

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 221**

51 Int. Cl.:

C08K 5/55 (2006.01)
C07F 5/02 (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)
C08L 75/08 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)
C08L 25/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.06.2012 PCT/FI2012/050681**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2013 WO13001168**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2012 E 12805334 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2726546**

54 Título: **Mezcla polimérica que no contiene halógenos**

30 Prioridad:

30.06.2011 FI 20115693

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.12.2017

73 Titular/es:

**IONPHASE OY (100.0%)
Hepolamminkatu 29
33720 Tampere, FI**

72 Inventor/es:

**HILLBERG, JUKKA y
MÄKI, JUKKA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 646 221 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

Mezcla polimérica que no contiene halógenos

Campo de la invención

5 La presente invención hace referencia a una mezcla polimérica de disipación estática que no contiene halógenos susceptible de conductividad iónica que, no obstante, tiene las propiedades típicas de los termoplásticos.

Descripción de la técnica relacionada

10 Con el uso extendido y la fabricación de productos industriales electrónicos, la prevención de descargas electrostáticas (ESD) y el control de la electricidad estática en los plásticos se ha vuelto cada vez más importante. Basándose en estudios, se ha estimado que la electricidad estática se refiere a episodios que anualmente provocan pérdidas de más de 25 billones de dólares de EE.UU. a la industria de fabricación de aparatos electrónicos. Este número es cada vez mayor ya que los componentes se están volviendo más sensibles a ESD por varios motivos. Existe gran riesgo en la manipulación durante el envasado en bruto de la industria química y de alimentación, donde ESD puede provocar explosiones de artículos durante el llenado y la descarga. Existen numerosos casos en los que se han perdido vidas humanas debido a explosiones relacionadas con ESD. Otro área de aplicación para los polímeros que disipan la electricidad estática es la prevención de polvo por ejemplo en electrodomésticos de consumo y en la industria de automoción, principalmente en el interior del coche.

20 Los plásticos eléctricamente conductores se pueden producir por medio de adición de negro de carbono conductor finamente dividido, fibras de carbono conductoras u otras partículas conductoras a plásticos básicos. Uno de los factores importantes que impiden el uso de materiales compuestos de polímeros y partículas conductoras es la extracción de las partículas conductoras del material. Esto, por ejemplo, evita el uso de materiales que contienen negro de carbono en entornos de ambiente limpio y en el envasado de alimentos. Estas partículas conductoras o fibras tienen que conectarse y dispersarse de forma homogénea en la matriz polimérica con el fin de proporcionar conductividad eléctrica. Resulta muy difícil preparar dicho material compuesto para que esté en el denominado intervalo de disipación de carga estática, es decir, $1E6-1E11$ ohmios de resistencia superficial (IEC61340), ya que el nivel umbral de conductividad es agudo (curva de percolación). Otro reto de los polímeros eléctricamente conductores es que, desde el punto de vista de seguridad ESD, el material siempre tiene que estar triturado. Si se pierde la conexión de trituración, el material se vuelve muy inseguro.

30 Se han desarrollado intentos para la obtención de plásticos conductores mediante el uso de materiales antiestáticos, es decir, oligómeros bi-polares que absorben la humedad. Los problemas relacionados con estos materiales incluyen la migración, no permanencia, elevada sensibilidad de la conductividad con respecto a la humedad, e inestabilidades tanto durante el proceso como en los propios productos.

35 También se han llevado a cabo intentos de fabricación de polímeros intrínsecamente conductores (ICPs) basados en, por ejemplo, polianilinas. Los polímeros eléctricamente conductores conocidos tienen, debido a su estructura, propiedades mecánicas pobres cuando se mezclan para dar lugar a termoplásticos, toxicidad y adicionalmente su estabilidad térmica es muy limitada.

40 Los polímeros conductores iónicos, también conocidos como polímeros de disipación inherente (IDPs) representan un tipo distinto de grupo de polímeros de control de electricidad estática. La menor resistividad se basa en la movilidad de la carga iónica en el entorno polimérico específico. Generalmente, la conductividad iónica es un fenómeno complejo y requiere la existencia de cierto tipo de complejo iónico y estructura polimérica. El marco polimérico usado consiste, por ejemplo, en poliéteres. Se han publicado un número de patentes en este área. En éstas, generalmente la conductividad iónica se ha generado por medio de la adición de una sal de litio, por ejemplo $LiClO_4$, al polímero. Otros aditivos posibles incluyen diversos compuestos que se pueden ionizar, tales como ácidos.

45 De acuerdo con la publicación de patente US 5.928.565, se obtienen polímeros eléctricamente conductores por medio de mezcla de ácidos sulfónicos con polianilina. No obstante, dichos aditivos dan lugar a una mezcla polimérica bastante oscura, que limita su uso.

La publicación de patente US 6.149.840, a su vez, afirma que los polímeros normales se pueden convertir en eléctricamente conductores por medio de mezcla de los mismos con polianilina fluorosulfonada en una cantidad de aproximadamente 50 % y mediante la incorporación de éstos en otros polímeros por medio de un ácido de Lewis u organotitanato.

