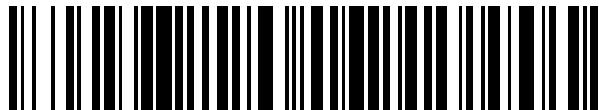


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 173**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/28** (2006.01)

**B32B 27/30** (2006.01)

**B32B 27/32** (2006.01)

**B32B 27/36** (2006.01)

**B32B 7/02** (2009.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2017 PCT/EP2017/068130**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.01.2018 WO18015387**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2017 E 17751638 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3423275**

54 Título: **Lámina multicapa para termoformado que tiene una resistencia al pandeo mejorada**

30 Prioridad:

**20.07.2016 EP 16180260**

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

**22.05.2020**

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY  
(100.0%)  
Zone Industrielle C  
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**ROUSSEAU, DIMITRI y  
BOUKALIDIS, CRISTO**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 762 173 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**

Lámina multicapa para termoformado que tiene una resistencia al pandeo mejorada

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a láminas multicapa para termoformado de un procesamiento, así como a artículos termoformados producidos a partir de estas láminas multicapa.

**Antecedentes de la invención**

En termoformado, una lámina de polímero blando se coloca sobre o en una forma o molde. En su forma básica, un procedimiento de termoformado comprende las etapas que consisten en:

- 10 a) calentar la lámina hasta una temperatura a la que es blanda,  
 b) colocar la lámina blanda sobre o en un molde, obteniendo de este modo una lámina formada,  
 c) enfriar la lámina formada hasta una temperatura a la que puede mantener su configuración, y  
 d) retirar la lámina formada del molde.

15 Uno de los problemas que se pueden encontrar en el termoformado es que, después de ser calentadas, las láminas blandas pueden extenderse bajo su propio peso. Este fenómeno se llama pandeo y afecta a la uniformidad de la distribución del espesor de la lámina. En particular, cuando la lámina es grande, el pandeo de la lámina puede ser muy importante y el mal reparto del espesor resultante conduce a propiedades mecánicas deficientes en el artículo termoformado final.

Por lo tanto, existe un interés para encontrar soluciones para evitar o al menos para reducir el pandeo en grandes láminas durante el procesamiento de termoformado.

20 Es más, la falta de uniformidad de la distribución del espesor puede tener consecuencias sobre las propiedades eléctricas mostradas por los artículos termoformados. De hecho, artículos termoformados tales como bandejas o cintas transportadoras utilizadas en el embalaje de dispositivos electrónicos pueden ser producidos a partir de láminas multicapa en las que al menos una de las capas externas comprende un material conductor, de manera que  
 25 la capa debería mostrar propiedades eléctricas específicas. Cuando la capa de superficie es delgada, una falta de uniformidad en el espesor de la lámina puede tener consecuencias sobre las propiedades eléctricas mostradas por el artículo.

Por lo tanto, existe una necesidad de encontrar soluciones para evitar o al menos para reducir el pandeo en láminas multicapa durante el procesamiento de termoformado en el que al menos una de las capas externas comprende un material conductor.

30 También existe una necesidad de encontrar soluciones para evitar o al menos para reducir el pandeo en láminas multicapa durante el procesamiento de termoformado en el que al menos una de las capas externas comprende un material conductor, en el que el contenido de material conductor se mantiene al mínimo posible.

35 También existe una necesidad de encontrar soluciones para evitar o al menos para reducir el pandeo en láminas multicapa durante el procesamiento de termoformado en el que al menos una de las capas externas comprende un material conductor, en el que el contenido de material conductor se mantiene lo mínimo posible y además en el que las láminas multicapa muestran buenas propiedades quebradizas.

**Sumario de la invención**

40 Es por tanto un objeto de la invención proporcionar láminas multicapa que muestran una buena resistencia al pandeo incluso durante el procesamiento de grandes láminas. Es un objeto de la invención proporcionar láminas multicapa en el que al menos una de las capas externas comprende un material conductor y en el que las láminas multicapa muestran una resistencia mejorada al pandeo durante el procesamiento de termoformado.

Según un primer aspecto, la invención proporciona una lámina multicapa que contiene al menos una capa de cada una de:

- 45 - una capa de superficie A que comprende un material compuesto, en la que dicho material compuesto comprende un primer polímero amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea Tg1 y de 0,05 % en peso a 4,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de un material conductor;  
 - una capa de sustrato B que comprende una composición de polímero, en la que dicha composición de polímero comprende al menos 10 % en peso conforme lo basado en el peso total de la composición de polímero de un  
 50 segundo polímero amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea Tg2, siendo la temperatura de transición vítrea Tg2 del segundo polímero amorfo superior a la temperatura de transición vítrea Tg1 del primer polímero amorfo; siendo la temperatura de transición vítrea determinada según la norma ISO 11357-2:2013; y en la que el segundo polímero amorfo tiene una temperatura de deflexión por calor de al menos 85 °C conforme lo determinado según las condiciones de la norma ISO 75-2/A: 80 °C, 4H, 1,8 MPA, recocido; además en la que la

temperatura de deflexión por calor de la composición polimérica de la capa B es de al menos 3,5 °C superior a la temperatura de deflexión por calor del primer polímero amorfo; y además en la que al menos una de las capas externas es la capa de superficie A.

5 Sorprendentemente, los inventores han descubierto que el pandeo en grandes láminas puede reducirse de manera significativa cuando la capa de sustrato B está compuesta por, o comprende, un segundo polímero amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea Tg2 superior a la temperatura de transición vítrea Tg1 del primer polímero amorfo presente en la capa de superficie externa, y en la que dicho segundo polímero amorfo tiene una temperatura de deflexión por calor (TDC) alta de 85 °C o más. Como se ha demostrado en los ejemplos, no todos los polímeros amorfos utilizados como segundo polímero amorfo pueden lograr la mejora de las propiedades de pandeo, pero los  
10 que tienen una temperatura de deflexión por calor son lo suficientemente altos. Sorprendentemente, los inventores han descubierto que, gracias a la mejora de las propiedades de pandeo, era posible producir láminas multicapa termoformadas con un contenido muy bajo de CNT, mientras mantiene al mismo tiempo sus propiedades eléctricas.

Según un segundo aspecto, la invención proporciona el uso, en una lámina multicapa, de al menos una capa de sustrato B que comprende una composición polimérica, en la que dicha composición polimérica comprende al  
15 menos 10 % en peso según lo basado en el peso total de la composición polimérica de un segundo polímero amorfo que tiene una temperatura de deflexión por calor de al menos 8 °C, conforme lo determinado según las condiciones de la norma ISO 75-2/A: 80 °C, 4H, 1,8 MPA, recocido y una temperatura de transición vítrea Tg2 que es superior a la temperatura de transición vítrea Tg1 de un primer polímero amorfo comprendido en un material compuesto que  
20 forma una capa de superficie A, en la que el material compuesto comprende un primer polímero amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea Tg1 y a partir de 0,05 % en peso a 4,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de un material conductor, en la que la lámina multicapa contiene al menos una capa de cada una de las capas A y la capas B y en la que al menos una de las capas externas es la capa de superficie A, siendo la temperatura de transición vítrea determinada según la norma ISO 1 1357-2:2013 y, además, en la que la temperatura de deflexión por calor de la composición de polímero de la capa B es al menos 3,5 C superior a la  
25 temperatura de deflexión por calor del primer polímero amorfo. El uso permite reducir el pandeo en comparación con una lámina multicapa que comprende una capa de sustrato B fabricada a partir de una composición polimérica que tiene una temperatura de transición vítrea Tv similar o inferior a la temperatura de transición vítrea Tg1 del primer polímero amorfo de la capa superficial y/o que comprende un segundo polímero amorfo con una TDC inferior a 85 °C.

30 Con preferencia, una o más de las siguientes características pueden utilizarse para definir aún más la lámina multicapa de la invención según el primer aspecto de la invención y/o el uso de la invención según el segundo aspecto de la invención:

- Ambas de las capas externas son una capa de superficie A.
- El espesor de la capa B es al menos 2 veces el espesor de la capa A, preferentemente al menos 3 veces, más  
35 preferentemente al menos 4 veces e incluso más preferentemente al menos 5 veces.
- La lámina multicapa comprende dos o más capas B, en la que todas las capas B están fabricadas de la misma composición de polímero.
- La lámina multicapa comprende dos o más capas A, en la que todas las capas A están fabricadas del mismo material compuesto.
- La lámina multicapa contiene como máximo dos tipos de capas que son la capa A y la capa B.
- La lámina multicapa comprende de 0,05 a 1,6 % en peso de nanotubos de carbono basado en el peso total de la lámina multicapa conforme lo determinado según la norma ISO 11358, preferentemente de 0,08 a 0,9 % en peso de nanotubos de carbono.

45 Con preferencia, una o más de las siguientes características pueden utilizarse para definir aún más el primer y segundo polímero amorfo según el primer aspecto de la invención y/o el uso de la invención según el segundo aspecto de la invención:

- Los primer y segundo polímeros amorfos se seleccionan entre poliestireno (PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC), estireno acrilonitrilo (SAN), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polibutadieno (PBu), tereftalato de polibutileno (PBt), poli(óxido de p-fenileno) (PPO), poli(éter de p-fenileno) (PPE), polisulfona (PSU), poliétersulfona (PES), polietilenimina (PEI), polifenilsulfona (PPSU), acrilonitrilo estireno acrilato (ASA) o cualquier combinación de los mismos.
- El primer polímero amorfo se selecciona entre poliestireno de uso general (GPPS), poliestireno de alto impacto (HIPS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y mezcla de los mismos.
- El primer polímero amorfo es un poliestireno seleccionado entre poliestireno de uso general (GPPS), poliestireno de alto impacto (HIPS), y mezcla de los mismos.
- El primer polímero amorfo tiene un índice de fluidez que varía de 1 a 10 g/10 min, conforme lo determinado según las condiciones de la norma ISO 1133: H bajo una carga de 5 kg a una temperatura de 200 °C.
- El primer polímero amorfo tiene un índice de fluidez de al menos 1 g/10 min, conforme lo determinado según las condiciones de la norma ISO 1133: H bajo una carga de 5 kg a una temperatura de 200 °C, preferentemente de  
55 al menos 1,5 g/10 min, más preferentemente de al menos 2,0 g/10 min y lo más preferentemente de al menos 2,5 g/10 min.

