

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 836**

51 Int. Cl.:

C08G 81/00 (2006.01)

C08G 63/91 (2006.01)

C08L 87/00 (2006.01)

C09K 3/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.01.2014 PCT/JP2014/051203**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.07.2014 WO14115745**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2014 E 14742864 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2949721**

54 Título: **Agente antiestático, composición de agente antiestático, composición de resina antiestática y cuerpo moldeado**

30 Prioridad:

23.01.2013 JP 2013010555
09.04.2013 JP 2013081172

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.10.2018

73 Titular/es:

ADEKA CORPORATION (100.0%)
2-35 Higashiogu 7-chome Arakawa-ku
Tokyo 116-0012, JP

72 Inventor/es:

NAKAMURA TATSUHITO y
NOMURA KAZUKIYO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 685 836 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

Agente antiestático, composición de agente antiestático, composición de resina antiestática y cuerpo moldeado

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una mejora de un agente antiestático, una composición de agente antiestático, una composición de resina antiestática (en lo sucesivo, también denominada simplemente como "composición de resina") y un artículo moldeado.

Técnica anterior

10 Las resinas termoplásticas son materiales importantes que resultan indispensables en el mundo moderno ya que no solo cuentan con peso ligero y resultan fáciles de procesar, sino que también tienen excelentes propiedades ya que, por ejemplo, sus materiales de base se pueden diseñar de acuerdo con el uso pretendido. Además, las resinas termoplásticas tienen excelentes propiedades de aislamiento eléctrico; por tanto, con frecuencia se utilizan en componentes de aparatos eléctricos y similares. No obstante, también es un problema que las resinas termoplásticas se carguen eléctricamente por medio de fricción o similar, debido a su rendimiento aislante excesivamente elevado.

15 Una resina termoplástica eléctricamente cargada atrae polvo y suciedad de los alrededores y, de este modo, provoca un problema de deterioro del aspecto externo del artículo moldeado. Además, entre los productos electrónicos, por ejemplo, en los instrumentos de precisión tales como ordenadores, la carga eléctrica puede interferir con la operación normal del circuito. Además, existen también problemas que están provocados por la descarga eléctrica. Una descarga eléctrica a una persona procedente de una resina no solo provoca malestar sino también induce potencialmente la explosión accidental en presencia de polvo o gas inflamable.

20 Con el fin de solucionar estos problemas, las resinas sintéticas se someten convencionalmente a un tratamiento antiestático. El método de tratamiento antiestático más común es una adición de un agente antiestático a una resina sintética de interés. Los ejemplos de agente antiestático incluyen agentes antiestáticos de tipo revestimiento que están revestidos sobre la superficie de un artículo moldeado de resina y agentes antiestáticos de tipo amasado que se añaden cuando se moldea una resina; no obstante, los agentes antiestáticos de tipo revestimiento tienen resistencia pobre, y el revestimiento de una gran cantidad de dicha sustancia orgánica sobre una superficie conduce al problema de los objetos que entran en contacto con la superficie se contaminen.

25 Desde estas perspectivas, convencionalmente, se han examinado principalmente los agentes antiestáticos de tipo amasado y, por ejemplo, se ha propuesto el uso de amida de poli(éster de éter) para conferir propiedades antiestáticas a las resinas basadas en poliolefina (Documentos de Patente 1 y 2). Además, se ha propuesto un polímero de bloques que tiene una estructura en la que el bloque de poliolefina y un bloque polimérico hidrófilo se repiten y se unen alternadamente uno al otro (Documento de Patente 3).

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente 1: Solicitud de Patente Japonesa No Examinada N°. Publicación S58-118838.

35 Documentos de patente 2: Solicitud de Patente Japonesa No Examinada N°. Publicación H3-290464.

Documentos de patente 3: Solicitud de Patente Japonesa No Examinada N°. Publicación 2001-278985.

40 Se hace referencia al documento US 3548026, que se refiere a una composición de revestimiento capaz de formar un revestimiento flexible cuando se deposita sobre una superficie y se somete a curado que consiste esencialmente en una disolución de disolvente orgánico de 0,5 a 2,0 pesos equivalentes de una resina de epóxido que tiene un equivalente de epóxido entre 176 y 550, y 1,0 peso equivalente de un poliéster con terminación de carboxilo que tiene aproximadamente 6 grupos de carbonilo terminales por molécula que comprende el producto de reacción de: un exceso del producto de reacción de un exceso de anhídrido tricarbóxico con un material seleccionado entre el grupo que consiste en éter butil glicídico, óxido de propileno, óxido de estireno, óxido de 1,2-butileno, o éter glicídico con un prepoliéster que tiene un peso molecular de 2.000-10.000 formado por medio de reacción de un exceso de glicol con ácido dicarbóxico o anhídrido.

Sumario de la invención

Problemas a solucionar por medio de la invención

50 No obstante, no solo estos agentes antiestáticos convencionales no pueden demostrar rendimiento antiestático suficiente a menos que se añadan en una gran cantidad con respecto a la resina, sino que también sus efectos antiestáticos no son suficientemente persistentes. Además, existe el problema de que la limpieza de la superficie de un artículo moldeado de resina provoca una reducción de su efecto antiestático.

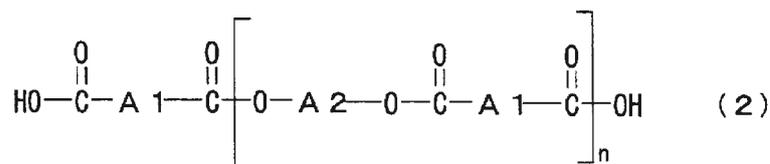
A la vista de lo anterior, un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un agente antiestático que sea

capaz de conferir un efecto antiestático excelente en pequeña cantidad y tenga persistencia y resistencia a la limpieza suficientes. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de resina termoplástica que tenga persistencia y resistencia a la limpieza suficientes así como también excelentes propiedades antiestáticas. Otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un artículo moldeado formado por una resina termoplástica, cuyo valor comercial no se vea probablemente reducido por la contaminación superficial o la adhesión de polvo provocada por la electricidad estática.

Medios para solucionar los problemas

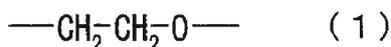
Los presentes inventores estudiaron profundamente como solucionar los problemas anteriormente descritos, completando de este modo la presente invención.

Es decir, el agente antiestático de la presente invención se caracteriza por comprender un compuesto polimérico (E) que tiene una estructura en la que un copolímero de bloques (C) y un compuesto epoxi (D) se unen por medio de un enlace de éster formado por medio de un grupo carboxilo del polímero de bloques (C) y un grupo epoxi del compuesto epoxi (D), en el que el polímero de bloques (C) tiene una estructura que comprende grupos carboxilo en ambos extremos, en cuya estructura un bloque formado por un poliéster (A) que tiene grupos carboxilo en ambos extremos y un bloque formado por un compuesto (B) que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos se unen repetida y alternadamente por medio de enlaces de éster formados por el grupo carboxilo y el grupo hidroxilo, y el compuesto epoxi (D) comprende dos o más grupos epoxi. El poliéster (A) tiene una estructura representada por la siguiente Fórmula (2) en la que un residuo obtenido mediante la retirada de un grupo carboxilo de un ácido dicarboxílico alifático y un residuo obtenido por medio de retirada de un grupo hidroxilo de un diol, se unen repetida y alternadamente por medio de enlaces de éster.



En la Fórmula (2), A1 representa un residuo obtenido por medio de retirada de un grupo carboxilo de un ácido dicarboxílico alifático; A2 representa un residuo obtenido por medio de retirada de un grupo hidroxilo de un diol; y n representa un número de 1 a 50.

En el agente antiestático de la presente invención, el compuesto polimérico (E) además comprende un enlace de éster formado por medio de un grupo carboxilo del poliéster (A) que tiene grupos carboxilo en ambos extremos y un grupo epoxi del compuesto epoxi (D). En el agente antiestático de la presente invención, el compuesto (B) que tiene grupos carboxilo en ambos extremos comprende al menos un grupo representado por medio de la siguiente Fórmula (1).



Además en el agente antiestático de la presente invención, es preferible que el compuesto (B) que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos sea un polietilén glicol. Aún más, en el agente antiestático de la presente invención, es preferible que el bloque formado por el poliéster (A) tenga un peso molecular medio expresado en número de 800 a 8.000 en términos de poliestireno, que el bloque formado por el compuesto (B) que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos tenga un peso molecular medio expresado en número de 400 a 6.000 en términos de poliestireno, y que el polímero de bloques (C) tenga un peso molecular medio expresado en número de 5.000 a 25.000 en términos de poliestireno.

La composición de agente antiestático de la presente invención se caracteriza por comprender al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en sales de metal alcalino y sales de elementos del Grupo II en el agente antiestático de la presente invención.

La composición de resina antiestática de la presente invención se caracteriza por comprender el agente antiestático de la presente invención o la composición de agente antiestático de la presente invención en una resina termoplástica.

En la composición de resina antiestática de la presente invención, es preferible que la resina termoplástica sea al menos una escogida entre el grupo que consiste en resinas basadas en poliolefina y resinas basadas en poliestireno. En la composición de resina antiestática de la presente invención, también es preferible que la relación en masa de la resina termoplástica y el agente antiestático o la composición de agente antiestático estén dentro de un intervalo de 99/1 a 40/60.

El artículo moldeado de la presente invención se caracteriza por estar formado por una composición de resina antiestática de la presente invención.

Efectos de la invención

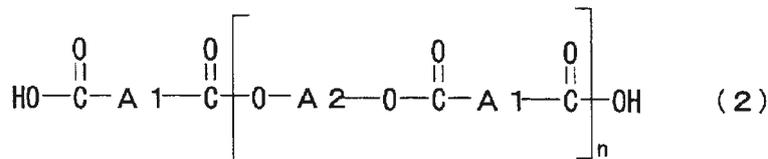
De acuerdo con la presente invención, un agente antiestático es capaz de conferir un excelente efecto antiestático en una cantidad pequeña y tiene persistencia suficiente y puede proporcionar resistencia a la limpieza. Además, de acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar una composición de resina termoplástica que tenga suficiente persistencia y resistencia a la limpieza así como excelentes propiedades antiestáticas. Además, de acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar un artículo moldeado formado por una resina termoplástica, cuyo valor comercial no es probable que se vea reducido por la contaminación superficial o la adhesión de polvo provocada por la electricidad estática.

Modo de llevar a cabo la invención

Ahora se describen con detalle las realizaciones de la presente invención.

El compuesto polimérico (E) de la presente invención tiene una estructura en la que un polímero de bloques (C) y un compuesto epoxi (D) se unen por medio de un enlace de éster formado por un grupo carboxilo del polímero de bloques (C) y un grupo epoxi del compuesto epoxi (D), presentando el polímero de bloques (C) una estructura que comprende grupos carboxilo en ambos extremos, en cuya estructura un bloque constituido por un poliéster (A) que tiene grupos carboxilo en ambos extremos y un bloque constituido por un compuesto (B) que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos se unen repetida y alternadamente por medio de enlaces de éster formados por los grupos carboxilo y el grupo hidroxilo de cada bloque, y el compuesto epoxi (D) que comprende dos o más grupo epoxi.

En primer lugar, se describe el bloque de poliéster (A) que tiene grupos carboxilo en ambos extremos, que constituye el polímero de bloques (C) que tiene una estructura que comprende grupos carboxilo en ambos extremos. El poliéster (A) puede ser cualquier poliéster con tal de que tenga grupos carboxilo en ambos extremos. El poliéster (A) tiene una estructura representada por la siguiente Fórmula (2) en la que un residuo obtenido por medio de la retirada de un grupo carboxilo de un ácido dicarboxílico alifático y un residuo obtenido por medio de la retirada de un grupo hidroxilo de un diol se unen repetida y alternadamente por medio de enlaces de éster.



En la Fórmula (2), A1 representa un residuo obtenido por medio de retirada de un grupo carboxilo de un ácido dicarboxílico alifático; A2 representa un residuo obtenido por medio de retirada de un grupo hidroxilo de un diol; y n representa un número de 1 a 50. El poliéster que tiene grupos carboxilo en ambos extremos que viene representado por la Fórmula (2) se puede obtener, por ejemplo, mediante reacción de policondensación de un ácido dicarboxílico aromático y un diol.

El ácido dicarboxílico alifático puede ser un derivado de ácido dicarboxílico alifático (por ejemplo, un anhídrido de ácido, un éster alquílico, una sal de metal alcalino o un haluro de ácido). En los casos en los que se obtiene un poliéster usando un derivado, ambos extremos del poliéster resultante pueden tratarse finalmente para ser grupos carboxilo, y el poliéster se puede someter, tal y como se encuentra, a la siguiente reacción para obtener el copolímero de bloques (C) que tiene una estructura que comprende grupos carboxilo en ambos extremos. Además, se pueden usar dos o más ácidos dicarboxílicos alifáticos y sus derivados en combinación.

Preferentemente, el ácido dicarboxílico alifático es un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, y los ejemplos del mismo incluyen ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido 1,10-decanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido dimérico, ácido maleico y ácido fumárico. Entre estos ácidos dicarboxílicos, desde el punto de vista de punto de fusión y resistencia térmica, se prefieren los que tienen de 4 a 16 átomos de carbono, y se prefieren más los que tienen de 6 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos de diol incluyen dioles alifáticos y dioles que contienen grupos aromáticos. Se pueden usar dos o más de estos dioles en combinación. Los ejemplos de dioles alifáticos incluyen 1,2-etanodiol (etilen glicol), 1,2-propanodiol (propilen glicol), 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentil glicol), 2,2-dietil-1,3-propanodiol (3,3-dimetilolpentano), 2-n-butil-2-etil-1,3-propanodiol (3,3-dimetilol heptano), 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2-metil-1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-octadecanodiol, 1,4-ciclohexano dimetanol, bisfenol A hidrogenado, 1,2- o 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, ciclododecanodiol, diol dimérico, diol dimérico hidrogenado, dietilen glicol, dipropilen glicol, trietilen glicol y polietilen glicol. Entre estos dioles

alifáticos, se prefieren 1,4-ciclohexano dimetanol y bisfenol A hidrogenado debido a su compatibilidad con resinas termoplásticas y propiedades antiestáticas.