50 Las desventajas típicas de los polielectrolitos incluyen propiedades mecánicas pobres y resistencia a sustancias químicas también pobre. Además, se pueden extraer los aniones y los cationes de los materiales, lo cual limita su uso, y en particular en el caso de los halógenos comúnmente usados o los iones halogenados generan problemas ambientales. Los iones de litio extraídos provocan problemas en las aplicaciones de envasado de alimentos.

Otras opciones incluyen el uso de un ionómero. La publicación de patente US 5.369.179 describe una mezcla antiestática de poli(amida de éter) y un polímero de mezcla apropiado, tal como un ionómero. De acuerdo con la publicación de patente US 5 179 168, Du Pont, una mezcla preparada a partir de dos ionómeros diferentes puede tener propiedades antiestáticas por medio de mezcla de cantidades grandes de un catión alcalino con un ionómero que contiene una gran cantidad de grupos de ácido carboxílico. La absorción de agua por parte del ionómero aumenta a medida que aumenta el grado de neutralización, y un elevado grado de neutralización, por ejemplo, complica el procesado.

Se ha patentado una amplia cantidad de mezclas o composiciones poliméricas iónicamente conductoras en el pasado. No obstante, se sabe que las sales que contienen cloro o flúor mejoran la conductividad, y los halógenos han constituido una parte esencial de estas composiciones.

El documento EP 0829520 (Ciba Specialty Chemicals) describe una mezcla que contiene un polímero iónicamente conductor, otro polímero compatible y una sal de halógeno, es decir, perclorato de sodio. La publicación EP 0 613 919 A1 (US 5.652.326), Sanyo Chemicals, además describe el modo en el que se obtiene un plástico eléctricamente conductor a partir de una poli(amida de éster de éter) y metales alcalinos cuando se introduce 0,01-2,00 % en masa de un haluro de metal alcalino o haluro de metal alcalino térreo en la mezcla. De acuerdo con los ejemplos, la cantidad recomendada de sal metálica es de hasta 5-30 % en masa del material objeto de preparación.

El documento US 2004171752 describe una mezcla polimérica que no utiliza ninguna sal de mejora de la conductividad. Similarmente, la publicación EP 0 915 506 A1, Tejin Ltd., divulga el modo de producción a partir de un poliéster y una poli(amida de éster de éter), con adición de un metal alcalino de 10-2500 ppm, una mezcla polimérica eléctricamente conductora que adicionalmente tiene 0-40 % en peso de poliolefinas modificadas con grupos epoxi. La publicación no hace mención alguna al modo en el que se introducen los metales alcalinos o metales alcalino térreos en el polímero. Además, la solicitud DE 32 42 827 A1, Ato Chemie, establece que es posible producir a partir de poli(amida de éster de éter) y poliolefinas una mezcla eléctricamente conductora que sea suficientemente fuerte y satisfaga los requisitos antiestáticos de acuerdo con el denominado ensayo de ceniza de cigarrillo. La publicación no hace mención alguna al uso de iones de metales alcalinos o metales alcalinos térreos. De igual forma, la publicación de solicitud JP 58 015 554, Toray Industries, describe una mezcla resistente térmicamente de una poli(amida de éster de éter) y un ionómero. Se menciona en la publicación que el ionómero se prepara por medio de adición de iones mono-, di o trivalentes a la alfa olefina y un polímero de ácido carboxílico beta-insaturado. No se hace mención alguna a la conductividad eléctrica de la mezcla.

El documento EP 1934235 (Chemetall), por otra parte, describe complejos de metal alcalino de bis(oxalato)borato que se usan como aditivos para mejorar, entre otras, la conductividad. No obstante, no se hace mención alguna sobre los polímeros iónicamente conductores en la solicitud.

Dado que se sabe que los productos que contienen halógenos resultan nocivos para el medio ambiente, así como nocivos para la salud de las personas que manipulan estos productos, cada vez es más importante desarrollar alternativas que no contengan halógenos.

Además, dado que muchas composiciones y mezclas conocidas absorben un contenido de agua relativamente elevado tras la fabricación, entonces la conductividad medida se origina, al menos parcialmente, a partir de la conductividad del agua. Esto significa que un entorno seco provocará una reducción significativa de la conductividad. De este modo, también resultan necesarias composiciones y las mezclas que proporcionen una conductividad estable.

Sumario de la invención

Un objetivo de la presente invención es eliminar, o al menos reducir la importancia de las desventajas asociadas al estado de la técnica, y proporcionar mezclas novedosas poliméricas que no contienen halógeno y sean iónicamente conductoras.

En particular, un objetivo de la presente invención es proporcionar mezclas poliméricas, cuya conductividad de iones (es decir, conductividad iónica) se haya mejorado y estabilizado usando sales que no contienen halógenos.

Además, un objetivo de la invención es proporcionar mezclas poliméricas reciclables y que toleren el calor, cuya conductividad iónica sea esencialmente independiente de la humedad.

La invención se basa en la idea de que se pueden usar complejos salinos que no contienen halógenos para mejorar la conductividad iónica de los polímeros, en particular de las mezclas poliméricas. La presente invención se refiere a dicha mezcla polimérica susceptible de conductividad iónica. La sal seleccionada da lugar a la mezcla que no contiene halógenos.

Más específicamente, la mezcla de la presente invención se caracteriza por que se afirma en la parte característica de la reivindicación 1.