## ES 2 762 173 T3

- El primer polímero amorfo tiene un índice de fluidez de a lo sumo 10 g/10 min, conforme lo determinado según las condiciones de la norma ISO 1133: H bajo una carga de 5 kg a una temperatura de 200 °C, preferentemente de a lo sumo 5,0 g/10 min, más preferentemente de a lo sumo 4,0 g/10 min y lo más preferentemente de a lo sumo 3,5 g/10 min.
- 5 - El segundo polímero amorfo se selecciona entre acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poli (éter de *p*-fenileno) (PPE), estireno acrilonitrilo (SAN) y mezcla de los mismos.
- La temperatura de deflexión por calor del segundo polímero amorfo es al menos 10 °C superior a la temperatura de deflexión por calor del primer polímero amorfo, siendo la temperatura de deflexión por calor determinada según las condiciones de la norma ISO 75-2/A: 80 °C, 4H, 1,8 MPA, recocido, preferentemente al menos 12 °C más alta.
- 10 - La composición polimérica de la capa B tiene una temperatura de deflexión por calor que es preferentemente al menos 5 °C, más preferentemente al menos 10 °C superior a la temperatura de deflexión por calor del material compuesto de la capa A.
- La temperatura de transición vítrea Tg2 del segundo polímero amorfo es al menos 3 °C más alta, y preferentemente 5 °C más alta que la temperatura de transición vítrea Tg1 del primer polímero amorfo, siendo la temperatura de transición vítrea determinada según la norma ISO 11357-2:2013.
- 15 - La composición de polímero es una combinación de polímeros miscibles, y la combinación de la temperatura de transición vítrea Tv de la composición de polímero es al menos 3 °C más alta, y preferentemente 5 °C más alta, que la temperatura de transición vítrea Tg1 del primer polímero amorfo.
- 20 - El segundo polímero amorfo tiene un ratio de volumen fundido que varía de 1 a 10 cm<sup>3</sup>/10 min, conforme lo determinado según la norma ISO 1133 bajo una carga de 10 kg a una temperatura de 220 °C.
- El segundo polímero amorfo tiene un ratio de volumen fundido de al menos 2 cm<sup>3</sup>/10 min, conforme lo determinado según la norma ISO 1133 bajo una carga de 10 kg a una temperatura de 220 °C, preferentemente de al menos 3 cm<sup>3</sup>/10 min, más preferentemente de al menos 4 cm<sup>3</sup>/10 min y lo más preferentemente de al menos 5 cm<sup>3</sup>/10 min.
- 25 - El segundo polímero amorfo tiene un ratio de volumen fundido de a lo sumo 9 cm<sup>3</sup>/10 min, conforme lo determinado según la norma ISO 1133 bajo una carga de 10 kg a una temperatura de 220 °C, preferentemente de a lo sumo 8 cm<sup>3</sup>/10 min, más preferentemente de a lo sumo 7 cm<sup>3</sup>/10 min y lo más preferentemente de a lo sumo 6 cm<sup>3</sup>/10 min.
- 30 - El segundo polímero amorfo tiene una temperatura de deflexión por calor de al menos 88 °C, conforme lo determinado según las condiciones de la norma ISO 75-2/A: 80 °C, 4H, 1,8 MPa, recocido, preferentemente al menos 90 °C, más preferentemente al menos 92 °C.

Con preferencia, una o más de las siguientes características pueden utilizarse para definir aún más el material compuesto de la capa A según el primer aspecto de la invención y/o el uso de la invención según el segundo aspecto de la invención:

- El material compuesto de la capa A comprende además de 0,01 a 50 % en peso conforme lo basado en el peso total del material compuesto de un copolímero estirénico, en el que preferentemente el copolímero estirénico se selecciona entre copolímero en bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS) o copolímero en bloque de estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS).
- 40 - El contenido del copolímero de estireno en el material compuesto de la capa A es de al menos 0,01 % en peso conforme lo basado en el peso total del material compuesto, preferentemente al menos 1 % en peso, más preferentemente al menos 5 % en peso, incluso más preferentemente al menos 10 % en peso y lo más preferentemente al menos 15 % en peso.
- El contenido del copolímero de estireno en el material compuesto de la capa A es a lo sumo 50 % en peso conforme lo basado en el peso total del material compuesto, preferentemente a lo sumo 40 % en peso, más preferentemente a lo sumo 35 % en peso, incluso más preferentemente a lo sumo 30 % en peso y lo más preferentemente a lo sumo 25 % en peso.
- El material conductor en el material compuesto de la capa A se selecciona entre el grupo que comprende nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, negro de carbón, fibras metálicas, polvos metálicos y combinaciones de los mismos, preferentemente entre el grupo que comprende nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, negro de carbón, y combinaciones de los mismos, más preferentemente el material conductor es de nanotubos de carbono.
- 50 - El material compuesto de la capa A comprende de 0,1 a 3,5 % en peso de nanotubos de carbono basado en el peso total del material compuesto conforme lo determinado según la norma ISO 11358, preferentemente de 0,5 a 3,0 % en peso de nanotubos de carbono.
- 55 - El material compuesto de la capa A tiene una resistividad superficial de a lo sumo 1x10<sup>8</sup> Ohm/cuadrado, preferentemente a lo sumo 1x10<sup>6</sup> Ohm/cuadrado conforme lo determinado según la norma CEI 60167.
- El material compuesto de la capa A puede comprender de 0,1 a 50 % en peso, conforme lo basado en el peso total del material compuesto o la composición de polímero, respectivamente, de un polímero semicristalino seleccionado independientemente entre polietileno, polipropileno sindiotáctico o isotáctico, ácido poliláctico, copolímero de etileno con olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, copolímero de propileno con etileno u olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, copolímero de impacto de propileno.
- 60

Con preferencia, una o más de las siguientes características pueden utilizarse para definir aún más la composición

de polímero de la capa B según el primer aspecto de la invención y/o el uso de la invención según el segundo aspecto de la invención:

- 5 - La composición polimérica de la capa B es una combinación del segundo polímero amorfo con uno o más polímeros amorfos seleccionados entre poliestireno (PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC), estireno acrilonitrilo (SAN), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polibutadieno (PBU), tereftalato de polibutileno (PBT), poli(óxido de p-fenileno) (PPO), poli(éter de p-fenileno) (PPE), polisulfona (PSU), poliétersulfona (PES), polietilenimina (PEI), polifenilsulfona (PPSU), acrilonitrilo estireno acrilato (ASA) o cualquier combinación de los mismos, con la composición de preferencia de la capa B que es una combinación del segundo polímero amorfo con el primer polímero amorfo.
- 10 - La composición polimérica de la capa B es una combinación del segundo polímero amorfo con uno o más polímeros amorfos seleccionados entre poliestireno (PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC), estireno acrilonitrilo (SAN), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polibutadieno (PBU), tereftalato de polibutileno (PBT), poli(óxido de p-fenileno) (PPO), poli(éter de p-fenileno) (PPE), polisulfona (PSU), poliétersulfona (PES), polietilenimina (PEI), polifenilsulfona (PPSU), acrilonitrilo estireno acrilato (ASA) o cualquier combinación de los mismos, y con preferencia cuando la composición de polímero es una combinación de polímeros miscibles, la combinación de la temperatura de transición vítrea  $T_v$  de la combinación es superior a la temperatura de transición vítrea  $T_{g1}$  del primer polímero amorfo.
- 15 - El contenido de polímeros amorfos que no sean el segundo polímero amorfo en la composición polimérica de la capa B es a lo sumo 10 % en peso conforme lo basado en el peso total de la composición de polímero, preferentemente a lo sumo 25 % en peso, más preferentemente a lo sumo 50 % en peso, incluso más preferentemente a lo sumo 75 % en peso.
- 20 - La composición polimérica de la capa B es una combinación del primer polímero amorfo que se selecciona entre poliestireno de uso general (GPPS), poliestireno de alto impacto (HIPS) y mezcla de los mismos, y el segundo polímero amorfo que se selecciona entre acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poli(éter de p-fenileno) (PPE), estireno acrilonitrilo (SAN) y mezcla de los mismos.
- 25 - El contenido del segundo polímero amorfo en la composición polimérica de la capa B es de al menos 25 % en peso conforme lo basado en el peso total de la composición de polímero, preferentemente al menos 30 % en peso, más preferentemente al menos 50 % en peso, incluso más preferentemente al menos 60 % en peso, lo más preferentemente al menos 75 % en peso e incluso lo más preferentemente al menos 80 % en peso.
- 30 - La composición polimérica de la capa B comprende hasta 100 % en peso del segundo polímero amorfo conforme lo basado en el peso total de la composición polimérica.
- 35 - La composición polimérica de la capa B está desprovista de cualquier material conductor, preferentemente está desprovista de cualquier material conductor seleccionado entre el grupo que comprende nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, negro de carbón, fibras metálicas, polvos metálicos y combinaciones de los mismos, preferentemente entre el grupo que comprende nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, negro de carbón, y combinaciones de los mismos.
- 40 - La composición polimérica de la capa B no es espumada.
- 45 - La composición polimérica de la capa B es espumada y comprende al menos 0,2 % en peso de un agente de soplado conforme lo basado en el peso total de la composición polimérica, siendo el agente de soplado por ejemplo, hidroceroles o bicarbonato de sodio.
- La composición polimérica de la capa B puede comprender de 0,1 a 50 % en peso, conforme lo basado en el peso total del material compuesto o la composición polimérica, respectivamente, de un polímero semicristalino seleccionado independientemente entre polietileno, polipropileno sindiotáctico o isotáctico, ácido poliláctico, copolímero de etileno con olefinas  $C_3-C_{10}$ , copolímero de propileno con etileno u olefinas  $C_4-C_{10}$ , copolímero de impacto de propileno.

Según un tercer aspecto, la invención proporciona un procedimiento para producir una lámina multicapa según el primer aspecto, en el que el procedimiento comprende al menos una de las siguientes:

- 50 - una etapa de co-extrusión de al menos una capa A y una capa B; y/o
- una etapa de combinación y extrusión en una sola etapa del primer polímero amorfo con una mezcla madre que comprende un material conductor y, opcionalmente, con un copolímero de estireno; y/o
- 55 - una etapa de combinación y extrusión en una sola etapa del segundo polímero amorfo, opcionalmente con uno o más polímeros amorfos seleccionados entre poliestireno (PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC), estireno acrilonitrilo (SAN), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polibutadieno (PBU), tereftalato de polibutileno (PBT), poli(óxido de p-fenileno) (PPO), poli(éter de p-fenileno) (PPE), polisulfona (PSU), poliétersulfona (PES), polietilenimina (PEI), polifenilsulfona (PPSU), acrilonitrilo estireno acrilato (ASA) o cualquier combinación de los mismos.

Según un cuarto aspecto, la invención proporciona un artículo termoformado fabricado a partir de una lámina multicapa conforme lo definido en el primer aspecto o fabricado según el tercer aspecto. Con preferencia, el artículo termoformado se selecciona entre recipientes de embalaje para dispositivos electrónicos, bandejas y cintas transportadoras.

Según un quinto aspecto, la invención proporciona un procedimiento para producir un artículo termoformado en el que el artículo termoformado es producido por termoformado de una lámina multicapa conforme lo definido en el

primer aspecto o fabricado según el tercer aspecto.

La lámina multicapa para termoformado que comprende una capa de superficie conductora que comprende una combinación de poliestireno y material conductor tal como CNT es conocida en la técnica anterior. En particular, el documento JP2014193560 desvela una lámina multicapa que tiene una capa de material base y una capa conductora. La capa conductora es aquella que contiene una resina a base de estireno. La capa de base comprende una resina de ABS y negro de carbón. Este documento no dice nada acerca del comportamiento de pandeo. Cabe destacar que la presencia de negro de carbón refuerza la capa, pero representa también un coste adicional. La lámina multicapa de la invención logra una reducción del pandeo en ausencia de negro de carbón dentro de la capa de sustrato.

El documento EP1787804 describe una lámina multicapa que comprende al menos una capa de sustrato (A) fabricada de poliestireno y resina de ABS como componente principal, una capa de refuerzo (B) fabricada de una resina ABS como componente principal, y una capa de superficie (C) fabricada de poliestireno y un material de relleno conductor, tal como negro de carbón como componentes principales. El documento no dice nada acerca de las propiedades de pandeo de la lámina. El objetivo de la presencia de tres capas con composición polimérica diferentes entre sí es mejorar la rigidez y la resistencia al plegado de la lámina. Además, los ejemplos del documento EP1787804 describen el uso de la resina ABS de calidad comercial SE-10 en la capa de refuerzo y en la capa de sustrato, dicho ABS tiene una temperatura de deflexión por calor de 80 °C conforme lo determinado según la norma ISO 75-2/A (1,8 MPa). Por otra parte, el documento EP1787804 lee esa lámina multicapa, que comprende sólo dos tipos de composición polimérica tal como una capa de superficie y una capa de sustrato de poliestireno y/o resina ABS como componentes principales, han reducido la conformación y las propiedades mecánicas. Por lo tanto, esta enseñanza desalienta el uso de láminas multicapa que comprenden a lo sumo dos tipos de capas.