5 El poliéster que tiene grupos carboxilo en ambos extremos que está representado por la Fórmula (2) es preferentemente hidrófobo; por tanto, entre los dioles alifáticos, no se prefieren los poli(glicoles de etileno) hidrófilos. Esto, sin embargo, no aplica a aquellos casos en los que se usan en combinación con otro diol.

10 Los ejemplos de dioles que contienen grupos aromáticos incluyen poli(aductos de hidroxietilo) de compuestos de fenol dihidroxilado mononuclear, tales como bisfenol A, 1,2-hidroxibenceno, 1,3-hidroxibenceno, 1,4-hidroxibenceno, 1,4-bencenodimetanol, aductos de bisfenol A-óxido de etileno, aductos de bisfenol A-óxido de propileno, 1,4-bis(2-hidroxietoxi)benceno, resorcina y pirocatecol. Entre estos dioles que contienen grupos aromáticos, se prefieren aductos de bisfenol A-óxido de etileno y 1,4-bis(β-hidroxietoxi)benceno.

15 El poliéster (A) que tiene grupos carboxilo en ambos extremos se puede obtener, por ejemplo, permitiendo que el ácido dicarboxílico alifático anteriormente descrito o un derivado del mismo y el diol anteriormente descrito experimenten reacción de policondensación. Como para la relación de reacción entre el ácido dicarboxílico alifático o un derivado del mismo y el diol, es preferible que el ácido dicarboxílico alifático o el derivado del mismo se usen en una cantidad en exceso, particularmente en un exceso de 1 mol en término de relación molar con respecto al diol, de forma que el poliéster resultante tenga grupos carboxilo en ambos extremos.

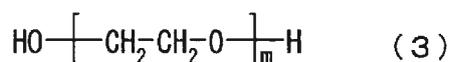
En la reacción de policondensación, se puede usar un catalizador que favorezca la reacción de esterificación y, como tal catalizador, se puede emplear un catalizador convencionalmente conocido tal como óxido de dibutil estaño, titanato de tetraalquilo, acetato de circonio o acetato de cinc.

20 En los casos en los que se usa un derivado tal como un éster de ácido carboxílico, carboxilato de metal o haluro de ácido carboxílico en lugar del ácido dicarboxílico alifático, una vez que se ha permitido la reacción del derivado y el diol de forma conjunta, se pueden tratar ambos extremos de la especie resultante para que sea un ácido dicarboxílico, o se puede someter directamente la especie resultante a la siguiente reacción para obtener el polímero de bloques (C) que tiene una estructura que comprende grupos carboxilo en ambos extremos.

25 El poliéster (A) que tiene grupos carboxilo en ambos extremos puede ser un cualquier poliéster con tal de que reaccione con el componente (B) para formar un enlace de éster y, de este modo, constituya la estructura del polímero de bloques (C). Los grupos carboxilo en ambos extremos pueden estar protegidos o modificados, o pueden estar en forma de precursor. Además, con el fin de inhibir la oxidación del producto de reacción durante la reacción, también se puede añadir un antioxidante tal como un antioxidante fenólico al sistema de reacción.

30 A continuación, se describe el bloque del compuesto (B) que tiene los grupos hidroxilo en ambos extremos, que constituye el copolímero de bloques (C) que tiene una estructura que comprende grupos hidroxilo en ambos extremos.

35 El compuesto (B) que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos es preferentemente un compuesto hidrófilo. El compuesto (B) es un compuesto que comprende al menos un grupo representado por medio de la Fórmula (1), y es preferentemente un poliéter que comprende al menos un grupo representado por medio de la Fórmula (1), de forma particularmente preferida un polietilen glicol representado por medio de la Fórmula (3).



En la Fórmula (3), m representa un número de 5 a 250. Desde el punto de vista de resistencia térmica y compatibilidad, m es preferentemente de 20 a 150.

40 Los ejemplos de un compuesto que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos y al menos un grupo representado por la Fórmula (1) incluyen polietilen glicoles obtenidos por medio de reacción de adición de óxido de etileno; y poliéteres obtenidos por medio de reacción de adición de óxido de etileno y al menos otro óxido de alquileno (por ejemplo, óxido de propileno, óxido de 1,2-, 1,4-, 2,3- o 1,3-butileno), que pueden ser poliéteres de bloques o aleatorios.

45 Los ejemplos de compuesto que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos y al menos un grupo representado por medio de la Fórmula (1) también incluyen compuestos que tienen una estructura en la cual se añade óxido de etileno a un compuesto que contiene un átomo de hidrógeno activo; y compuestos que tienen una estructura en la cual se añaden un óxido de etileno y al menos otro óxido de alquileno (por ejemplo, óxido de propileno, óxido de 1,2-, 1,4-, 2,3- o 1,3-butileno). La adición de estos compuestos puede ser adición de bloques o aleatoria.

50 El compuesto que contiene átomos de hidrógeno activos es, por ejemplo, un glicol, un fenol dihidroxilado, una monoamina primaria, una diamina secundaria o un ácido dicarboxílico.

Como glicol, por ejemplo, se puede usar un glicol alifático que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un glicol alicíclico

que tiene de 5 a 12 átomos de carbono o un glicol aromático que tiene de 8 a 26 átomos de carbono.

Los ejemplos de glicol alifático incluyen etilen glicol, 1,2-propilen glicol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,5-hexanodiol, 1,2-octanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,18-octadecanodiol, 1,20-icosanodiol, dietilen glicol, trietilen glicol y tiodietilen glicol.

- 5 Los ejemplos de glicol alicíclico incluyen 1-hidroximetil-1-ciclobutanol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1-metil-3,4-ciclohexanodiol, 2-hidroximetilciclohexanol, 4-hidroximetilciclohexanol, 1,4-ciclohexano dimetanol y 1,1'-dihidroxi-1,1'-diciclohexanol.

Los ejemplos de glicol aromático incluyen dihidroximetilbenceno, 1,4-bis(β-hidroxietoxi)benceno, 2-fenil-1,3-propanodiol, 2-fenil-1,4-butanodiol, 2-bencil-1,3-propanodiol, trifeniletilen glicol, tetrafeniletilen glicol y benzopinacol.

- 10 Como fenol dihidroxilado, se puede usar un fenol que tenga de 6 a 30 átomos de carbono, y los ejemplos del mismo incluyen catecol, resorcinol, 1,4-dihidroxibenceno, hidroquinona, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, éter dihidroxidifenílico, tioéter dihidroxidifenílico, binaftol y productos de sustitución de halógeno o alquilo (C1 a C10) de estos fenoles.

- 15 Los ejemplos de monoamina primaria incluyen monoaminas primarias alifáticas que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, tales como metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, n-butilamina, s-butilamina, isobutilamina, n-amilamina, isoamilamina, n-hexilamina, n-heptilamina, n-octilamina, n-decilamina, n-octadecilamina y n-eicosilamina.

- 20 Como diamina secundaria, por ejemplo, se puede usar una diamina secundaria alifática que tenga de 4 a 18 átomos de carbono, una diamina secundaria heterocíclica que tenga de 4 a 13 átomos de carbono, una diamina secundaria alicíclica que tenga de 6 a 14 átomos de carbono, una diamina secundaria aromática que tenga de 8 a 14 átomos de carbono o una alcanoldiamina secundaria que tenga de 3 a 22 átomos de carbono.

- 25 Los ejemplos de diamina secundaria alifática incluyen N,N'-dietetilendiamina, N,N'-dietilendiamina, N,N'-dibutiletendiamina, N,N'-dimetilpropilendiamina, N,N'-diethylpropilendiamina, N,N'-dibutilpropilendiamina, N,N'-dimetiltetrametilendiamina, N,N'-diethyltetrametilendiamina, N,N'-dibutiltetrametilendiamina, N,N'-dimetilhexametilendiamina, N,N'-diethylhexametilendiamina, N,N'-dibutilhexametilendiamina, N,N'-dimetildecametilendiamina, N,N'-diethyldecametilendiamina y N,N'-dibutildecametilendiamina.

Los ejemplos de diamina secundaria heterocíclica incluyen piperazina y 1-aminopiridina.

- 30 Los ejemplos de diamina secundaria alicíclica incluyen N,N'-dimetil-1,2-ciclobutanodiamina, N,N'-dietil-1,2-ciclobutanodiamina, N,N'-dibutil-1,2-ciclobutanodiamina, N,N'-dimetil-1,4-ciclohexanodiamina, N,N'-dietil-1,4-ciclohexanodiamina, N,N'-dibutil-1,4-ciclohexanodiamina, N,N'-dimetil-1,3-ciclohexanodiamina, N,N'-dietil-1,3-ciclohexanodiamina y N,N'-dibutil-1,3-ciclohexanodiamina.

Los ejemplos de diamina secundaria aromática incluyen N,N'-dimetil-fenilendiamina, N,N'-dimetil-xililendiamina, N,N'-dimetil-difenilmetanodiamina, N,N'-dimetil-difenil éter diamina, N,N'-dimetil-bencidina y N,N'-dimetil-1,4-naftalendiamina.

- 35 Los ejemplos de alcanoldiamina secundaria incluyen N-metildietanolamina, N-octildietanolamina, N-estearildietanolamina y N-metildipropanolamina.

Como ácido dicarboxílico, se puede usar un ácido dicarboxílico que tenga de 2 a 20 átomos de carbono, tal como un ácido dicarboxílico alifático, un ácido dicarboxílico aromático o un ácido dicarboxílico alicíclico.

- 40 Los ejemplos de ácido dicarboxílico alifático incluyen ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido metilsuccínico, ácido dimetilmalónico y ácido β-metilglutárico, ácido etilsuccínico, ácido isopropilmalónico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico, ácido hexadecanodioico, ácido octadecanodioico y ácido eicosanodioico.

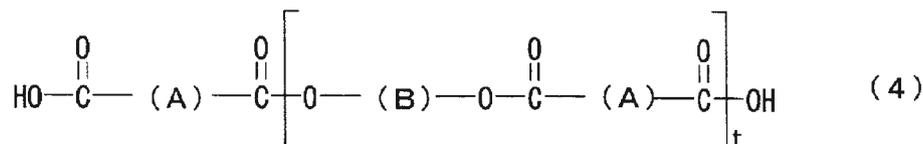
- 45 Los ejemplos de ácido dicarboxílico aromático incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido fenilmalónico, ácido homoftálico, ácido fenilsuccínico, ácido β-fenilglutárico, ácido α-feniladípico, ácido β-feniladípico, ácido bifenil-2,2'-dicarboxílico, ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico, ácido naftalendicarboxílico, 3-sulfoisofталato de sodio y 3-sulfoisofталato de potasio.

- 50 Los ejemplos de ácido dicarboxílico alicíclico incluyen ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico, ácido 1,2-ciclopentanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodiacético, ácido 1,3-ciclohexanodiacético, ácido 1,2-ciclohexanodiacético y ácido diciclohexil-4,4'-dicarboxílico.

Estos compuestos que contienen átomos de hidrógeno activo se pueden usar individualmente, o se pueden usar dos o más de ellos en combinación.

El compuesto (B) es de acuerdo con las reivindicaciones y puede ser cualquier compuesto con tal de que reaccione con el componente (A) para formar un enlace de éster y, de este modo, constituye la estructura del polímero de bloques (C). Los grupos hidroxilo en ambos extremos pueden estar protegidos o modificados, o pueden estar en forma de precursor.

- 5 El polímero de bloques (C) de la presente invención que tiene una estructura que comprende grupos carboxilo en ambos extremos contiene el bloque anteriormente descrito constituido por el poliéster (A) y el bloque anteriormente descrito constituido por el compuesto (B) y tiene una estructura en la cual estos bloques se unen repetida y alternadamente por medio de enlaces de éster formados mediante los grupos carboxilo y los grupos hidroxilo de los bloques. Este polímero de bloques (C) tiene una estructura representada por la siguiente Fórmula (4).



- 10 En la Fórmula (4), (A) representa el bloque constituido por el poliéster (A) que tiene grupos carboxilo en ambos extremos; (B) representa el bloque constituido por el compuesto (B) que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos; y t representa el número de unidades de repetición, que es preferentemente de 1 a 10, más preferentemente de 1 a 7, lo más preferentemente de 1 a 5.

- 15 El polímero de bloques (C) que tiene una estructura que comprende grupos carboxilo en ambos extremos se puede obtener permitiendo que el poliéster (A) que tiene grupos carboxilo en ambos extremos y el compuesto (B) que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos experimenten la reacción de policondensación; no obstante, con tal de que el polímero de bloques (C) tenga una estructura que sea equivalente a aquella en la cual el poliéster (A) y el compuesto (B) se unen repetida y alternadamente por medio de enlaces de éster formados por grupos carboxilo y grupos hidroxilo, no se requiere la síntesis del polímero de bloques (C) a partir del poliéster (A) y el compuesto (B).

Como para el caso de la relación de reacción entre el poliéster (A) y el compuesto (B), por medio del ajuste de la cantidad de poliéster (A) para que sea X + 1 mol con respecto a X moles del compuesto (B), se puede obtener preferentemente el polímero de bloques (C) que comprende grupos carboxilo en ambos extremos.