Además, el uso de la mezcla se caracteriza por lo que se afirma que la reivindicación 10 y el material plástico iónicamente conductor que no contiene halógenos que comprende la mezcla se caracteriza por lo que se afirma en la parte característica de la reivindicación 11.

- 5 Se obtienen ventajas considerables por medio de la invención. De este modo, la presente invención proporciona una mezcla polimérica que puede ser, por ejemplo, un aditivo en productos de plástico, y que es capaz de proporcionar un producto final con propiedades que mejoran el control de la electricidad estática. Cuando se homogeneiza esta mezcla con los denominados plásticos básicos, se logra un cambio en la resistencia superficial que está en el intervalo de disipación de electricidad estática (1E6-1E11), usando una medición de resistencia superficial de acuerdo con IEC61340-2-3.
- 10 La mezcla polimérica no contiene compuestos migratorios tales como suavizantes o agentes antiestáticos convencionales, y su conductividad iónica es estacionaria. No se requiere percolación de tipo radicular en el material cuando se homogeneiza la mezcla polimérica de acuerdo con la invención en otros polímeros con el fin de formar un polímero de disipación de electricidad estática. El material tiene elevada compatibilidad con numerosos polímeros y excelentes propiedades mecánicas.
- 15 El producto obtenido no contiene halógeno, lo cual es una ventaja significativa debido a los valores ambientales que se hacen cada vez más importantes, y debido a la legislación cada vez más estricta. Esto mejora el valor de mercado de los productos que no contienen halógeno, así como facilita la aptitud de reciclado. Las sales que no contienen halógeno utilizadas en la presente invención también son más seguras de usar en comparación con las sales que contienen halógeno de la técnica anterior.
- 20 Además, los productos obtenidos usando la presente invención se pueden reciclar, ya que, al contrario que los productos que se encuentran actualmente en el mercado, pueden soportar mejor el re-procesado, sin perder las propiedades debido a una mejor estabilidad térmica.

Las sales usadas en la presente invención, además de no contener halógenos, mejoran significativamente la conductividad iónica de los polímeros. Se usan como componentes funcionales en la mezcla polimérica, proporcionando propiedades que están en el intervalo óptimo de protección de ESD, y mantienen esta propiedad a nivel de estado estacionario también en condiciones variables. Esto es porque las mezclas de la presente invención tienen mejor independencia de la humedad que se muestra en una propiedad constante de disipación de electricidad estática en diferentes condiciones ambientales, al contrario que muchos productos conocidos.

Es posible usar el material de acuerdo con la invención en aplicaciones de extrusión, por ejemplo, para preparar películas, láminas, fibras, tuberías, tubos flexibles, revestimientos para numerosas finalidades y partes moldeadas. Por ejemplo, es apropiado para envasado rígido y flexible para productos electrónicos y para el envasado de productos químicos, revestimientos para pavimentos y aplicaciones para fibras. En éstas, es posible explotar las propiedades mecánicas buenas de la mezcla.

A continuación, se describe la invención de forma más precisa con referencia a la descripción detallada.

35 Descripción detallada de las realizaciones preferidas de la invención

La presente invención se refiere a una mezcla polimérica que no contiene halógenos susceptible de conducción iónica (es decir, una mezcla iónicamente conductora) que comprende bien uno o bien más polímeros o copolímeros basados en poliéter que tienen estructuras favorables para facilitar el movimiento segmentario de la cadena polimérica y un entorno de suspensión de iones, seleccionada entre el grupo de polímeros de bloques de poliéter o poliuretanos basados en poliéter, o dichos polímeros o copolímeros basados en poliéter junto con uno o más ionómeros formados mediante neutralización de copolímeros ácidos de etileno.

Los ejemplos de polímeros de bloques de poliéter incluyen amidas de bloques de poliéter, en particular formadas por partes esencialmente iguales del bloque de poliéter y la poliamida, y polímeros que incluyen un bloque de poliéter y un bloque de poliolefina, y polímeros que incluyen un bloque de poliéter y un bloque de poliéster, y polímeros que incluyen un bloque de poliéter y un bloque de acrilato.

Preferentemente, el bloque de poliéter está seleccionado entre poli(óxidos de etileno) que, del modo más apropiado, es polietilén glicol.

La mezcla de la invención preferentemente contiene este/estos polímero(s) basados en poliéter en una cantidad de 10-99 % en masa, más preferentemente 10-80 % en masa de la mezcla, incluso más preferentemente 25-70 % en masa.

La mezcla incluye uno o más complejos iónicos específicos que no contienen halógenos que comprenden un anión de coordinación débil y un catión de metal alcalino o alcalino térreo, que forma un complejo que es capaz de disociarse en la estructura polimérica anteriormente mencionada.

Dichos aniones de coordinación débil están seleccionados entre el grupo de complejos con centro de boro en los que el ligando bidentado se escoge entre el grupo de compuestos orgánicos alifáticos o aromáticos C2-C8 que contienen al menos dos grupos reactivos escogidos entre -COOH y -OH, u opcionalmente a partir de sus sales.

