de electrolito polimérico para su uso en la construcción de baterías de polímero de litio y pilas de combustible; o combinaciones de los mismos.
- 60