- 25 Como para el caso de la reacción, tras completar la reacción de síntesis del poliéster (A), sin aislar el poliéster (A) sintetizado de este modo, se puede añadir el compuesto (B) al sistema de reacción y dejar que reaccione con el poliéster (A) como tal.

- 30 En la reacción de policondensación, se puede usar un catalizador que favorezca la reacción de esterificación y, como tal catalizador, se puede emplear un catalizador convencionalmente conocido como óxido de dibutil estaño, titanato de tetraalquilo, acetato de circonio o acetato de cinc. Además, con el fin de inhibir la oxidación del producto de reacción durante la reacción, también se puede añadir un antioxidante tal como un antioxidante fenólico al sistema de reacción.

A continuación, se describe el compuesto epoxi (D).

- 35 El compuesto epoxi (D) usado en la presente invención no se encuentra particularmente restringido con tal de que comprenda dos o más grupos epoxi, y ejemplos de dicho compuesto epoxi incluyen compuestos de poli(éter glicidílico) de compuestos de fenol polihidroxilado mononuclear, tales como hidroquinona, resorcina, pirocatecol y floroglucinol; compuestos de poli(éter glicidílico) de compuestos de fenol polihidroxilado polinuclear tal como dihidroxinaftaleno, bifenol, metileno bisfenol (bisfenol F), metileno bis(orto-cresol), etilideno bisfenol, isopropilideno bisfenol (bisfenol A), isopropilideno bis(orto-cresol), tetrabromobisfenol A, 1,3-bis(4-hidroxicumilbenceno), 1,4-bis(4-hidroxicumilbenceno), 1,1,3-tris(4-hidroxifenil)butano, 1,1,2,2-tetra(4-hidroxifenil)etano, tiobisfenol, sulfobisfenol, oxibisfenol, fenol novolaca, o-cresol novolaca, etilfenol novolaca, butilfenol novolaca, resorcina novolaca y terpen fenol; poli(éteres glicidílicos) de alcoholes polihidroxilados, tales como etileno glicol, propileno glicol, butileno glicol, hexanodiol, polietileno glicol, poliglicol, tiodiglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y aductos de bisfenol A-óxido de etileno; homo- o co-polímeros de ésteres glicidílicos de poli(ácidos básicos) alicíclicos o aromáticos y alifáticos, tales como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido subérico, ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dimérico, ácido trimérico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimellítico, ácido trimésico, ácido piromellítico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico y ácido endometileno tetrahidroftálico y metacrilato de glicidilo; compuestos epoxi que contienen grupos glicidilamino tales como N,N-diglicidil anilina, bis(4-(N-metil-N-glicidilamino)fenil)metano y diglicidil orto-toluidina; compuestos de olefina epoxidados tales como diepóxido de vinilciclohexeno, diepóxido de dicitlopentanodieno, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano, carboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-6-metilciclohexano y bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil)adipato; tales como polímeros de dieno conjugado epoxidado tales como polibutadienos epoxidados y copolímeros de estireno-butadieno epoxidados;

compuestos heterocíclicos tales como isocianurato de triglicidilo; y aceite de soja epoxidado. Estos compuestos epoxi pueden estar reticulados internamente por medio de un prepolímero que tiene grupos isocianurato terminales, o puede estar formado de manera que tenga un peso molecular elevado usando un compuesto de hidrógeno activo multivalente (por ejemplo, un fenol polihidroxilado, una poliamina, un compuesto que contiene un grupo carbonilo o un polifosfato). Como compuesto epoxi (D), se pueden usar dos o más de estos compuestos en combinación.

El compuesto polimérico (E) de la presente invención tiene una estructura en la cual el polímero de bloques (C) que tiene una estructura que comprende grupos carboxilo en ambos extremos y el compuesto epoxi (D) que comprende dos o más grupos epoxi están unidos por medio de un enlace de éster formado por un grupo carboxilo terminal del polímero de bloques (C) y un grupo epoxi del compuesto epoxi (D). El compuesto polimérico (E) puede además comprender un enlace de éster formado por un grupo carboxilo del poliéster (A) y un grupo epoxi del compuesto epoxi (D).

Con el fin de obtener el compuesto polimérico (E), se puede permitir la reacción de los grupos carboxilo del polímero de bloques (C) y los grupos epoxi del compuesto epoxi (D) de forma conjunta. El número de los grupos epoxi del compuesto epoxi (D) es preferentemente de 0,5 a 5 equivalentes, más preferentemente de 0,5 a 1,5 equivalentes, con respecto al número de los grupos carboxilo del copolímero de bloques (C) objeto de la reacción. Además, la reacción se puede llevar a cabo en diversos disolventes, o se puede llevar a cabo en estado fundido.

Como para el caso de la reacción, tras completar la reacción de síntesis del polímero de bloques (C), sin aislar el polímero de bloques (C) objeto de aislamiento, se puede añadir del compuesto epoxi (D) al sistema de reacción y dejar que reaccione con el polímero de bloques (C) como tal. En este caso, los grupos carboxilo que no han reaccionado del poliéster (A) usados en cantidad en exceso en la síntesis del polímero de bloques (C) pueden reaccionar con algunos de los grupos epoxi del compuesto epoxi (D) para formar enlaces de éster.

Con tal de que el compuesto polimérico (E) de la presente invención tenga una estructura que sea equivalente a la del polímero de bloques (C) que tiene una estructura que comprende grupos carboxilo en ambos extremos y el compuesto epoxi (D) que comprende dos o más grupos epoxi unidos por medio de enlaces de éster formados por sus grupos carboxilo y grupos hidroxilo, no es necesario sintetizar el compuesto polimérico (E) a partir del polímero de bloques (C) y el compuesto epoxi (D).

En el compuesto polimérico (E) de la presente invención, el bloque constituido por el poliéster (A) tiene un peso molecular medio expresado en número de preferentemente 800 a 8.000, más preferentemente de 1.000 a 6.000, todavía más preferentemente de 2.000 a 4.000, en términos de poliestireno. En el compuesto polimérico (E), el bloque constituido por el compuesto (B) que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos, tiene un peso molecular medio expresado en número de preferentemente 400 a 6.000, más preferentemente de 1.000 a 5.000, todavía más preferentemente de 2.000 a 4.000, en términos de poliestireno. Además, en el compuesto polimérico (E), el bloque constituido por el polímero de bloques (C) que tiene una estructura que comprende grupos carboxilo en ambos extremos, tiene un peso molecular medio expresado en número de preferentemente 5.000 a 25.000, más preferentemente de 7.000 a 17.000, todavía más preferentemente de 9.000 a 13.000, en términos de poliestireno.

También es preferible que al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en sales de metal alcalino y elemento del Grupo II se incorporen de forma adicional al agente antiestático de la presente invención para obtener una composición de agente antiestático.

Los ejemplos de sales de metal alcalino y sales de elemento del Grupo II incluyen los ácidos orgánicos y ácidos inorgánicos. Los ejemplos de metal alcalino incluyen litio, sodio, potasio, cesio y rubidio, y ejemplos del elemento del Grupo II incluyen berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario. Además, los ejemplos de ácidos orgánicos incluyen ácidos monocarboxílicos alifáticos que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico y ácido láctico; ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico y ácido adípico; ácidos carboxílicos aromáticos, tales como ácido benzoico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido salicílico; y ácidos sulfónicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, tales como ácido metanosulfónico, ácido p-toluensulfónico, ácido dodecilsulfónico y ácido trifluorometanosulfónico, y ejemplos de los ácidos inorgánicos incluyen ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácido nítrico y ácido perclórico. Entre ellos, desde el punto de vista de propiedades antiestáticas, se prefieren las sales de metal alcalino, se prefieren más las sales de litio, sodio y potasio, y las más preferidas son las sales de litio. Además, desde el punto de vista de propiedades antiestáticas, se prefieren los acetatos, percloratos, p-toluensulfonatos y dodecilsulfonatos.

Los ejemplos específicos de sales de metal alcalino y sales de elemento del Grupo II incluyen acetato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio, cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio, fosfato de litio, fosfato de sodio, fosfato de potasio, sulfato de litio, sulfato de sodio, sulfato de magnesio, sulfato de calcio, perclorato de litio, perclorato de sodio, perclorato de potasio, p-toluensulfonato de litio, p-toluensulfonato de sodio, p-toluensulfonato de potasio, dodecilsulfonato de litio, dodecilsulfonato de sodio y dodecilsulfonato de potasio. Entre ellos, por ejemplo, se prefieren acetato de litio, acetato de potasio, p-toluensulfonato de litio, p-toluensulfonato de sodio y cloruro de litio.

5 La(s) sal(es) de metal alcalino anteriormente descrita(s) y la(s) sal(es) de elemento del Grupo II puede(n) incorporarse al compuesto polimérico (E) usado como agente antiestático de la presente invención, o se puede(n) incorporar a la resina termoplástica junto con el compuesto polimérico (E). La cantidad de sal(es) de metal alcalino y/o sal(es) de elemento del Grupo II a incorporar es preferentemente de 0,01 a 20 partes en masa, más preferentemente de 0,1 a 15 partes en masa, lo más preferentemente de 1 a 10 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del compuesto polimérico (E).

10 Además, también se puede incorporar un tensioactivo en el agente antiestático de la presente invención para usar la sustancia resultante como composición de agente antiestático. Como tensioactivo, se puede emplear un tensioactivo no iónico, aniónico, catiónico o anfótero. Los ejemplos de tensioactivo no iónico incluyen tensioactivos no iónicos de tipo polietilén glicol, tales como aductos de óxido de etileno y alcohol superior, aductos de óxido de etileno y ácido graso, aductos de óxido de etileno y alquilamina superior y aductos de óxido de etileno y polipropilén glicol; y tensioactivos no iónicos de tipo alcohol polihidroxilado, tales como poli(óxidos de etileno), ésteres de ácido graso de glicerina, ésteres de ácido graso de pentaeritrol, ésteres de ácido graso de sorbitol y sorbitán, éteres alquílicos de alcohol polihidroxilado y amidas alifáticas de alcanolamina. Los ejemplos de tensioactivo aniónico incluyen carboxilatos tales como sales de metal alcalino de ácidos grasos superiores; tensioactivos tales como sulfatos de alcohol superiores y sulfatos de éter de alquilo superior; sulfonatos tales como alquilbencenosulfonatos, alquilsulfonatos y sulfonatos de parafina; y fosfatos tales como fosfatos de alcohol superior y ejemplos del tensioactivo catiónico incluyen sales de amonio cuaternario tales como alquiltrimetilamonio. Los ejemplos de tensioactivo anfótero incluyen tensioactivos anfóteros de tipo ácido tales como alquilaminopropionatos superiores; y tensioactivos anfóteros de tipo betaina tales como alquildimetilbetaínas superiores y alquildihidroxiethylbetaínas superiores. Estos tensioactivos pueden usarse individualmente, o se pueden usar dos o más en combinación. En la presente invención, entre los tensioactivos anteriormente descritos, se prefieren los tensioactivos aniónicos, y de forma particular, se prefieren sulfonatos tales como alquilbencenosulfonatos, alquilsulfonatos y sulfonatos de parafina.

25 El(los) tensioactivo(s) se puede(n) incorporar en el compuesto polimérico (E) usado en el agente antiestático de la presente invención, o se puede incorporar en la resina termoplástica junto con el compuesto polimérico (E). La cantidad de tensioactivo(s) a incorporar es preferentemente de 0,01 a 20 partes en masa, más preferentemente de 0,1 a 15 partes en masa, lo más preferentemente de 1 a 10 partes en masa, con respecto a 100 partes del compuesto polimérico (E).

30 Además, también se puede incorporar un agente antiestático de tipo polímero en el agente antiestático de la presente invención para usar la especie resultante como composición de agente antiestático. Como agente antiestático de tipo polímero, por ejemplo, se puede usar un agente antiestático de tipo polímero conocido tal como una amida de poli(éster de éter), y los ejemplos del mismo incluyen una amina de poli(éster de éter) divulgada en la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada N°. Publicación H7-10989 que comprende un poli(aducto de oxialquileno) de bisfenol A. Además, también se puede usar un polímero de bloques que tenga de 2 a 50 estructuras de repetición formada por bloques de poliolefina y bloques poliméricos hidrófilos, y ejemplos del mismo incluyen el polímero de bloques divulgado en la patente de Estados Unidos N°. 6552131 (Memoria).

40 El agente antiestático de tipo polimérico se puede incorporar en el compuesto polimérico (E) usado en el agente antiestático de la presente invención, o se puede incorporar en una resina termoplástica junto con el compuesto polimérico (E). La cantidad de agente antiestático de tipo polimérico que se ha de incorporar es preferiblemente 0 a 50 partes en masa, más preferiblemente 5 a 20 partes en masa, con relación a 100 partes en masa del compuesto polimérico (E).

45 Además, el agente antiestático de la presente invención se puede mezclar con un líquido iónico para usar la especie resultante como composición de agente antiestático. El líquido iónico es, por ejemplo, una sal fundida a temperatura normal que tiene un punto de fusión no mayor que la temperatura ambiente y la conductividad eléctrica inicial de 1 a 200 ms/cm, preferentemente de 10 a 200 ms/cm, en la que al menos uno del catión y el anión que constituye el líquido iónico es un ion orgánico. Los ejemplos de dicha sal fundida a temperatura normal incluyen la divulgada en el documento WO 97/15572.