El documento JP 2003 103705 A desvela una lámina multicapa utilizada como junta exterior de vehículos de motor y que comprenden capas que tienen temperaturas de deflexión por calor específicas.

### **Descripción de los dibujos**

- 25 - La Figura 1 es un esquema que ilustra el efecto de pandeo.
- La Figura 2 es una imagen usada en el procedimiento de medición del valor de pandeo.

### **Descripción detallada de la invención**

Para el fin de la invención se dan las siguientes definiciones:

Como se usa en el presente documento, un "polímero" es un compuesto polimérico preparado por medio de la polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de un tipo diferente. Así pues, el término genérico polímero abarca el término homopolímero, empleado usualmente para referirse a polímeros preparados a partir de sólo un tipo de monómero, y los términos copolímero e interpolímero como se define a continuación.

Como se usa en el presente documento, un "copolímero", "interpolímero" y términos similares significan un polímero preparado por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. Estos términos genéricos incluyen polímeros preparados a partir de dos o más tipos diferentes de monómeros, p. ej., terpolímeros, tetrapolímeros, etc.

Como se usa en el presente documento, "combinación", "combinación de polímeros" y términos similares, se refiere a una composición polimérica de dos o más compuestos, normalmente dos o más polímeros.

La expresión "polímero amorfo" indica un polímero que, debido a su constitución, no es capaz de cristalizarse, es decir, un polímero que no es un polímero cristalizabile. La temperatura de transición vítrea en materiales amorfos es la transición reversible de un estado duro y relativamente quebradizo a un estado fundido o similar al caucho. La temperatura de transición vítrea de un polímero amorfo se puede determinar según la norma ISO 11357-2:2013.

Como se usa en el presente documento, el término "semicristalino" indica un polímero en el que algunas fracciones permanecen no cristalizadas o amorfas cuando el polímero se enfría a temperatura ambiente. Según la invención, un polímero semicristalino es un polímero que tiene un grado de cristalinidad por encima de 5 %, preferentemente por encima de 10 %, conforme lo determinado según la norma ASTM D3418-12. La temperatura de fusión de un polímero semicristalino puede ser determinada según la norma ISO 11357-3.

Como se usa en el presente documento, la expresión "combinación de materia fundida" implica el uso de la fuerza de cizallamiento, fuerza extensional, fuerza de compresión, energía ultrasónica, energía electromagnética, energía térmica o combinaciones que comprenden al menos una de las fuerzas o formas de energía anteriores y es llevada a cabo en equipos de procesamiento en los que las fuerzas mencionadas anteriormente se ejercen por un solo tornillo, múltiples tornillos, tornillos de co-rotación o de contrarrotación engranados, tornillos de co-rotación o de contrarrotación no engranados, tornillos con movimiento de vaivén, tornillos con pernos, cuerpos cilíndricos con pernos, rodillos, pistones, rotores helicoidales, o combinaciones que comprenden al menos uno de los anteriores.

Los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido por", como se usan en el presente documento son sinónimos de "que incluye", "incluye" o "que contiene", "contiene", y son inclusivos o abiertos y no excluyen

miembros, elementos o etapas de procedimiento adicionales, no mencionados. Los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido por" también incluyen la expresión "que consiste en".

5 La enumeración de intervalos numéricos mediante puntos finales incluye todos los números enteros y, cuando sea apropiado, fracciones subsumidas dentro de ese intervalo (p. ej., 1 a 5 puede incluir 1, 2, 3, 4 cuando se refiere a, por ejemplo, una serie de elementos, y también puede incluir 1,5, 2, 2,75 y 3,80, cuando se refiere a, por ejemplo, las mediciones). La enumeración de puntos finales también incluye los propios valores de punto final enumerados (p. ej., de 1,0 a 5,0 incluye tanto 1,0 como 5,0). Cualquier intervalo numérico indicado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos subsumidos en el mismo.

10 Las características particulares, estructuras, características o realizaciones pueden ser combinadas de cualquier manera adecuada, como resultaría evidente para un experto en la materia a partir de esta divulgación, en una o más realizaciones.

#### La lámina multicapa

La invención proporciona una lámina multicapa que comprende al menos una capa de cada una de:

- 15 - una capa de superficie A que comprende un material compuesto, en la que dicho material compuesto comprende un primer polímero amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea Tg1 y de 0,05 % en peso a 4,0 % en peso, basado en el peso total del material compuesto, de un material conductor;
- 20 - una capa de sustrato B que comprende una composición polimérica, en la que dicha composición polimérica comprende al menos 10 % en peso conforme lo basado en el peso total de la composición polimérica de un segundo polímero amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea Tg2, siendo la temperatura de transición vítrea Tg2 del segundo polímero amorfo superior a la temperatura de transición vítrea Tg1 del primer polímero amorfo; siendo la temperatura de transición vítrea determinada según la norma ISO 11357-2:2013; y en la que el segundo polímero amorfo tiene una temperatura de deflexión por calor de al menos 85 °C conforme lo determinado según las condiciones de la norma ISO 75-2/A: 80 °C, 4H, 1,8 MPA, recocido;

y además en la que al menos una de las capas externas es la capa de superficie A.

25 La lámina multicapa de la presente invención contiene al menos una capa de cada una de la capa superficial (capa A) y la capa de sustrato (capa B). Específicamente, las siguientes estructuras pueden ser utilizadas:

(1) una o más capas A/una o más capas B:

(2) una o más capas A/una o más capas B/una o más capas A.

30 De este modo es posible según la invención que las dos capas externas sean la capa de superficie A. Preferentemente, la lámina multicapa comprende a lo sumo dos tipos de capas que son la capa A y la capa B. En otras palabras, la lámina multicapa según la invención está desprovista de un tercer tipo de capa diferente de la capa A y la capa B.

35 Con el fin de ajustar el espesor de una capa particular, el experto en la materia puede diseñar la lámina multicapa con el fin de disponer de varias capas del mismo tipo una junto a la otra y puede llegar a una construcción de A-B-B-B-A por ejemplo, resultando en el espesor de la capa B que superior al espesor de la capa A. Por lo tanto, la lámina multicapa según la invención comprende preferentemente dos o más capas B, en la que todas las capas B están fabricadas de la misma composición polimérica.

En una realización, cuando se considera la estructura (2), las capas A pueden tener diferente espesor y/o diferente contenido en materiales conductores.

40 En una realización, el espesor de la lámina multicapa varía de 500 a 3000 µm, con preferencia de 800 a 2000 µm.

En una realización preferida, el espesor de la capa B es de al menos 2 veces el espesor de la capa A, preferentemente al menos 3 veces, más preferentemente al menos 4 veces incluso más preferentemente al menos 5 veces.

45 En una realización preferida, la estructura de la lámina multicapa es A-B-A y la relación de espesor respectivo de las capas con la lámina de multicapa se selecciona entre 0,5:9:0,5, 1:8:1 o 2:6:2. Preferentemente, la relación de espesor respectivo de las capas es de 1:8:1.

En una realización preferida, la lámina multicapa comprende de 0,05 a 1,6 % en peso de nanotubos de carbono, basado en el peso total de la lámina multicapa conforme lo determinado según la norma ISO 11358.

50 Preferentemente, la lámina multicapa comprende al menos 0,08 % en peso en peso de nanotubos de carbono basado en el peso total de la lámina multicapa conforme lo determinado según la norma ISO 11358, más preferentemente al menos 0,1 % en peso, incluso más preferentemente al menos 0,2 % en peso, lo más preferentemente al menos 0,3 % en peso, incluso lo más preferentemente al menos 0,4 % en peso o al menos 0,5 %

en peso.

5 Preferentemente, la lámina multicapa comprende a lo sumo 1,6 % en peso en peso de nanotubos de carbono basado en el peso total de la lámina multicapa conforme lo determinado según la norma ISO 11358, más preferentemente a lo sumo 1,2 % en peso, incluso más preferentemente a lo sumo 1,0 % en peso, lo más preferentemente a lo sumo 0,9 % en peso, incluso lo más preferentemente a lo sumo 0,8 % en peso o a lo sumo 0,7 % en peso.

10 Las láminas o películas que constituyen las respectivas capas de la lámina multicapa de la presente invención se pueden formar por un procedimiento convencional, tal como extrusión o calandrado. Las láminas o películas para las respectivas capas se laminan para formar una cualquiera de las estructuras en capas antes mencionadas (1) o (2) particularmente limitado, y las láminas o películas para las capas respectivas pueden laminarse de forma secuencial p. ej., por un procedimiento de laminación en caliente, un procedimiento de laminación en seco y/o un procedimiento de laminación por extrusión, que se emplea comúnmente. Desde un punto de vista económico, se prefiere emplear un procedimiento de co-extrusión de multicapa usando un troquel multi-colector o bloque de suministro para obtener una lámina compuesta laminada a la vez.

En una realización preferida, el procedimiento para producir la lámina multicapa comprende una etapa de co-extrusión de al menos una capa A y una capa B.

Preferentemente, la capa A se produce mediante las siguientes etapas:

- 20
- componer el primer polímero amorfo junto con una mezcla madre que comprende el material conductor y, opcionalmente, con un copolímero de estireno para producir un material compuesto; y
  - extruir o co-extruir el material compuesto producido en la etapa anterior para formar la capa A.

Alternativamente, la capa A se produce en una sola etapa que comprende combinar el primer polímero amorfo junto con una mezcla madre que comprende el material conductor y, opcionalmente, con un copolímero de estireno en un dispositivo de extrusión y extruir la combinación para formar la capa A.

25 De manera similar, la capa B se produce mediante las siguientes etapas:

- 30
- componer el segundo polímero amorfo junto con uno o más polímeros amorfos seleccionados entre poliestireno (PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC), estireno acrilonitrilo (SAN), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polibutadieno (PBu), tereftalato de polibutileno (PBT), poli(óxido de p-fenileno) (PPO), poli(éter de p-fenileno) (PPE), polisulfona (PSU), poliétersulfona (PES), polietilenimina (PEI), polifenilsulfona (PPSU), acrilonitrilo estireno acrilato (ASA) o cualquier combinación de los mismos, para producir una composición polimérica; y
  - extruir o co-extruir la composición polimérica producida en la etapa anterior para formar la capa B.

35 Alternativamente, la capa B se produce en una sola etapa que comprende combinar el segundo polímero amorfo junto con uno o más polímeros amorfos seleccionados entre poliestireno (PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC), estireno acrilonitrilo (SAN), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polibutadieno (PBu), tereftalato de polibutileno (PBT), poli(óxido de p-fenileno) (PPO), poli(éter de p-fenileno) (PPE), polisulfona (PSU), poliétersulfona (PES), polietilenimina (PEI), polifenilsulfona (PPSU), acrilonitrilo estireno acrilato (ASA) o cualquier combinación de los mismos, para producir una composición polimérica en un dispositivo de extrusión y extruir la mezcla para formar la capa B.

40 En caso de que el segundo polímero amorfo sea el único polímero amorfo de la composición polimérica de la capa B, la capa B está formada por extrusión o co-extrusión.

45 Cuando la composición de la capa A y/o la capa B se produce por combinación de materia fundida, la combinación de materia fundida puede llevarse a cabo en máquinas tales como, extrusores de husillo único o múltiples, amasadora Buss, mezcladores Eirich, Henschel, helicónes, mezclador Ross, Banbury, molinos de rodillos, máquinas de moldeo tales como máquinas de moldeo por inyección, máquinas de conformación al vacío, máquinas de moldeo por soplado, o similares, o combinaciones que comprenden al menos una de las máquinas anteriores. En general, es deseable durante la combinación de la masa fundida o solución de la composición impartir una energía específica de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 kilovatios-hora/kilogramo (kwh/kg) de la composición. En una realización preferida, la combinación de materia fundida se realiza en una extrusora de doble husillo, tal como una extrusora de doble husillo con co-rotación Brabender y/o una extrusora Leistritz.