5 Los aniones a modo de ejemplo incluyen (malonato)borato, bis(malonato)borato, bis(oxalato)borato, (glicolato, oxalato)borato, bis(glicolato)borato, (lactato, oxalato)borato, bis(lactato)borato, (oxalato, salicilato)borato, bis(salicilato)borato, (oxalato, tartrato)borato, bis(tartrato)borato, (oxalato, catecolato)borato, bis(catecolato)borato. Las opciones preferidas son bis-aniones. Incluso más preferentemente, el anión de coordinación débil mencionado es la bi-sal de ácido oxálico y bórico, es decir, anión bis(oxalato)borato. Del modo más apropiado, el catión está
10 seleccionado entre el grupo de metales alcalinos excluyendo litio, que preferentemente incluyen sodio, potasio, rubidio y cesio, lo más preferentemente Na y K, ya que entre otros las sales de litio generalmente son más tóxicas que, por ejemplo, las sales de Na y K.

Además de las ventajas mencionadas anteriormente, estos complejos iónicos o sales tienen la ventaja adicional de ser inertes frente a los tipos de polímeros en cuestión.

15 El complejo iónico o la sal está preferentemente presente en una cantidad de 0,002-0,05 milimoles/gramo de la mezcla polimérica, en particular la mezcla final, más preferentemente menos de 0,03 milimoles/gramo de la mezcla, incluyendo el polímero hospedador. Una vez añadidas las cantidades afirmadas, se obtienen simultáneamente elevada conductividad iónica y excelentes propiedades mecánicas.

20 Se pretende que la expresión "que no contiene halógenos" signifique un contenido de halógeno añadido de 0 %. Los componentes esenciales de la mezcla pueden contener trazas de halógenos, no obstante, este contenido de halógeno permanece por debajo del nivel detectable (usando procedimientos analíticos convencionales), del modo más apropiado por debajo de un contenido de 50 ppm.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, la mezcla comprende, además de los componentes anteriores, un polímero de relleno, un material polimérico seleccionado entre el grupo de poliamidas, poliésteres, poliacrilatos, poli(metacrilatos de metilo), poliuretanos basados en poliéster, así como copolímeros de los mismos.

25 De este modo, de acuerdo con la presente realización de la invención, la presente mezcla contiene al menos dos polímeros diferentes con grupos funcionales susceptibles de coordinación (por ejemplo, éter, éster, amida y otros grupos carbonilo), de los cuales el "primero" contiene al menos grupos éter y de los cuales el "segundo" contiene al menos grupos carbonilo. La mezcla también contiene una sal o un complejo iónico que puede coordinarse con dichos grupos funcionales, proporcionando una mezcla más estable. La proporción del primer polímero con respecto
30 al segundo polímero es preferentemente de 10:90-90:10, más preferentemente de 30:70-90:10, del modo más preferido de 50:50-70:30.

35 Como se ha comentado anteriormente, la mezcla posiblemente comprende, además del primer polímero y el segundo polímero opcional, al menos un ionómero, que preferentemente es un polímero de un co- o terpolímero de etileno y ácido acrílico o metacrílico, o cualquier otro ionómero conocido. El contenido de ionómero es preferentemente de 1-50 % en masa de la mezcla, más preferentemente de 10-50 % en masa, lo más preferentemente de 10-30 % en masa.

40 El compuesto final, es decir una mezcla de dicha mezcla polimérica conductora de iones que forma una red continua también conocida como red interpenetrada (IPN) dentro del polímero hospedador básico, se puede convertir en una película, una lámina, un producto moldeado o un producto moldeado por inyección con un equipo diferente de conversión de extrusión. Esta mezcla se puede conformar antes de la conversión en un proceso de extrusión por separado o durante el proceso de conversión.

45 El índice en masa fundida de la mezcla polimérica de acuerdo con la invención, medida a una temperatura de 190 °C y con un peso de 2160 g, es típicamente de 3-50 g/10 minutos. El índice en masa fundida varía dependiendo de la naturaleza y las propiedades del polímero usado en la mezcla. La resistividad en volumen (ASTM D-257 o IEC60093) de la mezcla polimérica es tan reducida como 10^5 ohm·m. La absorción de agua de la mezcla polimérica es típicamente menor de 10 % en masa/24 horas en inmersión.

50 El proceso de acuerdo con la invención para la preparación de una mezcla polimérica de disipación de electricidad estática comprende la mezcla de componentes a una temperatura elevada que está por encima de los puntos de fusión de los componentes poliméricos con un equipo apropiado, tal como un extrusor de husillo gemelar. La temperatura de fusión está típicamente entre 150 y 300 °C. Generalmente, la sal se introduce en la mezcla bien como tal o en forma de mezcla con otros materiales.

A continuación, la invención se ilustra de forma adicional usando los ejemplos.

55 Como queda evidenciado por las mediciones siguientes, los materiales de la invención caracterizados por no contener halógenos, muestran propiedades mejoradas con respecto a la estabilidad térmica y la conductividad iónica, así como compatibilidad polimérica general, en comparación con otros materiales conocidos en la técnica. También se ve que la conductividad iónica es prácticamente independiente de la humedad dando un rendimiento

estacionario, una propiedad que es de importancia capital para los materiales que disipan la electricidad estática destinados a su uso en condiciones ambientales variables.