50 El catión que constituye el líquido iónico es, por ejemplo, uno seleccionado entre el grupo que consiste en cationes amidinio, piridinio, pirazolio y guanidinio. Entre ellos, los ejemplos de cationes de amidinio incluyen:

(1) cationes de imidazolinio

los que tienen de 5 a 15 átomos de carbono, tales como 1,2,3,4-tetrametilimidazolinio y 1,3-dimetilimidazolinio;

(2) cationes de imidazolio

los que tienen de 5 a 15 átomos de carbono, tales como 1,3-dimetilimidazolio y 1-etil-3-metilimidazolio;

55 (3) cationes de tetrahidropiridinio

los que tienen de 6 a 15 átomos de carbono, tales como

1,3-dimetil-1,4,5,6-tetrahidropirimidinio y

1,2,3,4-tetrametil-1,4,5,6-tetrahidropirimidinio; y

(4) cationes de dihidropirimidinio

5 los que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, tales como 1,3-dimetil-1,4-dihidropiridnio, 1,3-dimetil-1,6-dihidropiridinio, 8-metil-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7,9-undecadienio y 8-metil-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7,10-undecadienio.

Los ejemplos de cationes de piridinio incluyen los que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, tales como 3-metil-1-propilpiridinio y 1-butil-3,4-dimetilpiridinio. Los ejemplos de cationes de pirazolio incluyen los que tienen de 5 a 15 átomos de carbono, tales como 1,2-dimetilpirazolio y 1-n-butil-2-metilpirazolio. Los ejemplos de cationes de guanidinio incluyen:

10 (1) cationes de guanidinio que tienen un esqueleto de imidazolinio

los que tienen de 8 a 15 átomos de carbono, tales como

2-dimetilamino-1,3,4-trimetilimidazolinio y

2-dietilamino-1,3,4-trimetilimidazolinio;

(2) cationes de guanidinio que tienen esqueleto de imidazolio

15 los que tienen de 8 a 15 átomos de carbono, tales como

2-dimetilamino-1,3,4-trimetilimidazolio y

2-dietilamino-1,3,4-trimetilimidazolio;

(3) cationes de guanidinio que tienen esqueleto de tetrahidropirimidinio

los que tienen de 10 a 20 átomos de carbono, tales como

20 2-dimetilamino-1,3,4-trimetil-1,4,5,6-tetrahidropiridinio y

2-dietilamino-1,3-dimetil-4-etil-1,4,5,6-tetrahidropiridnio; y

(4) cationes de guanidinio que tienen esqueleto de dihidropirimidinio

los que tienen de 10 a 20 átomos de carbono, tales como

2-dimetilamino-1,3,4-trimetil-1,4-dihidropirimidinio,

25 2-dimetilamino-1,3,4-trimetil-1,6-dihidropirimidinio,

2-dietilamino-1,3-dimetil-4-etil-1,4-dihidropirimidinio y

2-dietilamino-1,3-dimetil-4-etil-1,6-dihidropirimidinio.

30 Los cationes anteriormente descritos se pueden usar individualmente o se pueden usar dos o más de los mismos en combinación. Entre ellos, desde el punto de vista de propiedades antiestáticas, se prefieren los cationes de amidinio, se prefieren más los cationes de imidazolio y de forma particular se prefiere el catión de 1-etil-3-metilimidazolio.

35 En el líquido iónico, los ejemplos del ácido orgánico o inorgánico que constituye el anión incluyen los siguientes. Los ejemplos del ácido orgánico incluyen ácido carboxílico, éster de ácido sulfúrico, ácido sulfónico y éster de ácido fosfórico, y ejemplos del ácido inorgánico incluyen superácidos (tales como ácido fluorobórico, ácido tetrafluorobórico, ácido perclórico, ácido hexafluorofosfórico, ácido hexafluoroantimónico y ácido hexafluoroarsénico), ácido fosfórico y ácido bórico. Estos ácidos orgánicos e inorgánicos se pueden usar individualmente, o se pueden usar dos o más de los mismos en combinación.

40 Entre estos ácidos orgánicos e inorgánicos, desde el punto de vista de propiedades antiestáticas del líquido iónico, se prefieren los ácidos que forman una base conjugada de un super ácido o un anión diferente de una base conjugada de un super ácido, que permiten que el anión que constituye el ácido iónico tenga una función de acidez de Hammett ($-H_0$) de 12 a 100, y mezclas de dichos ácidos.

Los ejemplos de otro anión diferente de la base conjugada de un super ácido incluyen iones de halógeno (por ejemplo, flúor, cloro, bromo), ácido alquil bencenosulfónico (C1-12) (por ejemplo, ácido p-toluensulfónico, ácido dodecylbencenosulfónico), e iones de ácido poli(n= 1 a 25)fluoroalcanosulfónico (por ejemplo, ácido undecafluoropentanosulfónico).

Los ejemplos de superácido incluyen los derivados de un ácido protónico o una combinación de ácido protónico y un ácido de Lewis y mezclas de los mismos. Los ejemplos de ácido protónico usado como superácido incluyen ácido bis(trifluorometilsulfonyl)imídico, ácido bis(pentafluoroetilsulfonyl)imídico, tris(trifluorometilsulfonyl)metano, ácido perclórico, ácido fluorosulfónico, ácidos alcanos (C1 a C30) sulfónicos (por ejemplo, ácido metanosulfónico y ácido dodecanosulfónico), ácido poli(n= 1 a 30) fluoroalcano (C1 a C30) sulfónico (por ejemplo, ácido trifluorometanosulfónico, ácido pentafluoroetanosulfónico, ácido heptafluoropropanosulfónico, ácido nonafluorobutanosulfónico, ácido undecanofluoropentanosulfónico y ácido tridecafluorohexanosulfónico), ácido fluorobórico y ácido tetrafluorobórico. Entre ellos, desde el punto de vista de facilidad de síntesis, se prefieren ácido fluorobórico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido bis(trifluorometanosulfonyl)imídico y ácido bis(pentafluoroetilsulfonyl)imídico.

Los ejemplos de ácido protónico usados en combinación con el ácido de Lewis incluyen ácidos halhídricos (por ejemplo, ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y ácido yodhídrico), ácido perclórico, ácido fluorosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido pentafluoroetanosulfónico, ácido nonafluorobutanosulfónico, ácido undecafluoropentanosulfónico, ácido tridecafluorohexanosulfónico y mezclas de los mismos. Entre ellos, desde el punto de vista de la conductividad eléctrica inicial del líquido iónico, se prefiere ácido fluorhídrico.

Los ejemplos de ácidos de Lewis incluyen trifluoruro de boro, pentafluoro de fósforo, pentafluoruro de antimonio, pentafluoro de arsénico, pentafluoruro de tántalo y mezclas de los mismos. Entre ellos, desde el punto de vista de conductividad eléctrica inicial del líquido iónico, se prefieren trifluoro de boro y pentafluoruro de fósforo.

La combinación de un ácido protónico y un ácido de Lewis puede ser cualquier combinación, y los ejemplos de superácido procedente de la misma incluyen ácido trifluorobórico, ácido hexafluorofosfórico, ácido hexafluorotántálico, ácido hexafluoroantimónico, ácido hexafluorotántálico, ácido tetrafluorobórico, ácido hexafluorofosfórico, ácido clorotrifluorobórico, ácido hexafluoroarsénico y mezclas de los mismos.

Entre los aniones descritos anteriormente, desde el punto de vista de propiedades antiestáticas del líquido iónico, se prefieren las bases conjugadas de superácidos (superácidos derivados de un ácido protónico y superácidos derivados de una combinación de ácido protónico y un ácido de Lewis), prefiriéndose más los superácidos procedentes de un ácido protónico y bases conjugadas de superácidos derivados de un ácido protónico, trifluoruro de boro y/o pentafluoruro de fósforo.

Entre los líquidos iónicos anteriormente descritos, desde el punto de vista de propiedades antiestáticas, se prefieren los líquidos iónicos que contienen un catión de amidinio, se prefieren más los líquidos iónicos que contienen un catión de 1-etil-3-metilimidazolinio y se prefiere de forma particular 1-etil-3-metilimidazoliobis(trifluorometanosulfonyl)imida.

La cantidad de líquido iónico a mezclar es preferentemente de 0,01 a 20 partes en masa, más preferentemente de 0,1 a 15 partes en masa, lo más preferentemente de 1 a 10 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del compuesto polimérico (E).

Además, también se puede incorporar un agente de compatibilidad en el agente antiestático de la presente invención para usar la especie resultante como composición de agente antiestático. Mediante la incorporación de un agente de compatibilidad, se puede mejorar la compatibilidad del componente de agente antiestático con los otros componentes y la resina termoplástica. Los ejemplos de dicho agente de compatibilidad incluyen polímeros vinílicos modificados que tienen al menos un grupo funcional (grupo polar) seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo carboxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo hidroxilo y un grupo de polioxialquileo, tal como el polímero divulgado en la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada N°. Solicitud H3-258850, el polímero vinílico modificado que contiene un grupo sulfonilo divulgado en la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada N°. Solicitud H6-345927 y polímeros de bloques que comprenden un resto de poliolefina y un resto de polímero vinílico aromático.

El agente de compatibilidad se puede incorporar en el compuesto polimérico (E) usado en el agente antiestático de la presente invención, o se puede incorporar en una resina termoplástica junto con el compuesto polimérico (E). La cantidad de agente de compatibilidad a incorporar es preferentemente de 0,1 a 15 partes en masa, más preferentemente de 1 a 10 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del compuesto polimérico (E).

El agente antiestático de la presente invención y la composición de agente antiestático de la presente invención pueden, cada uno, incorporarse preferentemente en una resina termoplástica para usar la especie resultante como composición de resina antiestática. Los ejemplos de resina termoplástica incluyen polímeros de α -olefina, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno reticulado, polietileno de peso molecular ultraelevado, polibuteno-1, poli-3-metilpenteno y poli-4-metilpenteno; resinas basadas en poliolefina y copolímeros de las mismas, tales como copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acrilato de etilo y copolímeros de etileno-propileno; resinas que contienen halógeno, tales como poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), polietileno clorado, polipropileno clorado, poli(fluoruro de vinilideno), cauchos clorados, copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, copolímeros de cloruro de vinilo-etileno, copolímeros de

cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, copolímeros de cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno-acetato de vinilo, copolímeros de cloruro de vinilo-acrilato, copolímeros de cloruro de vinilo-maleato y copolímeros de cloruro de vinilo-ciclohexilmaleimida; resinas de petróleo; resinas de cumarona; poliestireno; poli(acetato de vinilo); resinas acrílicas; copolímeros (por ejemplo, resinas AS, resinas ABS, resina ACS, resinas SBS, resinas MBS y resinas ABS con resistencia térmica) formadas por estireno y/o α -metilestireno con otro monómero (por ejemplo, anhídrido maleico, fenilmaleimida, metacrilato de metilo, butadieno o acrilonitrilo); poli(metacrilatos de metilo); poli(alcoholes vinílicos); polivinil formales; polivinil butirales; poliésteres aromáticos que incluyen poli(tereftalatos de alquileo), tales como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato butileno) y poli(tereftalato de ciclohexano dimetileno) y poli(naftalatos de alquileo) tales como poli(naftalato de etileno) y poli(naftalato de butileno) y poliésteres lineales tales como poli(tereftalato de tetrametileno); poliésteres alifáticos degradables tales como polihidroxi butirato, policaprolactona, polibutilen succinato, polietilen succinato, poli(ácido láctico), poli(ácido málico), poli(ácido glicólico), polidioxano y poli(2-oxetanona); y resinas termoplásticas y mezclas de las mismas, tales como poliamidas (por ejemplo, poli(óxido de fenileno), policaprolactama y polihexametilen adipamida), policarbonatos, resinas de policarbonato/ABS, policarbonatos ramificados, poliacetales, poli(sulfuros de fenileno), poliuretanos, resinas basadas en celulosa, poli(resinas de imida), polisulfonas, poli(éteres de fenileno), poliéter cetonas, poliéter éter cetonas y polímeros de cristal líquido. Además, la resina termoplástica puede también ser un elastómero, tal como un caucho de isopreno, un caucho de butadieno, un caucho de copolímero de acrilonitrilo-butadieno, un caucho de copolímero de estireno-butadieno, un caucho de flúor, un caucho de silicona, un elastómero basado en olefina, un elastómero basado en estireno, un elastómero basado en poliéster, un elastómero basado en nitrilo, un elastómero basado en nailon, un elastómero basado en cloruro de vinilo, un elastómero basado en polímero o un elastómero basado en poliuretano. En la presente invención, estas resinas termoplásticas se pueden usar individualmente, o se pueden usar dos o más de las mismas en combinación. Además, estas resinas termoplásticas se pueden someter bien a formación de aleaciones.

Estas resinas termoplásticas se pueden usar independientemente del peso molecular, grado de polimerización, densidad, punto de reblandecimiento, relación de disolvente-componente(s) insoluble(s), grado de estereoregularidad, tipo de catalizador de polimerización (por ejemplo, un catalizador de Ziegler o un catalizador de metaloceno). Entre las resinas termoplásticas descritas anteriormente, desde el punto de vista de propiedades antiestáticas, se usa preferentemente una o más seleccionadas entre el grupo que consiste en resinas basadas en poliolefina, resinas basadas en poliestireno y copolímeros de las mismas.

En la composición de resina antiestática de la presente invención, la relación en masa de la(s) resina(s) termoplástica(s) y el agente antiestático o composición de agente antiestático está preferentemente dentro del intervalo de 99/1 a 40/60.