#### Los polímeros amorfos

55 Los polímeros amorfos considerados por la invención para el primer y segundo polímero amorfo se seleccionan entre poliestireno (PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC), estireno acrilonitrilo (SAN), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polibutadieno (PBu), tereftalato de polibutileno (PBT), poli(óxido de p-fenileno) (PPO), poli(éter de p-fenileno) (PPE), polisulfona (PSU) , poliétersulfona (PES),



polietilenimina (PEI), polifenilsulfona (PPSU), acrilonitrilo estireno acrilato (ASA) o cualquier combinación de los mismos.

5 Según la invención, la temperatura de transición vítrea Tg2 del segundo polímero amorfo es superior a la temperatura de transición vítrea Tg1 del primer polímero amorfo, siendo la temperatura de transición vítrea determinada según la norma ISO 11357-2:2013.

En una realización preferida, la temperatura de transición vítrea Tg2 del segundo polímero amorfo es al menos 3 °C más alta, y preferentemente 5 °C más alta que la temperatura de transición vítrea Tg1 del primer polímero amorfo, más preferentemente al menos 10 °C superior.

10 En una realización preferida, la temperatura de deflexión por calor del segundo polímero amorfo es al menos 5 °C más alta que la temperatura de deflexión por calor del primer polímero amorfo, siendo la temperatura de deflexión por calor determinada según las condiciones de la norma ISO 75-2/A: 80 °C, 4H, 1,8 MPA, recocido, preferentemente al menos 8 °C más alta, más preferentemente al menos 10 °C más alta e incluso más preferentemente al menos 12 °C más alta.

15 La temperatura de deflexión por calor de la composición polimérica de la capa B es al menos 3,5 °C más alta que la temperatura de deflexión por calor del primer polímero amorfo, siendo la temperatura de deflexión por calor determinada según las condiciones de la norma ISO 75-2/A: 80 °C, 4H, 1,8 MPA, recocido, preferentemente al menos 5 °C más alta, más preferentemente al menos 8 °C más alta, e incluso más preferentemente al menos 10 °C más alta.

20 Por lo tanto, la elección del segundo polímero amorfo se correlaciona con la elección del primer polímero amorfo. Cuanto mayor es la diferencia entre la temperatura de deflexión por calor del primer y del segundo polímero amorfo, o entre el material compuesto de la capa A y la composición polimérica de la capa B, mejor es el comportamiento de pandeo.

25 Por ejemplo, si el experto en la materia está produciendo una capa A que comprende un primer polímero amorfo y una capa B que comprende una combinación del primer polímero amorfo y un segundo polímero amorfo, con el segundo polímero amorfo con una TDC superior a 85 °C, una mejora adicional en el pandeo (es decir, menos pandeo) puede lograrse mediante el aumento del contenido del segundo polímero amorfo en la combinación.

Además, si el experto en la materia está produciendo una capa A que comprende un primer polímero amorfo y una capa B que comprende un segundo polímero amorfo, una mejora adicional en el pandeo (es decir, menos pandeo) puede lograrse mediante la selección de otro segundo polímero amorfo con una TDC más alta.

30 En una realización preferida, el primer polímero amorfo se selecciona entre poliestireno de uso general (GPPS), poliestireno de alto impacto (HIPS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y mezcla de los mismos. Preferentemente, el primer polímero amorfo es un poliestireno seleccionado entre poliestireno de uso general (GPPS), poliestireno de alto impacto (HIPS) y mezcla de los mismos.

35 Los poliestirenos se pueden preparar por un número de procedimientos bien conocidos por los expertos en la materia. Un ejemplo de un procedimiento para producir poliestireno se da en el documento EP2401311. Un ejemplo de un procedimiento para producir poliestireno de alto impacto (HIPS) se da en el documento US2012/0289656. Poliestireno en forma de GPPS o HIPS está disponible comercialmente. El poliestireno es conocido por tener una temperatura de transición vítrea que varía de aproximadamente 95 a 105 °C en la mayoría de los casos. Por lo tanto, si el poliestireno se elige como el primer polímero amorfo, el segundo polímero amorfo puede ser elegido para tener una temperatura de transición vítrea superior a 105 °C, preferentemente superior a 110 °C.

45 En una realización preferida, el segundo polímero amorfo se selecciona entre acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poli(éter de p-fenileno) (PPE), estireno acrilonitrilo (SAN) y mezcla de los mismos. ABS, PPE y SAN están disponibles comercialmente. ABS es conocido por tener una temperatura de transición vítrea que varía de 105 °C a 115 °C. PPE puede tener una temperatura de transición vítrea de 215 °C. SAN puede tener una temperatura de transición vítrea de 106 °C. PPE y SAN son conocidos por ser miscible con poliestireno.

En una combinación de dos polímeros amorfos miscibles, la temperatura de transición vítrea de la combinación de Tv de la combinación cumple con la ecuación de Fox (1):

$$\frac{1}{\text{combinación de Tg}} = \frac{w_i}{T_{gi}} + \frac{w_{ii}}{T_{gii}} + \dots \quad (1)$$

en la que:

50 - Tgi y Tgii son la temperatura de transición vítrea respectiva de los diferentes polímeros amorfos presentes en la combinación;

-  $w_i$  y  $w_{ii}$  son las fracciones en peso respectivas de los diferentes polímeros amorfos presentes en la combinación.

ABS y HIPS no son miscibles de este modo ya la  $T_v$  de la combinación debe ser determinada experimentalmente.

El material compuesto de la capa A

5 Según la invención, el material compuesto de la capa A comprende un primer polímero amorfo como se ha definido anteriormente y con una temperatura de transición vítrea  $T_g1$  y de 0,05 % en peso a 4,0 % en peso conforme lo basado en el peso total del material compuesto, de un material conductor. En caso de que el material compuesto comprenda una combinación de dos o más polímeros amorfos, la temperatura de transición vítrea a considerar según la invención es la temperatura de transición vítrea resultante de la combinación.

10 En una realización preferida, el primer polímero amorfo se selecciona entre poliestireno de uso general (GPPS), poliestireno de alto impacto (HIPS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y mezcla de los mismos. Preferentemente, el primer polímero amorfo es un poliestireno seleccionado entre poliestireno de uso general (GPPS), poliestireno de alto impacto (HIPS) y mezcla de los mismos.

15 Preferentemente, el primer polímero amorfo tiene un índice de fluidez de al menos 1 g/10 min, conforme lo determinado según las condiciones de la norma ISO 1133: H bajo una carga de 5 kg a una temperatura de 200 °C, preferentemente de al menos 1,5 g/10 min, más preferentemente de al menos 2,0 g/10 min y lo más preferentemente de al menos 2,5 g/10 min.

20 En otra realización preferida, el primer polímero amorfo tiene un índice de fluidez de a lo sumo 10 g/10 min, conforme lo determinado según las condiciones de la norma ISO 1133: H bajo una carga de 5 kg a una temperatura de 200 °C, preferentemente de a lo sumo 5,0 g/10 min, más preferentemente de a lo sumo 4,0 g/10 min y lo más preferentemente de a lo sumo 3,5 g/10 min.

El material conductor en el material compuesto de la capa A se selecciona entre el grupo que comprende nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, negro de carbón, fibras metálicas, polvos metálicos y combinaciones de los mismos, preferentemente entre el grupo que comprende nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, negro de carbón, y combinaciones de los mismos, más preferentemente el material conductor es de nanotubos de carbono.

25 Los nanotubos de carbono adecuados utilizados en la presente invención generalmente se pueden caracterizar por tener un tamaño de 1 nm a 500 nm. Esta definición de tamaño puede ser limitada a dos dimensiones solamente, es decir, la tercera dimensión puede estar fuera de estos límites.

30 Los nanotubos de carbono adecuados también se refieren como "nanotubos" en el presente documento, pueden tener una forma cilíndrica y estructuralmente relacionados con fulerenos, un ejemplo de los cuales es fullereno Buckminster ( $C_{60}$ ). Los nanotubos de carbono adecuados pueden ser abiertos o recubiertos en sus extremos. El tapón terminal puede ser por ejemplo un hemisferio de fullereno de tipo Buckminster. Los nanotubos de carbono adecuados usados en la presente invención pueden comprender más de 90 % de su peso total en carbono, más preferentemente más de 95 %, incluso más preferentemente más de 99 % y lo más preferentemente más de 99,9 %. Sin embargo, cantidades menores de otros átomos pueden también estar presentes.

35 Los nanotubos de carbono adecuados que van a ser utilizados en la presente invención se pueden preparar por cualquier procedimiento conocido en la técnica. Los nanotubos de carbono pueden existir como nanotubos de una sola pared (NTSP) y nanotubos de pared múltiple (NTPM), es decir, nanotubos de carbono que tienen una sola pared y nanotubos que tienen más de una pared, respectivamente. En nanotubos de carbono de una sola pared, una gruesa lámina de átomos de un átomo, por ejemplo, una gruesa lámina de un átomo de grafito (también llamado grafeno), se enrolla sin problemas para formar un cilindro. Nanotubos de carbono de pared múltiple consisten en un número de tales cilindros dispuestos concéntricamente. La disposición de los nanotubos de carbono de pared múltiple puede ser descrita por el llamado modelo de muñeca rusa, en la que una muñeca más grande se abre para revelar una muñeca pequeña.

40 En una realización, los nanotubos de carbono son nanotubos de carbono de pared múltiple, más preferentemente nanotubos de carbono de pared múltiple que tienen en promedio de 5 a 15 paredes.

Los nanotubos de carbono, independientemente de si son de una sola pared o de pared múltiple, se pueden caracterizar por su diámetro exterior o por su longitud o por ambos.

50 Los nanotubos de carbono de una sola pared se caracterizan preferentemente por un diámetro exterior de al menos 0,5 nm, más preferentemente de al menos 1 nm, y lo más preferentemente de al menos 2 nm. Preferentemente su diámetro exterior es como máximo de 50 nm, más preferentemente como máximo de 30 nm y lo más preferentemente como máximo de 10 nm. Preferentemente, la longitud de los nanotubos de una sola pared es de al menos 0,1  $\mu$ m, más preferentemente de al menos 1  $\mu$ m, aún más preferentemente de al menos 10  $\mu$ m. Preferentemente, su longitud es como máximo de 50 mm, más preferentemente como máximo de 25 mm.

Los nanotubos de carbono de pared múltiple se caracterizan preferentemente por un diámetro exterior de al menos 1

nm, más preferentemente de al menos 2 nm, 4 nm, 6 nm o 8 nm, y lo más preferentemente de al menos 10 nm. El diámetro externo preferido es como máximo de 100 nm, más preferentemente como máximo de 80 nm, 60 nm o 40 nm, y más preferentemente como máximo de 20 nm.

5 Los nanotubos de carbono preferidos son nanotubos de carbono que tienen un área superficial de 200-400 m<sup>2</sup>/g (medida por el procedimiento de Brunauer-Emmett-Teller (BET)).

Los ejemplos no limitantes de los nanotubos de carbono de pared múltiple disponibles comercialmente son Graphistrength™ 100, disponible en Arkema, Nanocyl™ NC 7000 disponible en Nanocyl, FloTube™ 9000 disponible en CNano Tecnología, Baytubes® C 150 B disponible en Bayer Material Science.