Ejemplo 1

5 Se mezclaron 98 partes de amida de bloque de poliéter (formada por aproximadamente 50 partes de polietileno glicol y 50 partes de poliamida-12) y 2 partes de bis-oxalatoborato de potasio en un extrusor de husillo gemelar Werner-Pfleiderer a una temperatura de 180 °C y posteriormente se granuló con un dispositivo de formación de pellas submarino para proporcionar un polímero designado como Ejemplo 1 (abreviado Ej. 1). La resistividad en volumen de los gránulos, que primero se secaron durante 3 horas a 80 °C y posteriormente se acondicionaron durante 48 horas a 10 % de HR y 20 °C, fue de 1×10^5 . Las Tablas 1 y 2 recogen las propiedades eléctricas y térmicas de los granulados del Ej. 1.

Ejemplo 2

15 Se mezclaron 55 partes de amida de bloque de poliéter (formada por aproximadamente 50 partes de polietileno glicol y 50 partes de poliamida-12), 36 partes de poli(tereftalato de etileno) modificado con glicol, 5 partes de un copolímero de metacrilato de estireno y metilo y 4 partes de bis-oxalatoborato de potasio en un extrusor de husillo gemelar Werner-Pfleiderer a una temperatura de 220 °C y posteriormente se granuló con un dispositivo de formación de pellas submarino para proporcionar un polímero designado como Ejemplo 2 (abreviado Ej. 2). La resistividad en volumen de los gránulos, que primero se secaron durante 3 horas a 80 °C y posteriormente se acondicionaron durante 48 horas a 10 % de HR y 20 °C, fue de 2×10^5 . Las Tablas 1-3 recogen las propiedades eléctricas y térmicas de los granulados del Ej. 2.

Ejemplo Comparativo 1

20 Se usó el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 1 exceptuando que se sustituyó bisoxalatoborato de potasio por perclorato de sodio monohidratado para proporcionar el polímero designado como Ejemplo Comparativo 1 (abreviado CE 1). La resistividad en volumen de los gránulos, que primero se secaron durante 3 horas a 80 °C y posteriormente se acondicionaron durante 48 horas a 10 % de HR y 20 °C, fue de 1×10^5 . Las Tablas 1 y 2 recogen las propiedades eléctricas y térmicas de los granulados de CE 1.

Ejemplo Comparativo 2

30 Se usó el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 2 exceptuando que se sustituyó bisoxalatoborato de potasio por perclorato de sodio monohidratado para proporcionar el polímero designado como Ejemplo Comparativo 2 (abreviado CE 2). La resistividad en volumen de los gránulos, que primero se secaron durante 3 horas a 80 °C y posteriormente se acondicionaron durante 48 horas a 10 % de HR y 20 °C, fue de 2×10^5 . Las Tablas 1-3 recogen las propiedades eléctricas y térmicas de los granulados de CE 2.

Ejemplo Comparativo 3

35 Se usó el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 2 exceptuando que se sustituyó bisoxalatoborato de potasio por p-toluensulfonato de potasio para proporcionar el polímero designado como Ejemplo Comparativo 3 (abreviado CE 3). La resistividad en volumen de los gránulos, que primero se secaron durante 3 horas a 80 °C y posteriormente se acondicionaron durante 48 horas a 10 % de HR y 20 °C, fue de 1×10^5 . Las Tablas 1-3 recogen las propiedades eléctricas y térmicas de los granulados de CE 3.

Tabla 1

| Ejemplo | Temperatura a 1 % de pérdida de peso* | Temperatura a 2 % de pérdida de peso* | Temperatura a 5 % de pérdida de peso* | MFI [#] |
|---------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------|
| Ej.1 | 340 | 378 | 406 | 18,9 |
| Ej.2 | 332 | 350 | 398 | 7,7 |
| CE 1 | 317 | 337 | 362 | 25,7 |
| CE 2 | 315 | 330 | 351 | 14,0 |
| CE 3 | 380 | 392 | 407 | 6,8 |

* Temperatura al valor de pérdida de peso mostrado, medida con TGA a una tasa de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno. [#] Índice de flujo en masa fundida con 2,16 kg de carga a 190 °C.

Tabla 2

| Ejemplo | Resistividad en volumen de granulados sumergidos en agua* | | |
|---------|---|---------------------|---------------------|
| | Original/ Ω m | Tras 1d/ Ω m | Tras 7d/ Ω m |
| Ej.1 | 1x10 ⁵ | 2x10 ⁵ | 3x10 ⁵ |
| Ej.2 | 2x10 ⁵ | 3x10 ⁵ | 4x10 ⁵ |
| CE 1 | 1x10 ⁵ | 3x10 ⁵ | 4x10 ⁵ |
| CE 2 | 2x10 ⁵ | 4x10 ⁵ | 5x10 ⁵ |
| CE 3 | 1x10 ⁶ | 1x10 ⁶ | 3x10 ⁶ |

*Todas las muestras se secaron durante 3 horas a 80 °C y posteriormente se acondicionaron durante 48 horas a 10 % de HR y 20 °C antes de la medición.