El método de incorporación del compuesto polimérico (E) en la resina termoplástica no está particularmente restringido, y se puede emplear cualquier método comúnmente usado. Por ejemplo, se puede mezclar el compuesto polimérico (E) y se puede amasar en la resina termoplástica por medio de amasado por rodillos o amasado con cabezal de choque o usando un extrusor o amasador. Además, el compuesto polimérico (E) se puede añadir directamente a la resina termoplástica; no obstante, según se requiera, el compuesto polimérico (E) se puede impregnar en un vehículo antes de la adición. Con el fin de impregnar el compuesto polimérico (E) en el vehículo, el compuesto polimérico (E) y el vehículo se pueden calentar directamente y se pueden mezclar, o se puede emplear, según se requiera, un método en el que el compuesto polimérico (E) se diluye con un disolvente orgánico antes de la impregnación en el vehículo y la retirada posterior del disolvente. Como vehículo, se puede emplear uno que sea conocido como material de carga o agente que confiere volumen a resinas sintéticas, o un retardador de llama o estabilizador de luz que sea sólido a temperatura normal, y ejemplos de tales vehículos incluyen silicato de calcio en forma de polvo, polvo de sílice, polvo de talco, polvo de alúmina, polvo de óxido de titanio, y estos vehículos que tienen superficie químicamente modificada, así como también los retardadores de llama anteriormente descritos y los antioxidantes que sean sólidos. Entre ellos, se prefieren los vehículos que tengan superficies químicamente modificadas, y se prefiere más el polvo de sílice que tenga superficie químicamente modificada. Estos vehículos tienen un tamaño medio de partícula de preferentemente 0,1 a 100 μm , más preferentemente de 0,5 a 50 μm .

Como método de incorporación del compuesto polimérico (E) en la resina termoplástica, se puede sintetizar el compuesto polimérico (E) por medio de amasado del polímero de bloques (C) y el compuesto epoxi (D) simultáneamente con la resina termoplástica. Alternativamente, el compuesto polimérico (E) se puede incorporar usando un método de obtención de un artículo moldeado por medio de mezcla del compuesto polimérico (E) y la resina termoplástica en el momento de moldeo, tal como moldeo por inyección, o se puede incorporar un lote maestro del compuesto polimérico (E) y la resina termoplástica, que se ha producido con anterioridad.

A la composición de resina antiestática de la presente invención, según se requiera, también se puede añadir una diversidad de aditivos tales como antioxidante fenólico, un antioxidante basado en fósforo, un antioxidante basado en tioéter, un absorbedor ultravioleta y un estabilizador de luz basado en amina con impedimento estérico. Por medio de ello, se puede estabilizar la composición de resina de la presente invención.

Los ejemplos de antioxidante fenólico incluyen 2,6-di-terc-butil-p-cresol, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, diestearil(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fosfonato, 1,6-hexametilen-bis[amida de ácido (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico], 4,4'-tiobis(6-terc-butil-m-cresol), 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-terc-butilfenol), 2,2'-metilen-bis(4-etil-6-terc-butilfenol),

de calcio, estearato de litio y estearato de sodio; y compuestos de amida de ácidos grasos tales como etilen-bis(estearamida), etilen-bis(12-hidroxiestearamida) y amida de ácido esteárico, y estos neutralizadores se pueden usar en combinación.

5 A la composición de resina antiestática de la presente invención, según se requiera, por ejemplo, se pueden añadir de forma adicional un agente de nucleación (por ejemplo, un carboxilato de metal aromático, un alquilcarboxilato de metal alicíclico, p-terc-butilbenzoato de aluminio, un fosfato de metal alcalino o dibenciliden sorbitoles), un jabón metálico, una hidrotalcita, un compuesto que contiene un anillo de triazina, un hidróxido metálico, un retardador de llama basado en fosfato, un retardador de llama basado en fosfato condensado, un retardador de llama basado en fosfato, un retardador de llama basado en fósforo inorgánico, un retardador de llama basado en (poli)fosfato, un
10 retardador de llama basado en halógeno, un retardador de llama basado en silicio, un óxido de antimonio tal como trióxido de antimonio, otro coadyuvante de retardador de llama inorgánico, otro coadyuvante de retardador de llama orgánico, un material de relleno, un pigmento, un lubricante y/o agente espumante.

Los ejemplos de compuesto que contiene anillo de triazina incluyen melamina, amelina, benzoguanamina, acetoguanamina, ftalodiguanamina, cianurato de melamina, pirofosfato de melamina, butilen diguanamina, norbornen diguanamina, metilan diguanamina, etilen dimelamina, trimetilen dimelamina, tetrametilen dimelamina, hexametilen dimelamina y 1,3-hexilen dimelamina.
15

Los ejemplos de hidróxido de metal incluyen hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, hidróxido de cinc y KISUMA 5A (hidróxido de magnesio, fabricado por Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.).

20 Los ejemplos de retardador de llama basado en fosfato incluyen fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de tributoxietilo, fosfato de triscloroetilo, fosfato de trisdicloropropilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de cresildifenilo, fosfato de trixilenilo, fosfato de octildifenilo, fosfato de xilendifenilo, fosfato de tris(isopropilfenilo), fosfato de 2-etilhexildifenilo, fosfato de t-butilfenildifenilo, fosfato de bis(t-butilfenil)fenilo, tris(t-butilfenil)fosfato, fosfato de isopropilfenildifenilo, fosfato de bis(isopropilfenil)difenilo y fosfato de tris(isopropilfenilo).

25 Los ejemplos de retardador de llama basado en fosfato condensado incluyen 1,3-fenilen-bis(difenilfosfato), 1,3-fenilen-bis(dixililfosfato) y bisfenol A-bis(difenilfosfato).

Los ejemplos de retardador de llama basado en (poli)fosfato incluyen sales de amonio y sales de amina de ácidos (poli)fosfóricos, tales como polifosfato de amonio, polifosfato de melamina, polifosfato de piperazina, pirofosfato de melamina y pirofosfato de piperazina.

30 Los ejemplos de coadyuvante de retardador de llama inorgánico anteriormente descrito incluyen compuestos inorgánicos tales como óxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de magnesio, hidrotalcitas, talco y montmorillonita, y productos tratados en superficie de los mismos. Por ejemplo, se puede usar una diversidad de productos comercialmente disponibles, tales como TIPAQUE R-680 (óxido de titanio, fabricado por Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), KYOWAMAG 150 (óxido de magnesio: fabricado por Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.), DHT-4A (hidrotalcita: fabricado por Kyowa Chemical Industry Co. Ltd.) y ALCAMIZER 4 (hidrotalcita modificada con cinc: fabricado por Kyowa Chemical Industry Co. Ltd.). Los ejemplos de coadyuvante de retardador llama anteriormente descrito incluyen pentaeritritol.
35

Además, en la composición de resina antiestática de la presente invención, según se requiera, también se pueden incorporar aditivo(s) normalmente usado(s) en las resinas sintéticas, por ejemplo, un agente de reticulación, un agente anti-niebla, un agente anti-placa, un agente de tratamiento superficial, un plastificante, un lubricante, un retardador de llama, un agente fluorescente, un agente antifúngico, un agente antibacteriano, un agente espumante, un inactivador de metal, un agente de liberación de molde, un pigmento, un coadyuvante de procesado, un antioxidante y/o un estabilizador de luz, en un intervalo tal que no impida los efectos de la presente invención.
40

Los aditivos a incorporar en la composición de resina antiestática de la presente invención se pueden añadir directamente a la resina termoplástica, o se pueden incorporar en el agente antiestático o composición de agente antiestático de la presente invención, que posteriormente se puede añadir a la resina termoplástica.
45

Se puede obtener un artículo moldeado de resina antiestática por medio de moldeo de la composición de resina antiestática de la presente invención. El método de moldeo no se encuentra particularmente restringido, y ejemplos del mismo incluyen procesado por extrusión, procesado por calandrado, moldeo por inyección, laminado, moldeo por compresión, moldeo por soplado y moldeo rotacional. Los artículos moldeados de diversas formas, tales como placas de resina, láminas, películas, botellas, fibras y artículos con forma especial, se pueden producir por medio de estos métodos. Dichos artículos moldeados obtenidos a partir de la composición de resina antiestática de la presente invención exhiben un rendimiento antiestático excelente con excelente persistencia. Además, los artículos moldeados también presentan resistencia a la limpieza.
50

55 La composición de resina antiestática de la presente invención y los artículos moldeados de la misma se pueden usar en una amplia gama de campos industriales, incluyendo los campos de comunicación eléctrica/electrónica, agricultura/silvicultura/pesca, minería, construcción, alimentos, fibras, prendas de ropa, salud, carbón, petróleo,

cauchos, cueros, automóviles, instrumentos de precisión, materiales de madera, materiales de construcción, ingeniería civil, mobiliario, impresión e instrumentos musicales.

Los ejemplos más específicos de aplicaciones en las que se puede usar la composición de resina antiestática de la presente invención y los artículos moldeados de la misma incluyen equipos automatizados para trabajo en oficina, tales como impresoras, ordenadores personales, procesadores de palabras, teclados, dispositivos PDA (Asistente Personal Digital), teléfonos, máquinas copiadoras, faxes, ECR (cajas registradoras electrónicas), calculadoras electrónicas, agendas electrónicas, tarjetas perforadas, empuñaduras y artículos de papelería; electrodomésticos, tales como lavadoras, frigoríficos, limpiadores de vacío, hornos micro-ondas, básculas, máquinas de juego, planchas y kotatsu; dispositivos de audio y visuales, tales como televisiones, registradores de cintas de video, video cámaras, reproductores de radio-casete, reproductores de cintas, mini-disc, reproductores de CD, altavoces y pantallas de cristal líquido; componentes eléctricos/electrónicos y dispositivos de comunicación, tales como conectores, relés, condensadores, interruptores, tarjetas de circuito impreso, bobinas para serpentines, materiales para el sellado de semiconductores, materiales para el sellado de LED, cables eléctricos, cables, transformadores, culatas de desviación, tarjetas de distribución y relojes; materiales para el interior y exterior de automóviles; películas de fabricación de planchas; películas adhesivas; botellas; recipientes para alimentos; películas para el envasado de alimentos; películas de envoltorio para productos farmacéuticos y médicos; películas para el envasado de productos; películas agrícolas; láminas agrícolas; y películas para invernadero.

Además, la composición de resina antiestática de la presente invención y los artículos moldeados de la misma también se pueden usar en otras aplicaciones diversas, incluyendo materiales de coches, vehículos, barcos, aeroplanos, edificios y viviendas, así como también en materiales de construcción e ingeniería civil, tales como asientos (por ejemplo, rellenos, materiales de cobertura), cinturones, revestimientos para techos, techos convertibles, reposabrazos, embellecedores para puertas, bandejas de equipaje traseras, moquetas, alfombrillas, espejos solares, cubiertas tapa-ruedas, fundas para colchones, dispositivos air-bag, materiales aislantes, cinturones con correa, materiales para el revestimiento de cables, materiales aislantes eléctricos, pinturas, materiales de revestimiento, materiales de chapa, materiales para el suelo, tabiques deflectores, moquetas, papeles para pared, materiales decorativos para pared, materiales para exteriores, materiales para interior, materiales para cubiertas, materiales de pletina, materiales para pared, materiales para pilares, paneles para piso, materiales para topes limitadores, materiales para moldeo y bastidores, materiales para conformación de ventanas y puertas, paneles para tejas, recubrimientos exteriores, terrazas, balcones, paneles de aislamiento acústico, paneles de aislamiento térmico y materiales para ventanas; y artículos domésticos y bienes deportivos, tales como materiales para prendas de ropa, cortinas, láminas, materiales textiles no tejidos, paneles de contrachapado, paneles de fibra sintética, trapos, felpudos, láminas para materiales de recreo, cubetas, manguitos, recipientes, gafas, bolsas, cajas, gafas de buceo, tablas de esquí, raquetas, tiendas de campaña e instrumentos musicales.

Ejemplos

A continuación, se describe de forma más concreta la presente invención por medio de los ejemplos de la misma. Nótese en este caso que, en los ejemplos de trabajo anteriormente descritos y similares, “%” y “ppm” están todos basados en masa, a menos que se especifique lo contrario.

Se produjeron los agentes antiestáticos de acuerdo con los Ejemplos de Productos descritos a continuación. Además, en los Ejemplos de Producción, se determinó el peso molecular medio expresado en número por medio del método descrito a continuación para medir el peso molecular.

Método para Medir el Peso Molecular

Se midió el peso molecular medio expresado en número (en lo sucesivo, denominado “Mn”) por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC). Las condiciones de la medición de Mn fueron las siguientes.

Aparato: aparato GPC, fabricado por JASCO Corporation

Disolvente: tetrahidrofurano

Sustancia patrón: poliestireno

Detector: refractómetro diferencial (detector RI)

Fase estacionaria de columna: SHODEX KF-804L, fabricada por Showa Denko K.K.

Temperatura de columna: 40 °C

Concentración de muestra: 1 mg/1 ml

Caudal: 0,8 ml/min.

Volumen de inyección: 100 µl

Ejemplo de Producción 1

En un matraz por separado, se introdujeron 420 g de 1,4-ciclohexano dimetanol, 485 g de ácido adípico, 0,5 g de antioxidante (tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propioniloximetil]metano:ADK STAB AO-60, fabricado por ADEKA Corporation) y 0,5 g de acetato de circonio. Se permitió la polimerización de los materiales introducidos durante 4 horas a presión normal aumentando la temperatura ligeramente desde 160 °C hasta 200 °C y posteriormente durante 3 horas a 200 °C a presión reducida, obteniéndose de este modo el poliéster (A)-1. Este poliéster (A)-1 tuvo un valor de ácido de 56 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 3.200 en términos de poliestireno.

A continuación, se introdujeron 600 g del poliéster (A)-1 obtenido de este modo, 400 g de polietilén glicol que tenía un peso molecular medio expresado en número de 2.000 como compuesto (B)-1 que tenía grupos hidroxilo en ambos extremos, 0,5 g de un antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,5 g de acetato de circonio y se permitió la polimerización a 200 °C durante 7 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un polímero de bloques (C)-1 que tenía una estructura que comprendía grupos carboxilo en ambos extremos. Este polímero de bloques (C)-1 tenía un valor de ácido de 11 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 10.000 en términos de poliestireno.