10 En una realización preferida, el material compuesto de la capa A comprende de 0,05 a 4,0 % en peso de nanotubos de carbono basado en el peso total del material compuesto conforme lo determinado según la norma ISO 11358.

En una realización preferida, el material compuesto de la capa A tiene una resistividad superficial de a lo sumo 1x10<sup>8</sup> Ohm/cuadrado, preferentemente a lo sumo 1x10<sup>6</sup> Ohm/cuadrado conforme lo determinado según CEI 60167.

El procedimiento para obtener un material compuesto adecuado se describe en el documento WO2015014897.

El procedimiento también se puede describir como que comprende las etapas que consisten en:

- 15 - proporcionar una mezcla madre que comprende un polímero amorfo y al menos 5 %, y preferentemente de 5 % a 15 %, en peso de material conductor, preferentemente nanotubos de carbono, basado en el peso total de la mezcla madre conforme lo determinado según la norma ISO11358, y en la que el polímero amorfo tiene un índice de fluidez IF de al menos 10 g/10 min determinado según la norma ISO 1133;
- 20 - proporcionar un primer polímero amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea Tg1;
- 20 - combinar entre sí la mezcla madre y el primer polímero amorfo por extrusión en una extrusora a una temperatura del barril que va de Tg1 + 100 °C a Tg1 + 200 °C, preferentemente que va de Tg1 + 120 °C a Tg1 + 180 °C,

la temperatura de transición vítrea se determina según la norma ISO 11357-2:2013.

Una mezcla madre adecuada para la invención se puede obtener conforme lo descrito en el documento WO2015014897.

25 El procedimiento para producir tal mezcla madre también se puede describir como que comprende las etapas que consisten en:

- proporcionar un material conductor, preferentemente nanotubos de carbono;
- 30 - proporcionar un polímero amorfo, teniendo dicho polímero amorfo una temperatura de transición vítrea Tv, y un índice de fluidez IF de al menos 10 g/10 min determinado a 200 °C bajo una carga de 5 kg según la norma ISO 1133 H, y opcionalmente de 0,01 a 4,0 en peso de uno o más aditivos, basado en el peso total de la mezcla madre, siendo el uno o más aditivos seleccionados entre ceras, tristearina, estearato de zinc, estearato de calcio, estearato de magnesio, amida de erucilo, amida de ácido oleico, copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno y acetato de vinilo y bromuro de cetil trimetil amonio;
- 35 - combinar dicho material conductor, preferentemente nanotubos de carbono, y dicho polímero amorfo por extrusión en una extrusora a una temperatura del barril que va de Tv a Tv + 80 °C, preferentemente de Tv 5 °C a Tv + 50 °C;

la temperatura de transición vítrea se determina según la norma ISO 11357-2:2013.

40 Preferentemente, la etapa que consiste en combinar entre sí dicho material conductor, siendo preferentemente nanotubos de carbono, y dicho polímero amorfo por extrusión se lleva a cabo en extrusora de doble husillo con co-rotación a una velocidad de husillo de al menos 250 rpm, con preferencia al menos 300 rpm, con preferencia al menos 500 rpm.

45 Preferentemente, la etapa que consiste en proporcionar material conductor, preferentemente nanotubos de carbono, comprende seleccionar la cantidad de material conductor, preferentemente nanotubos de carbono, para ser combinado con el primer polímero amorfo con el fin de obtener una mezcla madre que comprende al menos 5 %, y preferentemente de 5 % a 15 %, en peso de material conductor basado en el peso total de la mezcla madre, siendo el material conductor preferentemente de nanotubos de carbono y su contenido se determina según la norma ISO 11358.

50 Preferentemente, la mezcla madre tiene una resistencia superficial de a lo sumo 10<sup>2</sup> Ohm conforme lo determinado según la norma ASTM D257, y/o índice de fluidez de alta carga de flujo IFAC11 de menos de 20 g/10 min determinado bajo una carga de 21,6 kg según la norma ISO 1133.

Con preferencia, el polímero amorfo utilizado en la mezcla madre se selecciona entre poliestireno de uso general (GPPS), poliestireno de alto impacto (HIPS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y mezcla de los mismos. Más preferentemente, el polímero amorfo utilizado en la mezcla madre es un poliestireno seleccionado entre poliestireno de uso general (GPPS), poliestireno de alto impacto (HIPS) y mezcla de los mismos.

Preferentemente, el material compuesto tiene una resistividad superficial de a lo sumo  $5 \times 10^3$  Ohm/cuadrado, con preferencia a lo sumo  $4 \times 10^3$  Ohm/cuadrado. La resistividad se puede medir usando el procedimiento descrito en la norma ASTM-D257.

5 En una realización, el material compuesto comprende a lo sumo 3,50 % en peso de nanotubos de carbono, basado en el peso total del material compuesto, por ejemplo a lo sumo 3,00 % en peso, por ejemplo a lo sumo 2,50 % en peso, por ejemplo a lo sumo 2,00 % en peso, por ejemplo a lo sumo 1,95 % en peso, por ejemplo a lo sumo 1,50 % en peso, por ejemplo a lo sumo 1,40 % en peso, por ejemplo a lo sumo 1,25 % en peso, por ejemplo a lo sumo 1,00 % en peso, por ejemplo a lo sumo 0,90 % en peso.

10 En otra realización, el material compuesto según la invención comprende al menos 0,05 %, preferentemente al menos 0,10 % en peso de nanotubos de carbono, con relación al peso total del material compuesto. Por ejemplo, el material compuesto de la presente invención puede comprender al menos 0,30 % en peso de nanotubos de carbono, basado en el peso total del material compuesto, por ejemplo al menos 0,40 % en peso, por ejemplo al menos 0,45 % en peso, preferentemente al menos 0,50 % en peso, preferentemente al menos 0,55 % en peso, más preferentemente al menos 0,60 % en peso, más preferentemente al menos 0,65 % en peso, lo más preferentemente al menos 0,70 % en peso.

15 En una realización preferida, el material compuesto comprende de 1,00 a 3,50 % en peso de nanotubos de carbono, basado en el peso total del material compuesto, preferentemente de 1,50 a 3,00 % en peso.

20 El material compuesto puede comprender además un copolímero estirénico, preferentemente en el que el copolímero estirénico se selecciona entre copolímero en bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS) o copolímero en bloque de estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS).

En una realización, el contenido del copolímero estirénico en el material compuesto es de al menos 0,01 % en peso conforme lo basado en el peso total del material compuesto, preferentemente al menos 1 % en peso, más preferentemente al menos 5 % en peso, incluso más preferentemente al menos 10 % en peso y lo más preferentemente al menos 15 % en peso.

25 En una realización, el contenido del copolímero estirénico en el material compuesto es a lo sumo de 50 % en peso conforme lo basado en el peso total del material compuesto, preferentemente a lo sumo de 40 % en peso, más preferentemente a lo sumo de 35 % en peso, incluso más preferentemente a lo sumo de 30 % en peso y lo más preferentemente a lo sumo de 25 % en peso.

30 Preferentemente, el copolímero estirénico es un copolímero en bloque estirénico. Copolímeros en bloque estirénicos adecuados incluyen al menos dos bloques mono-alquencil-areno, preferentemente dos bloques de poliestireno, separados por un bloque de un dieno conjugado saturado, tal como un bloque de polibutadieno saturado. Copolímeros en bloque insaturados adecuados incluyen, entre otros, los representados por las siguientes fórmulas:  $A'-B'-R(-B'-A')_n$  o  $A'_x(B'A')_y-B'A'$  en la que cada A' es un bloque en polímero que contiene un monómero aromático de vinilo, tal como estireno, y cada B' es un bloque en polímero que contiene un dieno conjugado, tal como isopreno o butadieno, y opcionalmente un monómero aromático de vinilo, tal como estireno; R es el remanente de un agente de acoplamiento multifuncional (si R está presente, el copolímero en bloque puede ser un copolímero en bloque en forma de estrella o ramificado); n es un número entero de 1 a 5; x es cero o igual a 1; e y es un número real de 0 a 4.

35 El material compuesto puede comprender además un polímero semicristalino seleccionado independientemente entre el grupo que consiste en polietileno, polipropileno sindiotáctico o isotáctico, ácido poliláctico, poliamida, homopolímero o copolímero de etil-acetato de vinilo, poliuretano, copolímero de etileno con olefinas  $C_3-C_{10}$ , copolímero de propileno con etileno u olefinas  $C_4-C_{10}$ , copolímero de impacto de propileno, poliétertercetona, polioximetileno, poliestireno sindiotáctico (SPS), sulfuro de polifenileno (PPS), polímero cristalino líquido (LCP), homo- y copolímero de buteno, homo- y copolímero de hexeno; preferentemente, el polímero semicristalino se selecciona independientemente entre polietileno, polipropileno sindiotáctico o isotáctico, ácido poliláctico, copolímero de etileno con olefinas  $C_3-C_{10}$ , copolímero de propileno con etileno u olefinas  $C_4-C_{10}$ , copolímero de impacto de propileno.

40 En una realización, el contenido del polímero semicristalino en el material compuesto es de al menos 0,01 % en peso conforme lo basado en el peso total del material compuesto, preferentemente al menos 1 % en peso, más preferentemente al menos 5 % en peso, incluso más preferentemente al menos 10 % en peso y lo más preferentemente al menos 15 % en peso.

45 En una realización, el contenido del polímero semicristalino en el material compuesto es a lo sumo 50 % en peso conforme lo basado en el peso total del material compuesto, preferentemente a lo sumo 40 % en peso, más preferentemente a lo sumo 35 % en peso, incluso más preferentemente a lo sumo 30 % en peso y lo más preferentemente a lo sumo 25 % en peso.

55 La composición polimérica de la capa B

En una realización preferida, la composición polimérica de la capa B comprende un único polímero amorfo que es el

segundo polímero amorfo que se ha definido anteriormente.

Preferentemente, el segundo polímero amorfo tiene una temperatura de deflexión por calor de al menos 88 °C conforme lo determinado según las condiciones de la norma ISO 75-2/A: 80 °C, 4H, 1,8 MPA, recocido, preferentemente al menos 90 °C, más preferentemente al menos 92 °C.

- 5 En una realización, el segundo polímero amorfo tiene un ratio de volumen fundido fundida que va de 1 a 10 cm<sup>3</sup>/10 min, conforme lo determinado según la norma ISO 1133 bajo una carga de 10 kg a una temperatura de 220 °C. Preferentemente, el segundo polímero amorfo tiene un ratio de volumen fundido de al menos 2 cm<sup>3</sup>/10 min, conforme lo determinado según la norma ISO 1133 bajo una carga de 10 kg a una temperatura de 220 °C, preferentemente de al menos 3 cm<sup>3</sup>/10 min, más preferentemente de al menos 4 cm<sup>3</sup> /10 min y lo más preferentemente de al menos 5 cm<sup>3</sup>/10 min. Preferentemente, el segundo polímero amorfo tiene un ratio de volumen fundido de a lo sumo 9 cm<sup>3</sup>/10 min, conforme lo determinado según la norma ISO 1133 bajo una carga de 10 kg a una temperatura de 220 °C, preferentemente de a lo sumo 8 cm<sup>3</sup>/10 min, más preferentemente de a lo sumo 7 cm<sup>3</sup>/10 min y lo más preferentemente de a lo sumo 6 cm<sup>3</sup>/10 min.