Tabla 3

| Ejemplo | Comportamiento de resistividad en volumen de granulados almacenados primer a % elevado de HR y posteriormente a bajo % de HR* | | | |
|---------|---|------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| | Tras 2d a 80 % HR/ Ωm | Tras 15 min a 10 % HR/ Ωm | Tras 2h a 10 % HR/ Ωm | Tras 6h a 10 % HR/ Ωm |
| Ej.2 | 9x10 ⁴ | 9x10 ⁴ | 1x10 ³ | 2x10 ³ |
| CE 2 | 2x10 ⁴ | 2x10 ⁴ | 4x10 ⁴ | 6x10 ⁴ |
| CE 3 | 8x10 ⁴ | 9x10 ⁴ | 2x10 ⁵ | 3x10 ⁵ |
| | | | | Tras 55h a 10 % HR/ Ωm |
| | | | | 3x10 ³ |
| | | | | 2x10 ⁵ |
| | | | | 9x10 ⁵ |

*Todas las mediciones a 20 °C.

Ejemplos 3 y 4 y Ejemplos Comparativos 4-6

5 Con el fin de evaluar el rendimiento y propiedades de los materiales de disipación de la invención, se convirtieron los materiales de los ejemplos anteriores en productos finales por medio de extrusión de lámina. Los materiales a modo de ejemplo (lotes maestros) se mezclaron en seco con el poliestireno de hospedador como se muestra en la Tabla 4 para proporcionar los materiales finales (Materiales de Ejemplo 3 y 4, y Materiales de Ejemplo Comparativo 4-6). Las propiedades eléctricas de las láminas de poliestireno se recogen en las Tablas 5 y 6.

Tabla 4

| Ejemplo | Constituyentes | | |
|---------|----------------|----------------------|--------------------------------------|
| | Lote Maestro | Cantidad (% en peso) | Cantidad de poliestireno (% en peso) |
| Ej. 3 | Ej. 1 | 30 | 70 |
| Ej. 4 | Ej. 2 | 30 | 70 |
| CE 4 | CE 1 | 30 | 70 |
| CE 5 | CE 2 | 30 | 70 |
| CE 6 | CE 3 | 30 | 70 |

Tabla 5

| Ejemplo | Comportamiento de resistencia de lámina sumergida en agua* | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|--|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | Original | | | | | Tras 1d | | | | | Tras 2d | | | | |
| | SR/Ω | MD/Ω | TD/Ω | SR/Ω | MD/Ω | TD/Ω | SR/Ω | MD/Ω | TD/Ω | SR/Ω | MD/Ω | TD/Ω | SR/Ω | MD/Ω | TD/Ω |
| Ej. 3 | 4x10 ⁷ | 8x10 ⁷ | 9x10 ⁷ | 2x10 ¹⁰ | 5x10 ¹⁰ | 7x10 ¹⁰ | -# | -# | -# | -# | -# | -# | -# | -# | -# |
| Ej. 4 | 3x10 ⁸ | 4x10 ⁸ | 2x10 ⁹ | 1x10 ⁹ | 2x10 ⁹ | 5x10 ⁹ | 1x10 ⁹ | 2x10 ⁹ | 5x10 ⁹ | 1x10 ⁹ | 2x10 ⁹ | 5x10 ⁹ | 1x10 ⁹ | 2x10 ⁹ | 5x10 ⁹ |
| CE 4 | 4x10 ⁷ | 6x10 ⁷ | 8x10 ⁷ | 1x10 ¹⁰ | 3x10 ¹⁰ | 4x10 ¹⁰ | -# | -# | -# | -# | -# | -# | -# | -# | -# |
| CE 5 | 1x10 ⁸ | 2x10 ⁸ | 5x10 ⁸ | 5x10 ⁸ | 1x10 ⁹ | 3x10 ⁹ | 2x10 ⁹ | 5x10 ⁹ | 1x10 ¹⁰ | 2x10 ⁹ | 5x10 ⁹ | 1x10 ¹⁰ | 2x10 ⁹ | 5x10 ⁹ | 1x10 ¹⁰ |
| CE 6 | 2x10 ⁹ | 4x10 ⁹ | 2x10 ¹⁰ | 3x10 ¹⁰ | 6x10 ¹⁰ | 2x10 ¹¹ | 6x10 ¹⁰ | 1x10 ¹¹ | 2x10 ¹¹ | 6x10 ¹⁰ | 1x10 ¹¹ | 2x10 ¹¹ | 6x10 ¹⁰ | 1x10 ¹¹ | 4x10 ¹¹ |

* Se secaron todas las muestras durante 3 horas a 80 °C y posteriormente se acondicionaron durante 48 horas a 10 % de HR y 20 °C antes de la medición; RS: resistencia superficial, medida con sonda de anillo (IEC61340-2-3); resistencia MD en la dirección de la máquina, medida con sonda de barra (ANSI ESD D-257); resistencia TD en la dirección transversal, medida con una sonda de barra (ANSI ESD D-257). # No medida.