A continuación, se introdujeron 300 g del copolímero de bloques (C)-1 obtenido de este modo y 8,5 g de aceite de soja epoxidado como compuesto epoxi (D)-1 y se permitió la polimerización a 240 °C durante 3 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un agente antiestático (E)-1 de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo de Producción 2

En un matraz por separado, se introdujeron 360 g de 1,4-bis(β-hidroxietoxi)benceno, 310 g de ácido adípico, 0,4 g de antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,4 g de acetato de circonio. Se permitió la polimerización de los materiales introducidos durante 4 horas a presión normal aumentando la temperatura ligeramente desde 160 °C hasta 220 °C y posteriormente durante 3 horas a 220 °C a presión reducida, obteniéndose de este modo el poliéster (A)-2. Este poliéster (A)-2 tuvo un valor de ácido de 56 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 2.500 en términos de poliestireno.

A continuación, se introdujeron 300 g del poliéster (A)-2, 150 g de polietilén glicol que tenía un peso molecular medio expresado en número de 2.000 como compuesto (B)-1 que tenía grupos hidroxilo en ambos extremos, 0,5 g de un antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,5 g de acetato de circonio y se permitió la polimerización a 200 °C durante 9 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un polímero de bloques (C)-2 que tenía una estructura que comprendía grupos carboxilo en ambos extremos. Este polímero de bloques (C)-2 tenía un valor de ácido de 11 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 10.000 en términos de poliestireno.

A continuación, se introdujeron 300 g del copolímero de bloques (C)-2 y 8,5 g de aceite de soja epoxidado como compuesto epoxi (D)-1 y se permitió la polimerización a 240 °C durante 3 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un agente antiestático (E)-2 de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo de Producción 3

En un matraz por separado, se introdujeron 413 g de aducto de óxido de etileno de bisfenol A, 235 g de ácido adípico, 0,5 g de antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,5 g de acetato de circonio. Se permitió la polimerización de los materiales introducidos durante 4 horas a presión normal aumentando la temperatura ligeramente desde 160 °C hasta 200 °C y posteriormente durante 5 horas a 200 °C a presión reducida, obteniéndose de este modo el poliéster (A)-3. Este poliéster (A)-3 tuvo un valor de ácido de 56 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 2.100 en términos de poliestireno.

A continuación, se introdujeron 300 g del poliéster (A)-3, 150 g de polietilén glicol que tenía un peso molecular medio expresado en número de 2.000 como compuesto (B)-1 que tenía grupos hidroxilo en ambos extremos, 0,5 g de un antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,5 g de acetato de circonio y se permitió la polimerización a 200 °C durante 7 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un polímero de bloques (C)-3 que tenía una estructura que comprendía grupos carboxilo en ambos extremos. Este polímero de bloques (C)-3 tenía un valor de ácido de 11 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 10.500 en términos de poliestireno.

A continuación, se introdujeron 300 g del copolímero de bloques (C)-3 y 8,5 g de aceite de soja epoxidado como compuesto epoxi (D)-1 y se permitió la polimerización a 240 °C durante 3 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un agente antiestático (E)-3 de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo de Producción 4

En un matraz por separado, se introdujeron 382 g de bisfenol A hidrogenado, 276 g de ácido adípico, 0,4 g de antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,4 g de acetato de circonio. Se permitió la polimerización de los materiales introducidos durante 4 horas a presión normal aumentando la temperatura ligeramente desde 160 °C hasta 200 °C y posteriormente durante 4 horas a 200 °C a presión reducida, obteniéndose de este modo el poliéster (A)-4. Este

poliéster (A)-4 tuvo un valor de ácido de 56 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 2.900 en términos de poliestireno.

5 A continuación, se introdujeron 300 g del poliéster (A)-4, 150 g de polietilén glicol que tenía un peso molecular medio expresado en número de 2.000 como compuesto (B)-1 que tenía grupos hidroxilo en ambos extremos, 0,5 g de un antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,5 g de acetato de circonio y se permitió la polimerización a 200 °C durante 5 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un polímero de bloques (C)-4 que tenía una estructura que comprendía grupos carboxilo en ambos extremos. Este polímero de bloques (C)-4 tenía un valor de ácido de 11 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 9.300 en términos de poliestireno.

10 A continuación, se introdujeron 300 g del copolímero de bloques (C)-4 obtenido y 8,5 g de aceite de soja epoxidado como compuesto epoxi (D)-1 y se permitió la polimerización a 240 °C durante 2 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un agente antiestático (E)-4 de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo de Producción 5

15 En un matraz por separado, se introdujeron 300 g de polímero de bloques (C)-1 obtenido por medio del método descrito en el Ejemplo de Producción 1 y 12 g de resina epoxi de tipo o-cresol novolaca como compuesto epoxi (D)-2, y se permitió la polimerización de los materiales introducidos a 240 °C durante 3 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un agente antiestático (E)-5 de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo de Producción 6

20 En un matraz por separado, se introdujeron 300 g de polímero de bloques (C)-1 obtenido por medio del método descrito en el Ejemplo de Producción 1 y 12 g de polibutadieno parcialmente epoxidado como compuesto epoxi (D)-3, y se permitió la polimerización de estos materiales introducidos a 200 °C durante 6 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un agente antiestático (E)-6 de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo de Producción 7

25 En un matraz por separado, se introdujeron 188 g de 1,4-ciclohexano dimetanol, 259 g de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, 0,3 g de antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,3 g de acetato de cinc. Se permitió la polimerización de los materiales introducidos durante 4 horas a presión normal aumentando la temperatura ligeramente desde 160 °C hasta 200 °C y posteriormente durante 5 horas a 200 °C a presión reducida, obteniéndose de este modo el poliéster (A)-5. Este poliéster (A)-5 tuvo un valor de ácido de 56 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 3.200 en términos de poliestireno.

30 A continuación, se introdujeron 300 g del poliéster (A)-5, 150 g de polietilén glicol que tenía un peso molecular medio expresado en número de 2.000 como compuesto (B)-1 que tenía grupos hidroxilo en ambos extremos, 0,5 g de un antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,5 g de acetato de cinc y se permitió la polimerización a 200 °C durante 7 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un polímero de bloques (C)-5 que tenía una estructura que comprendía grupos carboxilo en ambos extremos. Este polímero de bloques (C)-5 tenía un valor de ácido de 11 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 11.000 en términos de poliestireno.

35 A continuación, se introdujeron 300 g del copolímero de bloques (C)-5 obtenido y 11 g de éter diglicidílico de bisfenol F como compuesto epoxi (D)-4 y se permitió la polimerización a 240 °C durante 3 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un agente antiestático (E)-7 de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo de Producción 8

40 En un matraz por separado, se introdujeron 300 g de polímero de bloques (C)-5 obtenido por medio del método descrito en el Ejemplo de Producción 7 y 11 g de éter diglicidílico de dicitlopentadién metanol como compuesto epoxi (D)-5 y se permitió la polimerización de los materiales introducidos a 240 °C durante 3 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un agente antiestático (E)-8 de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo de Producción 9

45 En un matraz por separado, se introdujeron 394 g de 1,4-ciclohexano dimetanol, 405 g de ácido succínico, 0,6 g de antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,6 g de acetato de circonio. Se permitió la polimerización de los materiales introducidos durante 4 horas a presión normal aumentando la temperatura ligeramente desde 160 °C hasta 200 °C y posteriormente durante 6 horas a 200 °C a presión reducida, obteniéndose de este modo el poliéster (A)-6. Este poliéster (A)-6 tuvo un valor de ácido de 112 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 1.600 en términos de poliestireno.

50 A continuación, se introdujeron 300 g del poliéster (A)-6, 200 g de polietilén glicol que tenía un peso molecular medio expresado en número de 1.000 como compuesto (B)-2 que tenía grupos hidroxilo en ambos extremos, 0,5 g de un antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,5 g de acetato de circonio y se permitió la polimerización a 200 °C durante 7 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un polímero de bloques (C)-6 que tenía una estructura que comprendía grupos carboxilo en ambos extremos. Este polímero de bloques (C)-6 tenía un valor de ácido de 22 y

un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 5.200 en términos de poliestireno.

A continuación, se introdujeron 300 g del copolímero de bloques (C)-6 obtenido y 19 g de éter diglicídico de bisfenol A hidrogenado como compuesto epoxi (D)-6 y se permitió la polimerización a 240 °C durante 3 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un agente antiestático (E)-9 de acuerdo con la presente invención.

5 Ejemplo de Producción 10

En un matraz por separado, se introdujeron 461 g de bisfenol A hidrogenado, 309 g de ácido succínico, 0,4 g de antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,4 g de acetato de circonio. Se permitió la polimerización de los materiales introducidos durante 4 horas a presión normal aumentando la temperatura ligeramente desde 160 °C hasta 200 °C y posteriormente durante 4 horas a 200 °C a presión reducida, obteniéndose de este modo el poliéster (A)-7. Este poliéster (A)-7 tuvo un valor de ácido de 112 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 1.700 en términos de poliestireno.

A continuación, se introdujeron 300 g del poliéster (A)-7 obtenido de este modo, 240 g de polietilén glicol que tenía un peso molecular medio expresado en número de 1.000 como compuesto (B)-2 que tenía grupos hidroxilo en ambos extremos, 0,5 g de un antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,5 g de acetato de circonio y se permitió la polimerización a 200 °C durante 6 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un polímero de bloques (C)-7 que tenía una estructura que comprendía grupos carboxilo en ambos extremos. Este polímero de bloques (C)-7 tenía un valor de ácido de 13 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 8.200 en términos de poliestireno.

A continuación, se introdujeron 300 g del copolímero de bloques (C)-7 obtenido y 16 g de aceite de soja epoxidado como compuesto epoxi (D)-1 y se permitió la polimerización a 240 °C durante 3 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un agente antiestático (E)-10 de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo de Producción 11

En un matraz por separado, se introdujeron 479 g de 1,4-ciclohexano dimetanol, 439 g de ácido succínico, 0,6 g de antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,6 g de acetato de circonio. Se permitió la polimerización de los materiales introducidos durante 4 horas a presión normal aumentando la temperatura ligeramente desde 160 °C hasta 200 °C y posteriormente durante 4 horas a 200 °C a presión reducida, obteniéndose de este modo el poliéster (A)-8. Este poliéster (A)-8 tuvo un valor de ácido de 56 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 3.100 en términos de poliestireno.

A continuación, se introdujeron 300 g del poliéster (A)-8 obtenido de este modo, 150 g de polietilén glicol que tenía un peso molecular medio expresado en número de 2.000 como compuesto (B)-1 que tenía grupos hidroxilo en ambos extremos, 0,5 g de un antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,5 g de acetato de circonio y se permitió la polimerización a 200 °C durante 5 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un polímero de bloques (C)-8 que tenía una estructura que comprendía grupos carboxilo en ambos extremos. Este polímero de bloques (C)-8 tenía un valor de ácido de 19 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 7.300 en términos de poliestireno.

A continuación, se introdujeron 300 g del copolímero de bloques (C)-8 obtenido y 24 g de aceite de soja epoxidado como compuesto epoxi (D)-1 y se permitió la polimerización a 240 °C durante 3 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un agente antiestático (E)-11 de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo de Producción 12

En un matraz por separado, se introdujeron 297 g de 1,4-bis(β-hidroxi)etoxi)benceno, 364 g de ácido sebácico, 0,5 g de antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,5 g de acetato de circonio. Se permitió la polimerización de los materiales introducidos durante 5 horas a presión normal aumentando la temperatura ligeramente desde 160 °C hasta 200 °C y posteriormente durante 4 horas a 220 °C a presión reducida, obteniéndose de este modo el poliéster (A)-9. Este poliéster (A)-9 tuvo un valor de ácido de 56 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 2.100 en términos de poliestireno.

A continuación, se introdujeron 400 g del poliéster (A)-9 obtenido de este modo, 300 g de polietilén glicol que tenía un peso molecular medio expresado en número de 2.000 como compuesto (B)-1 que tenía grupos hidroxilo en ambos extremos, 0,5 g de un antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,5 g de acetato de circonio y se permitió la polimerización a 200 °C durante 8 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un polímero de bloques (C)-9 que tenía una estructura que comprendía grupos carboxilo en ambos extremos. Este polímero de bloques (C)-9 tenía un valor de ácido de 8 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 14.000 en términos de poliestireno.

A continuación, se introdujeron 300 g del copolímero de bloques (C)-9 obtenido de este modo y 11 g de aceite de soja epoxidado como compuesto epoxi (D)-1 y se permitió la polimerización a 240 °C durante 3 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un agente antiestático (E)-12 de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo de Producción 13

5 En un matraz por separado, se introdujeron 354 g de 1,4-ciclohexanodimetanol, 538 g de ácido sebácico, 0,6 g de antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,6 g de acetato de circonio. Se permitió la polimerización de los materiales introducidos durante 4 horas a presión normal aumentando la temperatura ligeramente desde 160 °C hasta 200 °C y posteriormente durante 4 horas a 200 °C a presión reducida, obteniéndose de este modo el poliéster (A)-10. Este poliéster (A)-10 tuvo un valor de ácido de 28 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 5.200 en términos de poliestireno.

10 A continuación, se introdujeron 400 g del poliéster (A)-10 obtenido de este modo, 200 g de polietilen glicol que tenía un peso molecular medio expresado en número de 4.000 como compuesto (B)-3 que tenía grupos hidroxilo en ambos extremos, 0,5 g de un antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,5 g de acetato de circonio y se permitió la polimerización a 200 °C durante 8 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un polímero de bloques (C)-10 que tenía una estructura que comprendía grupos carboxilo en ambos extremos. Este polímero de bloques (C)-10 tenía un valor de ácido de 9 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 13.000 en términos de poliestireno.