- 15 En otra realización, la composición polimérica de la capa B es una combinación del segundo polímero amorfo con uno o más polímeros amorfos seleccionados entre poliestireno (PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC), estireno acrilonitrilo (SAN), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polibutadieno (PBu), tereftalato de polibutileno (PBt), poli(óxido de p-fenileno) (PPO), poli(éter de p-fenileno) (PPE), polisulfona (PSU), poliétersulfona (PES), polietilenimina (PEI), polifenilsulfona (PPSU), acrilonitrilo estireno acrilato (ASA) o cualquier combinación de ellos, con una composición polimérica preferente de la capa B que es una combinación del segundo polímero amorfo con el primer polímero amorfo. Así, la composición polimérica de la capa B es una combinación del primer polímero amorfo seleccionado entre poliestireno de uso general (GPPS), poliestireno de alto impacto (HIPS) y mezclas de los mismos, y siendo el segundo polímero amorfo seleccionado entre acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poli(éter de p-fenileno) (PPE), estireno acrilonitrilo (SAN) y mezclas de los mismos.

- 25 En una realización, la composición polimérica de la capa B es una combinación del segundo polímero amorfo con uno o más polímeros amorfos seleccionados entre poliestireno (PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC), estireno acrilonitrilo (SAN), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polibutadieno (PBu), tereftalato de polibutileno (PBt), poli(óxido de p-fenileno) (PPO), poli(éter de p-fenileno) (PPE), polisulfona (PSU), poliétersulfona (PES), polietilenimina (PEI), polifenilsulfona (PPSU), acrilonitrilo estireno acrilato (ASA) o cualquier combinación de los mismos, en la que uno o más de los polímeros amorfos es diferente del primer polímero amorfo. En tal caso, uno o más polímeros amorfos se seleccionan para ser miscibles con el segundo polímero amorfo, y se añaden en proporciones adecuadas de modo que la combinación de la temperatura de transición vítrea Tv de la combinación es superior a la temperatura de transición vítrea Tg1 del primer polímero amorfo.

- 35 Cualquiera que sea la composición polimérica comprende el primer polímero amorfo u otro, el contenido del segundo polímero amorfo en la composición polimérica de la capa B es de al menos 10 % en peso conforme lo basado en el peso total de la composición polimérica. Con preferencia, el contenido del segundo polímero amorfo en la composición polimérica de la capa B es de al menos 25 % en peso, preferentemente al menos 30 % en peso, más preferentemente al menos 50 % en peso, incluso más preferentemente al menos 60 % en peso, lo más preferentemente al menos 75 % en peso e incluso lo más preferentemente al menos 80 % en peso.

Con preferencia, la composición polimérica de la capa B comprende hasta 100 % en peso del segundo polímero amorfo conforme lo basado en el peso total de la composición polimérica.

- 45 En otra realización, el contenido del polímero amorfo que no sea el segundo polímero amorfo en la composición polimérica de la capa B es a lo sumo de 90 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica, preferentemente a lo sumo 80 % en peso, más preferentemente a lo sumo 75 % en peso, más preferentemente a lo sumo 50 % en peso, más preferentemente a lo sumo 25 % en peso, incluso más preferentemente a lo sumo 10 % en peso.

- 50 La composición polimérica puede comprender además un polímero semicristalino seleccionado independientemente entre el grupo que consiste en polietileno, polipropileno sindiotáctico o isotáctico, ácido poliláctico, poliamida, homopolímero o copolímero etil-acetato de vinilo, poliuretano, copolímero de etileno con olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, copolímero de propileno con etileno u olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, copolímero de impacto de propileno, poliéteretercetona, polioximetileno, poliestireno sindiotáctico (SPS), sulfuro de polifenileno (PPS), polímero cristalino líquido (LCP), homo- y copolímero de buteno, homo- y copolímero de hexeno; preferentemente, el polímero semicristalino se selecciona independientemente entre polietileno, polipropileno sindiotáctico o isotáctico, ácido poliláctico, copolímero de etileno con olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, copolímero de propileno con etileno u olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, copolímero de impacto de propileno.

En una realización, el contenido del polímero semicristalino en la composición polimérica es de al menos 0,01 % en peso conforme lo basado en el peso total del material compuesto, preferentemente al menos 1 % en peso, más preferentemente al menos 5 % en peso, incluso más preferentemente al menos 10 % en peso y lo más

preferentemente al menos 15 % en peso.

En una realización, el contenido del polímero semicristalino en la composición polimérica es a lo sumo 50 % en peso conforme lo basado en el peso total del material compuesto, preferentemente a lo sumo 40 % en peso, más preferentemente a lo sumo 35 % en peso, incluso más preferentemente a lo sumo 30 % en peso y lo más preferentemente a lo sumo 25 % en peso.

#### Presencia de aditivos en las capas

En una realización de la invención, el material compuesto de la capa A y/o la composición polimérica de la capa B comprende uno o más aditivos seleccionados entre el grupo que comprende un antioxidante, un anti-ácido, un absorbente de UV, un agente antiestático, un agente estabilizante ligero, un secuestrante de ácido, un lubricante, un agente de nucleación/clarificante, un colorante o un peróxido. Una visión general de aditivos adecuados se puede encontrar en *Plastics Additives Handbook*, ed. H. Zweifel, 5ª edición, 2001, Hanser Publishers, que se incorpora en la presente por referencia en su totalidad.

La invención también abarca el material compuesto y/o la composición polimérica como se describe en el presente documento en la que el material compuesto comprende de 0 % a 10 % en peso de al menos un aditivo tal como antioxidante, basado en el peso total del material compuesto. En una realización preferida, dicho material compuesto comprende menos del 5 % en peso de aditivos, basado en el peso total del material compuesto, por ejemplo de 0,1 a 3 % en peso de aditivos, basado en el peso total del material compuesto.

En una realización, el material compuesto y/o la composición polimérica comprenden un antioxidante. Los antioxidantes adecuados incluyen, por ejemplo, antioxidantes fenólicos como pentaeritritol tetrakis[3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil)propionato] (en lo sucesivo denominado Irganox 1010), tris(2,4-diterc-butilfenil) fosfito (en lo sucesivo Irgafos 168), 3DL-alfa-tocoferol, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, éster estearílico del ácido dibutilhidroxifenilpropiónico, ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-hidrocinnámico, 2,2'-metilbis(6-terc-butil-4-metilfenol), hexametileno bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato], bencenopropanamida,N,N'-1,6-hexanodiilo bis[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi] (antioxidante 1098), dietil 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil fosfonato, calcio bis[monoetil(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fosfonato], trietilenglicol bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato (antioxidante 245), 6,6'-di-terc-butil-4,4'-butilideni-m-cresol, 3,9-bis(2-(3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil))propionilo-1,1-dimetiletilo)-2,4,8,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benzeno, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, (2,4,6-trioxo-1,3,5-triazina-1,3,5(2H,4H,6H)-tril)-trietileno tris[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato], tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil) isocianurato, etileno bis[3,3-bis(3-terc-butil-4-hidroxifenil)butirato] y 2,6-bis[[3-(1,1-dimetiletil)-2-hidroxi-5-metilfenil] octahidro-4,7-metano-1H-indenil]-4-metilfenol. Los antioxidantes adecuados también incluyen, por ejemplo, los antioxidantes fenólicos con doble funcionalidad como 4,4'-tio-bis(6-terc-butil-m-metilfenol) (antioxidante 300), 2,2'-sulfandilbis(6-terc-butil-4-metilfenol) (antioxidante 2246-S), 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol, tiodietileno bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato], 2,6-di-terc-butil-4-(4,6-bis(octiltio)-1,3,5-triazin-2-ilamino)fenol, N-(4-hidroxifenil)estearamida, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) [[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]metil]butilmalonato, 2,4-di-terc-butilfenil 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato, hexadecil 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzoato, 2-(1,1-dimetiletilo)-6-[[3-[(1,1-dimetiletil)-2-hidroxi-5-metilfenil] metil]-4-metilfenil acrilato, y n.º de Cas 128961-68-2 (Sumilizer GS). Los antioxidantes adecuados también incluyen, por ejemplo, antioxidantes aminos como N-fenil-2-naftilamina, poli(1,2-dihidro-2,2,4-trimetil-quinolina), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-fenil-1-naftilamina, n.º de CAS 68411-46-1 (antioxidante 5057), y 4,4-bis(alfa,alfadimetilbencil)difenilamina (antioxidante KY 405). Preferentemente, el antioxidante se selecciona entre pentaeritritol tetrakis[3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil)propionato] (en el presente documento denominado Irganox 1010), tris(2,4-diterc-butilfenil) fosfito (en el presente documento denominado Irgafos 168), o una mezcla de los mismos.

#### Los artículos

La invención también abarca artículos termoformados seleccionados entre recipientes de embalaje para dispositivos electrónicos, bandejas y cintas transportadoras. Con preferencia, los artículos son producidos por termoformado de una lámina multicapa como se ha definido anteriormente.

La presente invención puede ilustrarse adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, aunque se entenderá que estos ejemplos se incluyen simplemente con fines de ilustración y no pretenden limitar el alcance de la invención a menos que se indique específicamente lo contrario.

#### **Ejemplos**

##### **Procedimientos de prueba**

**El contenido de nanotubos de carbono** en porcentaje en peso en combinaciones (% CNT) puede determinarse mediante análisis termogravimétrico (ATG) según la norma ISO 11358, utilizando un aparato STAR TGA/DSC 1 de Mettler Toledo. Antes de determinar el contenido de nanotubos de carbono en % en peso en las combinaciones (% CNT), el contenido de carbono de los nanotubos de carbono en % en peso (% C-CNT) se determinó como sigue: se

colocaron de 2 a 3 miligramos de nanotubos de carbono en un ATG. El material se calentó a una velocidad de 20 °C/min de 30 °C a 600 °C en nitrógeno (100 ml/min). A 600 °C, el gas se cambió a aire (100 ml/min) y el carbono se oxidó, produciendo el contenido de carbono de los nanotubos de carbono en % en peso (% C-CNT). El valor de % C-CNT fue la media de 3 mediciones. Para el contenido de nanotubos de carbono, el % en peso en combinaciones (% CNT), se colocaron de 10 a 20 miligramos de las muestras en un ATG. El material se calentó a una velocidad de 20 °C/min de 30 °C a 600 °C en nitrógeno (100 ml/min). A 600 °C, el gas se cambió a aire (100 ml/min) y el carbono se oxidó, produciendo con respecto al contenido de carbono de los nanotubos de carbono de la muestra (%C-muestra). El valor del % de C-muestra fue la media de 3 mediciones. El contenido de nanotubos de carbono en % en peso de la muestra (% CNT) se determinó dividiendo el contenido de carbono de los nanotubos de carbono en % en peso de la muestra (%C-muestra) por el contenido de carbono de los nanotubos de carbono en % en peso (% C-CNT) y multiplicando por 100.

$$\% \text{ CNT} = \% \text{ C-muestra} / \% \text{ C-CNT} * 100$$

**La resistividad de la superficie (RS)** de la combinación se midió utilizando un aparato SourceMeter® 2410. Las condiciones que se utilizaron fueron similares a las descritas en los procedimientos de prueba CEI 60167 y NF C26-215. La resistividad de la superficie (RS) se midió en una placa moldeada por compresión de 2 mm de espesor a 200 °C durante 12 minutos. La medición de la resistencia se realizó mediante un sistema de electrodos compuesto por dos líneas de pintura conductiva con tinta plateada y una máscara adhesiva con dos ranuras paralelas de 25 mm de largo, 1 mm de ancho y 2 mm de separación. Las muestras se acondicionaron a 23 °C/50 % de HR durante un mínimo de 4 horas antes de realizar la prueba. La medida de la resistencia en Ohm fue notificada con respecto a un área de medición cuadrada y expresada en ohm/cuadrado usando la siguiente ecuación:  $RS = (R \times L)/d$ , en la que: RS es la resistencia promedio notificada con respecto a un área de medición cuadrada, convencionalmente llamada resistividad de superficie (expresada en ohm/cuadrado), R es el promedio de las mediciones de resistencia (Ohm), L es la longitud de la línea de pintura (cm), d es la distancia entre los electrodos (cm).  $L = 2,5 \text{ cm}$  y  $d = 0,2 \text{ cm}$  y  $RS = R \times 12,5$ . El valor de resistividad de superficie (RR) fue el promedio de 3 mediciones.