Tabla 5 (continuación)

| Ejemplo | Comportamiento de resistencia de lámina sumergida en agua* | | | | | | | | | | | |
|---------|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | Tras 5d | | | | | Tras 7d | | | | | | |
| | SR/Ω | MD/Ω | TD/Ω | SR/Ω | MD/Ω | TD/Ω | SR/Ω | MD/Ω | TD/Ω | SR/Ω | MD/Ω | TD/Ω |
| Ej. 3 | 2x10 ¹⁰ | 4x10 ¹⁰ | 5x10 ¹⁰ | 3x10 ¹⁰ | 7x10 ¹⁰ | 7x10 ¹⁰ | 3x10 ¹⁰ | 7x10 ¹⁰ | 7x10 ¹⁰ | 3x10 ¹⁰ | 7x10 ¹⁰ | 7x10 ¹⁰ |
| Ej. 4 | 2x10 ⁹ | 5x10 ⁹ | 1x10 ¹⁰ | 5x10 ⁹ | 7x10 ⁹ | 2x10 ¹⁰ | 5x10 ⁹ | 7x10 ⁹ | 2x10 ¹⁰ | 5x10 ⁹ | 7x10 ⁹ | 2x10 ¹⁰ |
| CE 4 | 2x10 ¹⁰ | 4x10 ¹⁰ | 4x10 ¹⁰ | 4x10 ¹⁰ | 6x10 ¹⁰ | 8x10 ¹⁰ | 4x10 ¹⁰ | 6x10 ¹⁰ | 8x10 ¹⁰ | 4x10 ¹⁰ | 6x10 ¹⁰ | 8x10 ¹⁰ |
| CE 5 | 7x10 ⁹ | 2x10 ¹⁰ | 5x10 ¹⁰ | 5x10 ¹⁰ | 1x10 ¹¹ | 2x10 ¹¹ | 5x10 ¹⁰ | 1x10 ¹¹ | 2x10 ¹¹ | 5x10 ¹⁰ | 1x10 ¹¹ | 2x10 ¹¹ |
| CE 6 | 8x10 ¹⁰ | 2x10 ¹¹ | 4x10 ¹¹ | 3x10 ¹¹ | 5x10 ¹¹ | 6x10 ¹¹ | 3x10 ¹¹ | 5x10 ¹¹ | 6x10 ¹¹ | 3x10 ¹¹ | 5x10 ¹¹ | 6x10 ¹¹ |

Tabla 6

| Ejemplo | Comportamiento de resistencia de lámina sumergida primero a elevado % de HR y luego a bajo % de HR* | | | | | | | | | | | |
|---------|---|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|------|
| | Tras 2 d a 80 % de HR | | | | Tras 15 min a 10 % de HR | | | | Tras 1 h a 10 % de HR | | | |
| | SR/Ω | MD/Ω | TD/Ω | SR/Ω | MD/Ω | TD/Ω | SR/Ω | MD/Ω | TD/Ω | SR/Ω | MD/Ω | TD/Ω |
| Ej. 3 | 6x10 ⁶ | 2x10 ⁷ | 3x10 ⁷ | 4x10 ⁷ | 8x10 ⁷ | 9x10 ⁷ | 8x10 ⁷ | 2x10 ⁸ | 8x10 ⁷ | 2x10 ⁸ | 2x10 ⁸ | |
| Ej. 4 | 5x10 ⁷ | 8x10 ⁷ | 1x10 ⁸ | 2x10 ⁸ | 2x10 ⁸ | 4x10 ⁸ | 3x10 ⁸ | 3x10 ⁸ | 3x10 ⁸ | 3x10 ⁸ | 1x10 ⁹ | |
| CE 4 | 9x10 ⁶ | 2x10 ⁶ | 3x10 ⁶ | 7x10 ⁶ | 1x10 ⁷ | 2x10 ⁷ | 4x10 ⁷ | 7x10 ⁷ | 4x10 ⁷ | 7x10 ⁷ | 9x10 ⁷ | |
| CE 5 | 1x10 ⁶ | 3x10 ⁶ | 5x10 ⁶ | 7x10 ⁶ | 1x10 ⁷ | 2x10 ⁷ | 1x10 ⁷ | 3x10 ⁷ | 1x10 ⁷ | 3x10 ⁷ | 4x10 ⁷ | |
| CE 6 | 2x10 ⁶ | 4x10 ⁶ | 1x10 ⁷ | 3x10 ⁷ | 3x10 ⁷ | 4x10 ⁷ | 1x10 ⁸ | 1x10 ⁸ | 1x10 ⁸ | 1x10 ⁸ | 3x10 ⁸ | |

* Todas las mediciones a 20 °C; SR resistencia superficial, medida con sonda de anillo (IEC61340-2-3); resistencia MD en la dirección de la máquina, medida con sonda de barras (ANSI ESD D-257); TD resistencia en la dirección transversal, medida con sonda de barra (ANSI ESD D-257).

Tabla 6 (continuación)