15 A continuación, se introdujeron 300 g del copolímero de bloques (C)-10 obtenido de este modo y 12 g de aceite de soja epoxidado como compuesto epoxi (D)-1 y se permitió la polimerización a 240 °C durante 3 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un agente antiestático (E)-13 de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo de Producción 14

20 En un matraz por separado, se introdujeron 300 g de poliéster (A)-10 obtenido por medio del método descrito en el Ejemplo de Producción 13, 200 g de polietilen glicol que tenía un peso molecular medio expresado en número de 4.000 como compuesto (B)-3 que tenía grupos hidroxilo en ambos extremos y 0,5 g de antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,5 g de acetato de circonio. Se permitió la polimerización de los materiales introducidos durante 6 horas a 220 °C a presión reducida, obteniéndose de este modo el polímero (C)-11 que tenía una estructura que comprendía grupos carboxilo en ambos extremos. Este polímero (C)-11 tuvo un valor de ácido de 5,6 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 18.000 en términos de poliestireno.

25 A continuación, se introdujeron 300 g del polímero de bloques (C)-11 obtenido de este modo y 7 g de aceite de soja epoxidado como compuesto epoxi (D)-1 y se permitió la polimerización a 240 °C durante 2 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un agente antiestático (E)-14 de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo de Producción 15

30 En un matraz por separado, se introdujeron 323 g de 1,4-ciclohexanodimetanol, 478 g de ácido sebácico, 0,6 g de antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,6 g de acetato de circonio. Se permitió la polimerización de los materiales introducidos durante 4 horas a presión normal aumentando la temperatura ligeramente desde 160 °C hasta 200 °C y posteriormente durante 4 horas a 200 °C a presión reducida, obteniéndose de este modo el poliéster (A)-11. Este poliéster (A)-11 tuvo un valor de ácido de 19 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 6.900 en términos de poliestireno.

35 A continuación, se introdujeron 400 g del poliéster (A)-11 obtenido de este modo, 200 g de polietilen glicol que tenía un peso molecular medio expresado en número de 6.000 como compuesto (B)-4 que tenía grupos hidroxilo en ambos extremos, 0,5 g de un antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,5 g de acetato de circonio y se permitió la polimerización a 200 °C durante 8 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un polímero de bloques (C)-12 que tenía una estructura que comprendía grupos carboxilo en ambos extremos. Este polímero de bloques (C)-12 tenía un valor de ácido de 6,2 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 17.500 en términos de poliestireno.

40 A continuación, se introdujeron 300 g del copolímero de bloques (C)-12 obtenido de este modo y 6 g de éter dietílico de bisfenol A como compuesto epoxi (D)-7 y se permitió la polimerización a 240 °C durante 3 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un agente antiestático (E)-15 de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo Comparativo de Producción 1

Se sintetizó el polímero de bloques (C)-1 que tenía una estructura que comprendía grupos carboxilo en ambos extremos por medio del método descrito en el Ejemplo de Producción 1. El polímero de bloques (C)-1 obtenido de este modo se usó como agente antiestático comparativo (1) en un Ejemplo Comparativo.

50 Ejemplo Comparativo de Producción 2

En un matraz por separado, se introdujeron 328 g de 1,4-ciclohexanodimetanol, 354 g de ácido adípico, 0,5 g de antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,5 g de acetato de circonio. Se permitió la polimerización de los materiales introducidos durante 4 horas a presión normal aumentando la temperatura ligeramente desde 160 °C hasta 200 °C y posteriormente durante 3 horas a 200 °C a presión reducida, obteniéndose de este modo el poliéster-1 comparativo.

Este poliéster-1 comparativo tuvo un valor de ácido de 28 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 3.500 en términos de poliestireno.

5 A continuación, se introdujeron 400 g del poliéster-1 comparativo obtenido de este modo, 200 g de polietilén glicol que tenía un peso molecular medio expresado en número de 4.000, 0,5 g de un antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,5 g de acetato de circonio y se permitió la polimerización a 200 °C durante 7 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un poli(éster de éter)-1 comparativo que comprendía grupos carboxilo en ambos extremos. El poli(éster de éter)-1 comparativo obtenido de este modo tenía un valor de ácido de 9 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 12.200 en términos de poliestireno. Se usó este poli(éster de éter)-1 comparativo como agente antiestático (2) comparativo en un Ejemplo Comparativo.

10 Ejemplo Comparativo de Producción 3

En un matraz por separado, se introdujeron 300 g de poliéster (A)-1 obtenido por medio del método descrito en el Ejemplo de Producción 1, 300 g de polietilén glicol que tenía un peso molecular medio expresado en número de 2.000, 0,5 g de antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,5 g de acetato de circonio. Se permitió la polimerización de los materiales introducidos durante 8 horas a 200 °C a presión reducida, obteniéndose de este modo el poli(éster de éter)-2 comparativo que comprendía un grupo hidroxilo en cada extremo. El poli(éster de éter)-2 comparativo obtenido de este modo tuvo un valor de ácido de 5,6 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 10.200 en términos de poliestireno. Se usó este poli(éster de éter)-2 comparativo como agente antiestático (3) comparativo en un Ejemplo Comparativo.

Ejemplo Comparativo de Producción 4

20 En un matraz por separado, se introdujeron 300 g de poli(éster de éter)-2 comparativo que comprendía un grupo hidroxilo en un extremo, que se obtuvo por medio del método descrito en el Ejemplo de Producción 3 y 7 g de aceite de soja epoxidado y se permitió la polimerización de los materiales introducidos a 240 °C durante 3 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un agente antiestático (4) comparativo. El agente antiestático (4) comparativo obtenido de este modo se usó en un Ejemplo Comparativo.

25 Ejemplo Comparativo de Producción 5

En un matraz por separado, se introdujeron 400 g del poliéster (A)-1 obtenido por medio del método descrito en el ejemplo de producción 1, 600 g de un polietilén glicol que tiene un peso molecular medio expresado en número de 2.000, 0,6 g de un antioxidante (ADK STAB AO-60) y 0,6 g de acetato de circonio. Se permitió la polimerización de los materiales cargados durante 5 horas a 200 °C a presión reducida, obteniéndose de este modo un poli(éster de éter)-3 comparativo que comprendía grupos hidroxilo en ambos extremos. El poli(éster de éter)-3 comparativo obtenido de este modo tuvo un valor de hidroxilo de 11 y un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 10.000 en términos de poliestireno.

35 A continuación, se introdujeron 300 g del poli(éster de éter)-3 comparativo y 14 g de aceite de soja epoxidado y se permitió la polimerización a 240 °C durante 3 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un agente antiestático comparativo (5). El agente antiestático (5) comparativo obtenido de este modo se usó en un Ejemplo Comparativo.

Ejemplo Comparativo de Producción 6

40 En una matraz por separado, se añadieron 300 g del poliéster (A)-1 obtenido por medio del método descrito en el Ejemplo de Producción 1, 16 g de 2-hexadeciloxirano, y se permitió la polimerización de estos materiales a 200 °C durante 6 horas a presión reducida, obteniéndose de este modo un agente antiestático (6) comparativo. Este agente antiestático (6) comparativo, que tuvo un valor de hidroxilo de 11 y un peso molecular medio expresado en peso (Mn) de 10.500 en términos de poliestireno, se usó en un Ejemplo Comparativo.

Ejemplos 1 a 27, Ejemplos Comparativos 1 a 8

45 Usando las composiciones de resina antiestáticas que se mezclaron basadas en las cantidades respectivas mostradas en las Tablas 1 y 4 siguientes, se obtuvieron muestras de ensayo de las mismas de acuerdo con las condiciones descritas a continuación de la preparación de muestras de ensayo. Para cada una de las muestras de ensayo obtenidas de este modo, se midió la resistencia específica superficial (valor SR) y se llevó a cabo un ensayo para la evaluación de la resistencia a la limpieza con agua. De la misma manera, se prepararon composiciones de resina de los Ejemplos Comparativos de acuerdo con las formulaciones respectivas mostradas en la Tabla 5 siguiente y se sometió cada una de ellas a evaluación.

Condiciones de Preparación de las Muestras de Ensayo de las Composiciones de Resina de Polipropileno de Copolímero de Impacto

Usando un dispositivo de extrusión biaxial fabricado por Ikegami Corp. (PCM 30, equipado con un tamiz de malla 60), se granuló cada una de las composiciones de resina antiestática que se mezclaron en base a las cantidades

respectivas mostradas en la Tabla siguiente, en las condiciones de 200 °C y 6 kg/hora para obtener una pella. Entonces, usando una máquina de moldeo por inyección horizontal (NEX80, fabricada por Nissei Plastic Industrial Co., Ltd.) se moldeó la pella obtenida de este modo a una temperatura de resina de 200 °C y una temperatura de boquilla de 40 °C para obtener una muestra de ensayo de tamaño 100 mm x 100 mm x 3 mm.

5 Condiciones para la Preparación de Muestras de Ensayo de Composiciones de Resina de Homopolipropileno

Usando un dispositivo de extrusión biaxial fabricado por Ikegami Corp. (PCM 30, equipado con un tamiz de malla 60), se granuló cada una de las composiciones de resina antiestática que se mezclaron en base a las cantidades respectivas mostradas en la Tabla siguiente, en las condiciones de 230 °C y 6 kg/hora para obtener una pella. Entonces, usando una máquina de moldeo por inyección horizontal (NEX80, fabricada por Nissei Plastic Industrial Co., Ltd.) se moldeó la pella obtenida de este modo a una temperatura de resina de 230 °C y una temperatura de boquilla de 40 °C para obtener una muestra de ensayo de tamaño 100 mm x 100 mm x 3 mm.

10

Condiciones para la Preparación de Muestras de Ensayo de Composiciones de Resina de ABS

Usando un dispositivo de extrusión biaxial fabricado por Ikegami Corp. (PCM 30, equipado con un tamiz de malla 60), se granuló cada una de las composiciones de resina antiestática que se mezclaron en base a las cantidades respectivas mostradas en la Tabla siguiente, en las condiciones de 230 °C y 6 kg/hora para obtener una pella. Entonces, usando una máquina de moldeo por inyección horizontal (NEX80, fabricada por Nissei Plastic Industrial Co., Ltd.) se moldeó la pella obtenida de este modo a una temperatura de resina de 230 °C y una temperatura de boquilla de 50 °C para obtener una muestra de ensayo de tamaño 100 mm x 100 mm x 3 mm.

15

Método para Medir la Resistencia Específica Superficial (Valor SR)

Se moldearon cada una de las piezas de ensayo obtenidas de este modo e, inmediatamente después, se almacenaron en las condiciones de temperatura de 25 °C y humedad de un 60 % de HR. Transcurrido 1 día y 30 días de almacenamiento, bajo la misma atmósfera, se midió la resistencia específica superficial (Ω/\square) de cada muestra de ensayo moldeada usando un medidor de resistencia R8340 fabricado por Advantest Corporation en las condiciones de una tensión aplicada de 100 V y un tiempo de aplicación de 1 minuto. Se llevó a cabo la medición en cinco puntos y se determinó el valor medio de la misma.

20

Ensayo para la Evaluación de la Resistencia a la Limpieza con Agua

Se limpió la superficie de cada una de las muestras de ensayo obtenidas de este modo con un trapo 50 veces con agua corriente y posteriormente se almacenó durante 2 horas en las condiciones de una temperatura de 25 °C y una humedad de 60 %. Posteriormente, en la misma atmósfera, se midió la resistencia específica superficial (Ω/\square) usando un medidor de resistencia R8340 fabricado por Advantest Corporation en las condiciones de una tensión aplicada de 100 V y un tiempo de aplicación de 1 minuto. Se llevó a cabo la medición en cinco puntos y se determinó el valor medio de la misma.

25

30

Tabla 1

Ejemplo		1	2	3	4	5	6	7
Agente antiestático	(E)-1	10	10	10	10	10	-	-
	(E)-2	-	-	-	-	-	10	-
	(E)-3	-	-	-	-	-	-	10
Sal de metal alcalino	KOAc ^{*1}	-	0,5	-	-	-	-	-
	NaDBS ^{*2}	-	-	0,5	-	-	-	-
	LiOT _s ^{*3}	-	-	-	0,5	-	0,5	0,5
Líquido iónico	IBTFS ^{*4}	-	-	-	-	0,5	-	-
Resina termoplástica	ICP ^{*5}	100	100	100	100	100	100	100
	hPP ^{*6}	-	-	-	-	-	-	-
	ABS ^{*7}	-	-	-	-	-	-	-
Resistencia específica superficial (Ω/□)	Tras 1 día	5 x 10 ¹²	1 x 10 ¹¹	9 x 10 ¹¹	2 x 10 ¹¹	3 x 10 ¹⁰	4 x 10 ¹¹	5 x 10 ¹¹
	Tras 30 días	5 x 10 ¹²	1 x 10 ¹¹	9 x 10 ¹¹	3 x 10 ¹¹	1 x 10 ¹⁰	3 x 10 ¹¹	3 x 10 ¹¹
	Evaluación de la resistencia a la limpieza con agua	4 x 10 ¹²	9 x 10 ¹⁰	9 x 10 ¹¹	2 x 10 ¹¹	2 x 10 ¹⁰	3 x 10 ¹¹	4 x 10 ¹¹

*1: acetato de potasio

*2: dodecibencenosulfonato de sodio

*3: p-toluensulfonato de litio

*4: 1-etil-3-metilimidazolio-bis(trifluorometanosulfonil)imida

*5: polipropileno de copolímero de impacto; nombre comercial BC03B, fabricado por Japan Polypropylene Corporation

*6: homopolipropileno; nombre comercial MA3, fabricado por Japan Polypropylene Corporation

*7: resina ABS; nombre comercial TECHNO ABS110, fabricada por Techno Polymer Co., Ltd.