**La resistencia/resistividad de superficie (Rs, ps)** medida según la norma ASTM D-257 se realizó utilizando un aparato de SourceMeter® 2410 usando electrodos de pintura de plata (constituidos por dos líneas de pintura conductora usando tinta de plata y una máscara de adhesivo que presenta 2 ranuras paralelas de 25 mm de largo, 1 mm de ancho y 2 mm de separación). Las mediciones se realizaron ya sea en placa moldeada por compresión de 2 mm de espesor (a 200 °C para las muestras a base de poliestireno o 230 °C para las muestras a base de polietileno) durante 12 minutos, en la lámina extruida o en la muestra inyectada. Las medidas de resistencia de la superficie se notificaron en Ohm ( $\Omega$ ) y se convierten en resistividad de superficie en ohmios/cuadrado ( $\Omega/\text{cuadrado}$ ) utilizando la siguiente ecuación:  $ps = (Rs \times L)/d$ , en la que: L es la longitud de la línea de pintura (cm), d es la distancia entre los electrodos (cm).

**El índice de fluidez** se determinó, para poliestireno, bajo una carga de 5 kg a una temperatura de 200 °C según la norma ISO 1133 H,

**El ratio de volumen fundido** se determinó para ABS bajo una carga de 10 kg a una temperatura de 220 °C según la norma ISO 1133.

**El índice de fluidez alto (IFA)** se determinó bajo una carga de 21,6 kg a una temperatura dada (200 °C para poliestireno, etc.) según la norma ISO 1133.

**La temperatura de transición vítrea** se determinó por el procedimiento según la norma ISO 11357-2: 2013.

**La temperatura de deflexión por calor** se determinó (TDC) según las condiciones de la norma ISO 75-2/A: 80 °C, 4H, 1,8 MPA, recocido.

**El valor de pandeo (p)** se determinó en láminas que tienen un espesor de 1 mm y un tamaño de 15 x 20 cm. Cada lámina se calentó en un calentador de cerámica IR entre dos placas de cerámica que estaban dispuestas cada una a 10 cm de la lámina multicapas. Las placas de cerámica se calentaron a una temperatura  $T_a$  de 400 °C. La lámina se introdujo entonces en el calentador de cerámica IR y se calentó durante un periodo de tiempo  $T_c$  que va de 74 a 76 segundos. El procedimiento es seguido por una cámara. Al final de  $T_c$ , se toma una imagen y la lámina se saca del calentador cerámico IR. La temperatura de la superficie  $T_{SF}$  a continuación se mide con un sensor IR. La medición del valor de pandeo se determina sobre la imagen tomada justo antes de haber sacado la lámina del horno, la escala está dada por el espesor e de la estructura de sujeción de la lámina con  $e = 10 \text{ mm}$ .

#### Ejemplos:

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

**Ejemplo 1:** influencia en el pandeo del contenido del segundo polímero amorfo de la composición polimérica de la capa B

#### 55 Materiales usados

La capa A se produjo mediante la combinación y extrusión en una sola etapa:

- HIPS (poliestireno de alto impacto) con un IF de 2,8 g/10 min según la norma ISO 1133H, una temperatura de

transición vítrea  $T_v$  de 101 °C y una temperatura de deflexión por calor de 78,2 °C, disponible comercialmente en Total como HIPS 8260 de calidad comercial.

- Mezcla maestra de poliestireno que contiene 10 % de nanotubos de carbono de Nanocyl.
- SBS (copolímero de estireno butadieno estireno) BASF 3G55de grado comercial.

5 La capa B se produjo mediante la combinación y extrusión en una sola etapa:

- ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) HI10 de styrolution (calidad comercial) que tiene un ratio de volumen fundido de 5,5 cm<sup>3</sup>/10 min según la norma ISO 1133, una temperatura de transición vítrea  $T_v$  de 110 °C, y una temperatura de deflexión por calor de 93,0 °C.
- Opcionalmente HIPS (poliestireno de alto impacto) que tiene un IF de 2,8 g/10 min según la norma ISO 1133H y una temperatura de deflexión por calor de 78,2 °C (HIPS 8260 de calidad comercial de Total).

10

Maquinarias usadas:

- 3 extrusoras de único husillo de Collin unidas entre sí a un estante de casete que proporciona 5 canales de masa fundida empujados a un troquel plano de 250 mm con labios ajustables fabricados por Verbruggen. Esta configuración da capas A-B-B-B-A. Las capas B contienen el mismo material pero proceden de dos tornillos diferentes: externos B es un tornillo de 30 mm de diámetro mientras medio B es un tornillo de 20 mm de diámetro.

15

La capa A es la capa conductora externa producida con la ayuda de un tornillo de 30 mm de diámetro montado con un elemento de mezcla Maddock + un elemento de mezcla de piña en el extremo.

Perteneciendo a ello, hay una pequeña bomba de engranajes (13 mm de diámetro) que crea un aumento de la presurización de la masa fundida (200 bars) para llevar a cabo una combinación correcta; eso significa que los diferentes componentes (sedimentos) son pre-mezclados en una bolsa de plástico y agitados manualmente durante unos minutos (combinación seca de 10 kg por lote).

20

Las tres extrusoras obtienen una tolva gravimétrica de INOEX para controlar cada rendimiento para obtener las capas de espesor deseado.

25

- 3 calandrias verticales de Collin enrollan cromo pulido (160 mm de diámetro x 400 mm) térmicamente ajustable y el espacio entre rodillos es controlado por dispositivos de final de carrera mecánicos.
- Una máquina de termoformado único (marca ALM) capaz de utilizar una lámina de 16 x 16 cm a la vez. Un procesador está unido, capaz de grabar cada milisegundo todos los parámetros del procedimiento, como la temperatura, velocidades, presiones, retrasos, carreras finales, tiempo de ciclo, etc.

30

Para esta prueba, las muestras fueron sólo de recalentamiento sin formar pieza, el objetivo fue medir el pandeo creado durante el tiempo de calentamiento en el horno.

Este horno se compone de calentadores de cerámica colocados a 10 cm de la lámina del lado superior e inferior. Además, hay dos zonas separadas controladas por un termopar que permite cada uno la diferenciación de la zona central de la externa, da un total de 4 zonas separadas para ajustar.

35

- Una cámara térmica capaz de tomar imágenes en colores reales para evaluar el pandeo al final del procedimiento de calentamiento.

Procedimiento y resultados

La distribución del espesor de A/B/A está en el intervalo como 1/8/1 para un espesor total de 1000 µm.

40

Las láminas se realizaron a 18 kg/h y 220 °C temperatura de fusión; las calandrias estaban a 85 °C y funcionando a 1,3 m/min.

La resistividad de superficie se midió en ambas caras de las láminas y siempre estaban a 10<sup>4-5</sup> Ohms.

El valor de pandeo se midió directamente por un dispositivo óptico como se muestra en las figuras 1 y 2, en el que p es el valor de pandeo, las mediciones fueron redondeadas.

Tabla 1:

	CE1	E1	E2	E3	E4
<b>Composición de la capa A</b>					
MB (% en peso)	30	30	30	30	30
SBS (% en peso)	20	20	20	20	20

45



(continuación)

	CE1	E1	E2	E3	E4
<b>Composición de la capa A</b>					
HIPS (% en peso)	50	50	50	50	50
<b>Composición de la capa B</b>					
HIPS (% en peso)	100	75	50	25	0
ABS (% en peso)	0	25	50	75	100
<b>Condiciones del procedimiento</b>					
Tiempo de calentamiento T <sub>c</sub> (segundos)	76	76	74	74	74
Temperatura de la lámina de superficie de lado superior T <sub>SF</sub> (°C)	217	214	212	210	210
<b>Resultados</b>					
Valor de pandeo (mm)	15	8	4	4	2

CE1 es un ejemplo comparativo como capa B que sólo contiene HIPS. En ejemplos de la invención E1 a E3, diversos contenidos de ABS en la capa B se han probado. En E4, la capa B sólo contiene ABS. De los resultados, se puede observar claramente una disminución del pandeo correlacionado con la presencia de ABS en la capa B y el aumento de este contenido.

5

**Ejemplo 2:** influencia en el pandeo de la TDC del segundo polímero amorfo de la composición polimérica de la capa B

Se sometió a ensayo la influencia de la elección del segundo polímero. Una nueva lámina CE2 fue producida con las mismas condiciones que la lámina E1, con excepción de que la TDC de ABS usado en la capa B fue de 80 °C mientras que E1 fue producido con un ABS seleccionado para tener una TDC de 93 °C en la capa B. En ambos casos, la Tg2 del segundo polímero fue mayor que la Tg1 del primer polímero.

10

Los resultados representados en la tabla 2 mostraron una mejora de las propiedades de pandeo correlacionadas con el aumento de la TDC del segundo polímero amorfo.

Tabla 2:

	CE2	E1
<b>Composición de la capa A</b>		
MB (% en peso)	30	30
SBS (% en peso)	20	20
HIPS (% en peso)	50	50
<b>Composición de la capa B</b>		
HIPS (% en peso)	75	75
ABS (% en peso)	25	25
<b>Condiciones del procedimiento</b>		
Tiempo de calentamiento T <sub>c</sub> (segundos)	76	76
Temperatura de la lámina de superficie de lado superior T <sub>SF</sub> (° C)	nd.	214
<b>Resultados</b>		
Valor de pandeo (mm)	13	8
nd. = no determinado		

15

**Ejemplo 3:** influencia en el pandeo del contenido de CNT en el material compuesto de la capa A

Láminas multicapa con 3 capas se formaron según la siguiente composición, y en las mismas condiciones que en el ejemplo 1. La distribución del espesor de A/B/A para el espesor total de 1000 µm se da en la tabla 3.

Las láminas se realizaron a 18 kg/h y 220 °C de temperatura de fusión; las calandrias estaban a 85 °C y funcionando a 1,3 m/min.

20

La capa A se produjo mediante la combinación y extrusión en una sola etapa:

- HIPS (poliestireno de alto impacto) con un IF de 2,8 g/10 min según la norma ISO 1133H, una temperatura de transición vítrea T<sub>v</sub> de 101 °C y una temperatura de deflexión por calor de 78,2 °C, disponible comercialmente en Total como HIPS 8260 de calidad comercial.

- Mezcla maestra de poliestireno que contiene 10 % de nanotubos de carbono de Nanocyl.

Capa B: HIPS (poliestireno de alto impacto) con un IF de 2,8 g/10 min según la norma ISO 1133H y una temperatura de deflexión por calor de 78,2 °C (HIPS 8260 de calidad comercial de Total).

- 5 A partir de los resultados mostrados en la tabla 3, se puede observar que el contenido de CNT en la lámina de multicapa influye en las propiedades de pandeo. Sin embargo, por razones de coste, es preferible mantener el contenido de CNT lo más bajo posible.