| Ejemplo | Comportamiento de resistencia de lámina sumergida primero a elevado % de HR y luego a bajo % de HR* | | | | | | | | | | | |
|---------|---|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------------|-------------------|--------------------|------|
| | Tras 2 h a 10 % de HR | | | | Tras 6 h a 10 % de HR | | | | Tras 55 h a 10 % de HR | | | |
| | SR/Ω | MD/Ω | TD/Ω | SR/Ω | MD/Ω | TD/Ω | SR/Ω | MD/Ω | TD/Ω | SR/Ω | MD/Ω | TD/Ω |
| Ej. 3 | 8x10 ⁷ | 1x10 ⁸ | 2x10 ⁸ | 8x10 ⁷ | 1x10 ⁸ | 2x10 ⁸ | 8x10 ⁷ | 2x10 ⁸ | 8x10 ⁷ | 2x10 ⁸ | 2x10 ⁸ | |
| Ej. 4 | 4x10 ⁸ | 5x10 ⁸ | 3x10 ⁹ | 4x10 ⁸ | 4x10 ⁸ | 2x10 ⁹ | 6x10 ⁸ | 7x10 ⁸ | 6x10 ⁸ | 7x10 ⁸ | 4x10 ⁹ | |
| CE 4 | 4x10 ⁷ | 7x10 ⁷ | 1x10 ⁸ | 4x10 ⁷ | 6x10 ⁷ | 1x10 ⁸ | 5x10 ⁷ | 9x10 ⁷ | 5x10 ⁷ | 9x10 ⁷ | 1x10 ⁸ | |
| CE 5 | 3x10 ⁷ | 5x10 ⁷ | 8x10 ⁷ | 9x10 ⁷ | 1x10 ⁸ | 3x10 ⁸ | 2x10 ⁸ | 2x10 ⁸ | 2x10 ⁸ | 2x10 ⁸ | 6x10 ⁸ | |
| CE 6 | 4x10 ⁸ | 4x10 ⁸ | 2x10 ⁹ | 9x10 ⁸ | 7x10 ⁸ | 5x10 ⁹ | 2x10 ⁹ | 1x10 ⁹ | 2x10 ⁹ | 1x10 ⁹ | 1x10 ¹⁰ | |

La conductividad eléctrica de la mezcla polimérica de acuerdo con la invención se puede mejorar de forma adicional, por ejemplo, con compuestos antiestáticos comerciales, suavizantes u otros compuestos higroscópicos moleculares pequeños.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una mezcla polimérica que no contiene halógenos susceptible de conducción de carga iónica que comprende uno o más polímeros o copolímeros basados en poliéter seleccionados entre el grupo de polímeros de bloques de poliéter y poliuretanos basados en poliéter;
- 5 **caracterizada** por que comprende además uno o más complejos iónicos específicos que no contienen halógeno o sales que comprenden un anión débilmente coordinante y un catión de un metal alcalino, de modo que el anión débilmente coordinante está seleccionado entre el grupo de complejos centrados en boro en el que el ligando bidentado está seleccionado entre el grupo de compuestos orgánicos aromáticos o alifáticos C2-C8 que contienen al menos dos grupos reactivos seleccionados entre -COOH y -OH, y de modo que el catión está seleccionado entre Na y K.
- 10 2.- La mezcla de la reivindicación 1, **caracterizada** por que la cantidad de polímero(s) o copolímero(s) basado(s) en poliéter es de 10-99 % en masa, preferentemente de 10-80 % en masa de la mezcla, incluso más preferentemente de 25-70 % en masa.
- 15 3.- La mezcla de la reivindicación 1 o 2, **caracterizada** por que el anión débilmente coordinante es el anión bis(oxalato)borato.
- 20 4.- La mezcla de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** por que el complejo iónico o la sal está presente en la mezcla en una cantidad de 0,002-0,05 milimoles/gramo de la mezcla polimérica, en particular la mezcla final, más preferentemente menos de 0,03 milimoles/gramo de la mezcla, incluyendo el polímero hospedador.
- 25 5.- La mezcla de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** por que comprende además, como material de relleno, un material polimérico seleccionado entre el grupo de poliamidas, poliésteres, poliacrilatos, poli(metacrilatos de metilo), poliuretanos basados en poliéster, así como copolímeros de los mismos.
- 30 6.- La mezcla de la reivindicación 5, **caracterizada** por que la relación de polímero o copolímero basado en poliéter con respecto a polímero de relleno es de 10:90-90:10, preferentemente de 30:70-90:10, lo más preferentemente de 50:50-70:30.
- 35 7.- La mezcla de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** por que comprende además uno o más ionómeros formados por medio de neutralización de co-polímeros ácidos de etileno, siendo preferentemente polímeros de un co- o terpolímero de etileno y un ácido acrílico o metacrílico.
- 40 8.- La mezcla de la reivindicación 7, **caracterizada** por que el ionómero es 1-50 % en masa de la mezcla, preferentemente 10-50 % en masa, lo más preferentemente 10-30 % en masa.
- 45 9.- El uso de la mezcla de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como componente de materiales iónicamente conductores.
- 10.- Un material plástico iónicamente conductor que no contiene halógenos, **caracterizado** por que comprende una mezcla polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como aditivo.
- 50 11.- El material plástico de la reivindicación 10, **caracterizado** por que está en forma de una estructura individual, en el que la mezcla se homogeneiza con uno o más de otros materiales poliméricos o no poliméricos, y se conforma para dar lugar a la estructura deseada, por ejemplo, mediante moldeo por inyección y extrusión.
- 55 12.- El material plástico de la reivindicación 10 o 11, **caracterizado** por que está presente como tal en una capa individual o estructura en forma de capas, en forma de una estructura de cobertura dimensionalmente estable, por ejemplo un recubrimiento para pavimento o similar en forma de baldosa o malla.
- 13.- El material plástico de la reivindicación 10 o 12, **caracterizado** por que la estructura comprende al menos dos capas poliméricas, de las cuales una o más capas son iónicamente conductoras, preferentemente formadas por la mezcla de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.