Tabla 2

Ejemplo		8	9	10	11	12	13	14
Agente antiestático	(E)-4	10	-	-	-	-	-	-
	(E)-5	-	10	-	-	-	-	-
	(E)-6	-	-	10	-	-	-	-
	(E)-7	-	-	-	10	10	10	-
	(E)-8	-	-	-	-	-	-	10
	KOAc ¹	-	-	-	-	-	-	-
	NaDBS ²	-	-	-	-	-	-	-
	LiOT ³	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	-
Líquido iónico	IBTFS ⁴	-	-	-	-	-	-	-
	ICP ⁵	100	100	100	100	-	-	100
	hPP ⁶	-	-	-	-	100	-	-
	ABS ⁷	-	-	-	-	-	100	-
	Tras 1 día	4 x 10 ¹¹	7 x 10 ¹¹	5 x 10 ¹¹	2 x 10 ¹¹	7 x 10 ¹¹	7 x 10 ¹¹	6 x 10 ¹²
	Tras 30 días	3 x 10 ¹¹	7 x 10 ¹¹	6 x 10 ¹¹	2 x 10 ¹¹	6 x 10 ¹¹	7 x 10 ¹¹	5 x 10 ¹²
	Evaluación de la resistencia a la limpieza con agua	4 x 10 ¹¹	5 x 10 ¹¹	5 x 10 ¹¹	2 x 10 ¹¹	5 x 10 ¹¹	5 x 10 ¹¹	5 x 10 ¹²
Resistencia específica superficial (Ω/□)								

Tabla 3

Ejemplo		15	16	17	18	19	20	21
Agente antiestático	(E)-8	10	-	-	-	-	-	-
	(E)-9	-	10	-	-	-	-	-
	(E)-10	-	-	10	-	-	-	-
	(E)-11	-	-	-	10	-	-	-
	(E)-12	-	-	-	-	10	-	-
	(E)-13	-	-	-	-	-	10	10
Sal de metal alcalino	KOAc ¹	-	0,5	0,5	-	-	-	-
	NaDBS ²	-	-	-	-	-	-	-
	LiOT _s ³	0,5	-	-	0,5	0,5	0,5	-
Líquido iónico	IBTFS ⁴	-	-	-	-	-	-	-
	ICP ⁵	100	100	100	100	100	100	-
Resina termoplástica	hPP ⁶	-	-	-	-	-	-	100
	ABS ⁷	-	-	-	-	-	-	-
Resistencia específica superficial (Ω/□)	Tras 1 día	4 x 10 ¹¹	8 x 10 ¹¹	6 x 10 ¹¹	6 x 10 ¹¹	1 x 10 ¹¹	2 x 10 ¹¹	7 x 10 ¹²
	Tras 30 días	3 x 10 ¹¹	7 x 10 ¹¹	6 x 10 ¹¹	6 x 10 ¹¹	9 x 10 ¹⁰	2 x 10 ¹¹	6 x 10 ¹²
	Evaluación de la resistencia a la limpieza con agua	2 x 10 ¹¹	8 x 10 ¹¹	6 x 10 ¹¹	5 x 10 ¹¹	1 x 10 ¹¹	2 x 10 ¹¹	7 x 10 ¹²

Tabla 4

Ejemplo		22	23	24	25	26	27
Agente antiestático	(E)-1	-	-	7	7	15	15
	(E)-14	10	-	-	-	-	-
	(E)-15	-	10	-	-	-	-
Sal de metal alcalino	KOAc ¹	-	-	-	-	-	-
	NaDBS ²	-	-	-	-	-	-
	LiOT _s ³	0,5	0,5	-	0,5	-	0,5
Líquido iónico							
	IBTFS ⁴	-	-	-	-	-	-
Resina termoplástica	ICP ⁵	100	100	100	100	100	100
	hPP ⁶	-	-	-	-	-	-
	ABS ⁷	-	-	-	-	-	-
Resistencia específica superficial (Ω/□)	Tras 1 día	5 x 10 ¹¹	9 x 10 ¹¹	9 x 10 ¹²	7 x 10 ¹¹	9 x 10 ¹¹	8 x 10 ⁹
	Tras 30 días	4 x 10 ¹¹	9 x 10 ¹¹	9 x 10 ¹²	5 x 10 ¹¹	8 x 10 ¹⁰	8 x 10 ⁹
	Evaluación de la resistencia a la limpieza con agua	4 x 10 ¹¹	8 x 10 ¹¹	8 x 10 ¹²	6 x 10 ¹¹	8 x 10 ¹¹	7 x 10 ⁹

Tabla 5

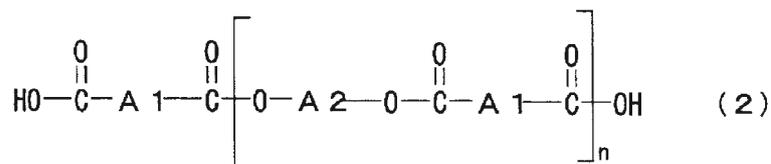
Ejemplo		1	2	3	4	5	6	7	8
Agente antiestático comparativo	(1)	10	10	-	-	-	-	-	-
	(2)	-	-	10	-	-	-	-	-
	(3)	-	-	-	10	-	-	-	-
	(4)	-	-	-	-	10	-	-	-
	(5)	-	-	-	-	-	10	-	-
	(6)	-	-	-	-	-	-	10	-
	(7) ⁸	-	-	-	-	-	-	-	10
Sal de metal alcalino	KOAc ¹	-	0,5	-	-	-	-	-	-
	NaDBS ²	-	-	-	-	-	-	-	-
	LiOT ₆ ³	-	-	-	-	-	-	-	-
Líquido iónico	IBTFS ⁴	-	-	-	-	-	-	-	-
	ICP ⁵	100	100	100	100	100	100	100	100
	hPP ⁶	-	-	-	-	-	-	-	-
Resina termoplástica	ABS ⁷	-	-	-	-	-	-	-	-
	Tras 1 día	5 x 10 ¹⁴	4 x 10 ¹⁴	8 x 10 ¹⁴	1 x 10 ¹⁵	1 x 10 ¹⁵	3 x 10 ¹⁵	1 x 10 ¹⁵	3 x 10 ¹⁴
	Tras 30 días	5 x 10 ¹⁴	2 x 10 ¹⁴	1 x 10 ¹⁵	1 x 10 ¹⁵	8 x 10 ¹⁴	2 x 10 ¹⁵	1 x 10 ¹⁵	3 x 10 ¹⁴
Resistencia superficial (Ω/□)	Evaluación de la resistencia a la limpieza con agua								
	4 x 10 ¹⁴	4 x 10 ¹⁴	8 x 10 ¹⁴	1 x 10 ¹⁵	9 x 10 ¹⁴	1 x 10 ¹⁵	1 x 10 ¹⁵	1 x 10 ¹⁵	3 x 10 ¹⁴

*8: agente antiestático basado en amida de poli(éster de éter); nombre comercial IRGASTAT P-22; fabricado por BASF Japan Ltd.

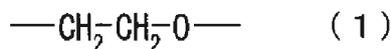
Como se muestra en las Tablas anteriores, de acuerdo con los resultados de las composiciones de resina antiestática de los Ejemplos, se logró un efecto antiestático excelente con una adición de una pequeña cantidad de un agente antiestático o composición de agente antiestático, y se confirmó que el efecto antiestático no se redujo con el tiempo o mediante la limpieza con agua.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un agente antiestático, que comprende un compuesto polimérico (E) que tiene una estructura en la que el copolímero de bloques (C) y un compuesto epoxi (D) se unen por medio de un enlace de éster formado por un grupo carboxilo de dicho polímero de bloques (C) y un grupo epoxi de dicho compuesto epoxi (D),
- 5 presentando dicho polímero de bloques (C) una estructura que comprende grupos carboxilo en ambos extremos, en la que un bloque formado por un poliéster (A) que tiene grupos carboxilo en ambos extremos y un bloque formado por un compuesto (B) que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos se unen repetida y alternadamente por medio de enlaces de éster formados por el grupo carboxilo y el grupo hidroxilo, y comprendiendo dicho compuesto epoxi (D) dos o más grupos epoxi;
- 10 en el que el poliéster (A) tiene una estructura representada por la siguiente Fórmula (2):



- en la que A1 representa un residuo obtenido por medio de retirada de un grupo carboxilo de un ácido dicarboxílico alifático; A2 representa un residuo obtenido por medio de retirada de un grupo hidroxilo de un diol; y n representa un número de 1 a 50; y
- 15 en el que dicho compuesto (B) que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos comprende al menos un grupo representado por medio de la Fórmula (1) siguiente:



- 20 2. El agente antiestático de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho compuesto polimérico (E) además comprende un enlace de éster formado por un grupo carboxilo de dicho poliéster (A) que tiene grupos carboxilo en ambos extremos y un grupo epoxi de dicho compuesto epoxi (D).
3. El agente antiestático de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho compuesto (B) que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos es un polietilen glicol.
4. El agente antiestático de acuerdo con la reivindicación 1, en el que
- 25 dicho bloque formado por dicho poliéster (A) tiene un peso molecular medio expresado en número de 800 a 8.000 en términos de poliestireno,
- dicho bloque formado por dicho compuesto (B) que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos tiene un peso molecular medio expresado en número de 400 a 6.000 en términos de poliestireno, y
- dicho polímero de bloques (C) tiene un peso molecular medio expresado en número de 5.000 a 25.000 en términos de poliestireno.
- 30 5. Una composición de agente antiestático, caracterizada por comprender al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en sales de metal alcalino y sales de elementos del Grupo II en el agente antiestático de acuerdo con la reivindicación 1.
6. La composición de agente antiestático de acuerdo con la reivindicación 5, en la que al menos una sal de metal alcalino y sal de elemento del Grupo II está seleccionada entre acetatos, percloratos, p-toluensulfonatos y dodecibencenosulfonatos.
- 35 7. La composición de agente antiestático de acuerdo con la reivindicación 5, en la que al menos una sal de metal alcalino y sal de elemento del Grupo II está seleccionada entre acetato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio, cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio, fosfato de litio, fosfato de sodio, fosfato de potasio, sulfato de litio, sulfato de sodio, sulfato de magnesio, sulfato de calcio, perclorato de litio, perclorato de sodio, perclorato de potasio, p-toluensulfonato de litio, p-toluensulfonato de sodio, p-toluensulfonato de potasio, dodecibencenosulfonato de litio, dodecibencenosulfonato de sodio y dodecibencenosulfonato de potasio.
- 40

8. La composición de agente antiestático de acuerdo con la reivindicación 5, que además comprende un líquido iónico.

5 9. Una composición de resina antiestática, caracterizada por comprender el agente antiestático de acuerdo con la reivindicación 1 o la composición de agente antiestático de acuerdo con la reivindicación 5 en una resina termoplástica.

10. La composición de resina antiestática de acuerdo con la reivindicación 9, en la que dicha resina termoplástica es al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en resinas basadas en poliolefina y resinas basadas en poliestireno.

10 11. La composición de resina antiestática de acuerdo con la reivindicación 9, en la que la relación en masa de dicha resina termoplástica y dicho agente antiestático está dentro del intervalo de 99/1 a 40/60.

12. La composición de resina antiestática de acuerdo con la reivindicación 9, en la que la relación en masa de dicha resina termoplástica y dicha composición de agente antiestático está dentro del intervalo de 99/1 a 40/60.

13. Un artículo moldeado, caracterizado por estar compuesto por la composición de resina antiestática de acuerdo con la reivindicación 9.

15 14. Un método de moldeo de una composición de resina antiestática que comprende las etapas de;

proporcionar una composición de resina antiestática de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12; y

moldear dicha composición de resina antiestática por medio de procesado por extrusión, procesado por calandrado, moldeo por inyección, laminado, moldeo por compresión, moldeo por soplado o moldeo rotacional.

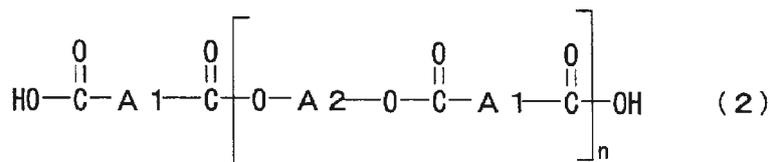
15. Uso de un compuesto polimérico (E) como agente antiestático,

20 presentando el compuesto polimérico (E) una estructura en la que el polímero de bloques (C) y un compuesto epoxi (D) se unen por medio de enlace de éster formado por un grupo carboxilo de dicho polímero de bloques (C) y un grupo epoxi de dicho compuesto epoxi (D),

25 presentando dicho polímero de bloques (C) una estructura que comprende grupos carboxilo en ambos extremos, en la que un bloque formado por un poliéster (A) que tiene grupos carboxilo en ambos extremos y un bloque formado por un compuesto (B) que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos se unen repetida y alternadamente por medio de enlaces de éster formados por el grupo carboxilo y el grupo hidroxilo, y

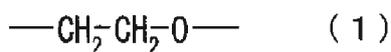
comprendiendo dicho compuesto epoxi (D) dos o más grupos epoxi;

en el que el poliéster (A) tiene una estructura representada por la siguiente Fórmula (2):



30 en la que A1 representa un residuo obtenido por medio de retirada de un grupo carboxilo de un ácido dicarboxílico alifático; A2 representa un residuo obtenido por medio de retirada de un grupo hidroxilo de un diol; y n representa un número de 1 a 50; y

en el que dicho compuesto (B) que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos comprende al menos un grupo representado por medio de la Fórmula (1) siguiente:



35