Condiciones para la medición del valor de pandeo: Tr = 400 °C, Tc = 76 segundos, T<sub>SF</sub> dirigida = 215 °C

Tabla 3

	Distribución del espesor	% en peso de CNT en la capa A	% en peso de CNT en la lámina	Resistividad de superficie	Valor de pandeo
CE3	1/8/1	3,0	0,6	10 <sup>4</sup> Ohms	12 mm
CE4	1/8/1	4,0	0,8	10 <sup>4</sup> Ohms	8 mm
CE5	0,5/9/0,5	3,0	0,3	10 <sup>5</sup> Ohms	20 mm
CE6	0,5/9/0,5	4,0	0,4	10 <sup>4</sup> Ohms	19 mm

- 10 **Ejemplo 4:** influencia en el pandeo de un copolímero estirénico en la capa A

Láminas multicapa de 3 capas se formaron según la siguiente composición, y en las mismas condiciones que en el ejemplo 1. La distribución del espesor de A/B/A era 1/8/1 para un espesor total de 1000 µm.

Las láminas se realizaron a 18 kg/h y 220 °C de temperatura de fusión; las calandrias estaban a 85 °C y funcionando a 1,3 m/min.

- 15 La capa A se produjo mediante la combinación y extrusión en una sola etapa:

- HIPS (poliestireno de alto impacto) con un IF de 2,8 g/10 min según la norma ISO 1133H, una temperatura de transición vítrea Tv de 101 °C y una temperatura de deflexión por calor de 78,2 °C, disponible comercialmente en total como HIPS 8260 de calidad comercial.
- Mezcla maestra de poliestireno que contiene 10 % de nanotubos de carbono de Nanocyl.
- Opcionalmente SBS (copolímero de estireno butadieno estireno) de BASF 3G55 de calidad comercial.

- 20 La capa B: HIPS (poliestireno de alto impacto) con un IF de 2,8 g/10 min según la norma ISO 1133H y una temperatura de deflexión por calor de 78,2 °C (HIPS 8260 de calidad comercial de Total).

- 25 CE1 y CE3 son las mismas láminas que en los ejemplos 1 y 3 respectivamente. A partir de los resultados mostrados en la tabla 4, se puede observar que el contenido de copolímero estirénico en la capa A influye en las propiedades de pandeo. Sin quedar ligado a teoría alguna, se cree que la presencia de SBS reduce la temperatura de transición vítrea del material compuesto de la capa A. Sin embargo, se ha demostrado durante el experimento que la presencia de copolímero estirénico es beneficioso para las propiedades quebradizas de la lámina, de modo que es preferible tener un copolímero estirénico en la capa A.

Condiciones para la medición del valor de pandeo: Tr = 400 °C, Tc = 76 segundos, T<sub>SF</sub> dirigida = 215 °C.

- 30 Tabla 4

	% en peso de SBS en la capa A	% en peso de CNT en la capa A	% en peso de CNT en la lámina	Resistividad de superficie	Valor de pandeo
CE3	0	3,0	0,6	10 <sup>4</sup> Ohms	12 mm
EC7	10	3,0	0,6	10 <sup>4</sup> Ohms	13 mm
CE1	20	3,0	0,6	10 <sup>4</sup> Ohms	15 mm

## REIVINDICACIONES

1. Una lámina multicapa **caracterizada porque** contiene al menos una capa de cada una de:

- una capa de superficie A que comprende un material compuesto, en la que dicho material compuesto comprende un primer polímero amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea Tg1 y de 0,05 % en peso a 4,0 % en peso de un material conductor conforme lo basado en el peso total del material compuesto;
- una capa de sustrato B que comprende una composición polimérica, en la que dicha composición polimérica comprende al menos 10 % en peso, conforme lo basado en el peso total de la composición polimérica, de un segundo polímero amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea Tg2, siendo la temperatura de transición vítrea Tg2 del segundo polímero amorfo superior a la temperatura de transición vítrea Tg1 del primer polímero amorfo; siendo la temperatura de transición vítrea determinada según la norma ISO 11357-2:2013; y en la que el segundo polímero amorfo tiene una temperatura de deflexión por calor de al menos 85 °C conforme lo determinado según las condiciones de la norma ISO 75-2/A: 80 °C, 4H, 1,8 MPA, recocido;

y además en la que al menos una de las capas externas es la capa de superficie A.

2. La lámina multicapa según la reivindicación 1, **caracterizada porque** comprende dos o más capas B, en la que todas las capas B están fabricadas de la misma composición polimérica y/o la lámina multicapa contiene a lo sumo dos tipos de capas que son la capa A y la capa B.

3. La lámina multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada porque** los polímeros amorfos primero y segundo se seleccionan entre poliestireno (PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC), estireno acrilonitrilo (SAN), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polibutadieno (PBU), tereftalato de polibutileno (PBT), poli(óxido de p-fenileno) (PPO), poli(éter de p-fenileno) (PPE), polisulfona (PSU), poliétersulfona (PES), polietilenimina (PEI), polifenilsulfona (PPSU), acrilonitrilo estireno acrilato (ASA) o cualquier combinación de los mismos.

4. La lámina multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el primer polímero amorfo se selecciona entre poliestireno de uso general (GPPS), poliestireno de alto impacto (HIPS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y mezcla de los mismos, preferentemente el primer polímero amorfo es un poliestireno seleccionado entre poliestireno de uso general (GPPS), poliestireno de alto impacto (HIPS) y mezcla de los mismos.

5. La lámina multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque**:

- el primer polímero amorfo tiene un índice de fluidez que varía de 1 a 10 g/10 min conforme lo determinado según las condiciones de la norma ISO 1133: H bajo una carga de 5 kg a una temperatura de 200 °C; y/o
- el segundo polímero amorfo tiene un ratio de volumen fundido que varía de 1 a 10 cm<sup>3</sup>/10 min conforme lo determinado según la norma ISO 1133 bajo una carga de 10 kg a una temperatura de 220 °C; y/o
- el segundo polímero amorfo tiene una temperatura de deflexión por calor de al menos 88 °C conforme lo determinado según las condiciones de la norma ISO 75-2/A: 80 °C, 4H, 1,8 MPA, recocido, preferentemente de al menos 90 °C, más preferentemente de al menos 92 °C.

6. La lámina multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** el segundo polímero amorfo se selecciona entre acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poli(éter de p-fenileno) (PPE), estireno acrilonitrilo (SAN) y una mezcla de los mismos.

7. La lámina multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** el material compuesto de la capa A comprende además de 0,01 a 50 % en peso, conforme lo basado en el peso total del material compuesto de un copolímero estirénico, preferentemente en la que el copolímero estirénico se selecciona entre el copolímero en bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS) o el copolímero en bloque de estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS).

8. La lámina multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** el material conductor en el material compuesto de la capa A se selecciona entre el grupo que comprende nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, negro de carbón, fibras metálicas, polvos metálicos y combinaciones de los mismos, preferentemente entre el grupo que comprende nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, negro de carbón, y combinaciones de los mismos, más preferentemente el material conductor está constituido por nanotubos de carbono.

9. La lámina multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque**:

- el material conductor está constituido por nanotubos de carbono y el material compuesto de la capa A comprende de 0,5 a 3,0 % en peso de nanotubos de carbono, basado en el peso total del material compuesto conforme lo determinado según la norma ISO 11358; y/o
- el material compuesto de la capa A tiene una resistividad de superficie de a lo sumo 1x10<sup>8</sup> Ohm/cuadrado, preferentemente a lo sumo de 1x10<sup>6</sup> Ohm/cuadrado conforme lo determinado según la norma CEI 60167.

10. La lámina multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** el material conductor está constituido por nanotubos de carbono y la lámina multicapa comprende de 0,05 a 1,6 % en peso de nanotubos de carbono, basado en el peso total de la lámina de multicapa conforme lo determinado según la norma ISO 11358, preferentemente de 0,08 a 0,9 % en peso de nanotubos de carbono.
- 5 11. La lámina multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada porque** la temperatura de deflexión por calor del segundo polímero amorfo es al menos 10 °C más alta que la temperatura de deflexión por calor del primer polímero amorfo, siendo la temperatura de deflexión por calor determinada según las condiciones de la norma ISO 75-2/A: 80 °C, 4H, 1,8 MPA, recocido, preferentemente al menos 12 °C más alta.
- 10 12. La lámina multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada porque** el contenido del segundo polímero amorfo en la composición polimérica de la capa B es:
- al menos 25 % en peso conforme lo basado en el peso total de la composición polimérica, preferentemente al menos 30 % en peso, más preferentemente al menos 50 % en peso y/o
  - hasta 100 % en peso del segundo polímero amorfo conforme lo basado en el peso total de la composición polimérica.
- 15 13. Procedimiento de producción de una lámina multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el procedimiento comprende al menos una de las siguientes:
- una etapa de co-extrusión de al menos una capa A y una capa B; y/o
  - una etapa de combinación y extrusión en una sola etapa del primer polímero amorfo con una mezcla madre que comprende un material conductor y, opcionalmente, con un copolímero estirénico; y/o
  - una etapa de combinación y extrusión en una sola etapa del segundo polímero amorfo, opcionalmente con uno o más polímeros amorfos seleccionados entre poliestireno (PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC), estireno acrilonitrilo (SAN), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polibutadieno (PBu), tereftalato de polibutileno (PBT), poli(óxido de p-fenileno) (PPO), poli(éter de p-fenileno) (PPE), polisulfona (PSU), poliétersulfona (PES), polietilenimina (PEI), polifenilsulfona (PPSU), acrilonitrilo estireno acrilato (ASA) o cualquier combinación de los mismos.
- 20
- 25 14. Un artículo termoformado fabricado a partir de una lámina multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, con preferencia el artículo se selecciona entre recipientes de embalaje para dispositivos electrónicos, bandejas y cintas transportadoras.
- 30 15. El uso en una lámina multicapa de al menos una capa de sustrato B que comprende una composición polimérica que comprende al menos 10 % en peso, conforme lo basado en el peso total de la composición polimérica, de un segundo polímero amorfo que tiene una temperatura de deflexión por calor de al menos 85 °C, conforme lo determinado según las condiciones de la norma ISO 75-2/A: 80 °C, 4H, 1,8 MPA, recocido; y una temperatura de transición vítrea Tg2 superior a la temperatura de transición vítrea Tg1 de un primer polímero amorfo comprendido en un material compuesto que forma una capa de superficie A, en el que el material compuesto comprende un primer polímero amorfo con una temperatura de transición vítrea Tg1 y de 0,05 % en peso a 4,0 % en peso, conforme lo basado en el peso total del material compuesto de un material conductor, en el que la lámina multicapa contiene al menos una capa de cada una de la capa A y la capa B y en el que al menos una de las capas exteriores es la capa de superficie A, siendo la temperatura de transición vítrea determinada según la norma ISO 11357-2:2013.
- 35
- 40

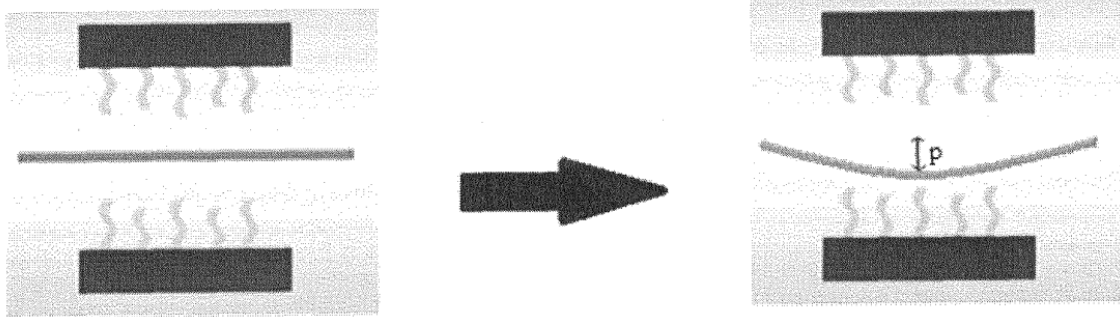


Figura 1

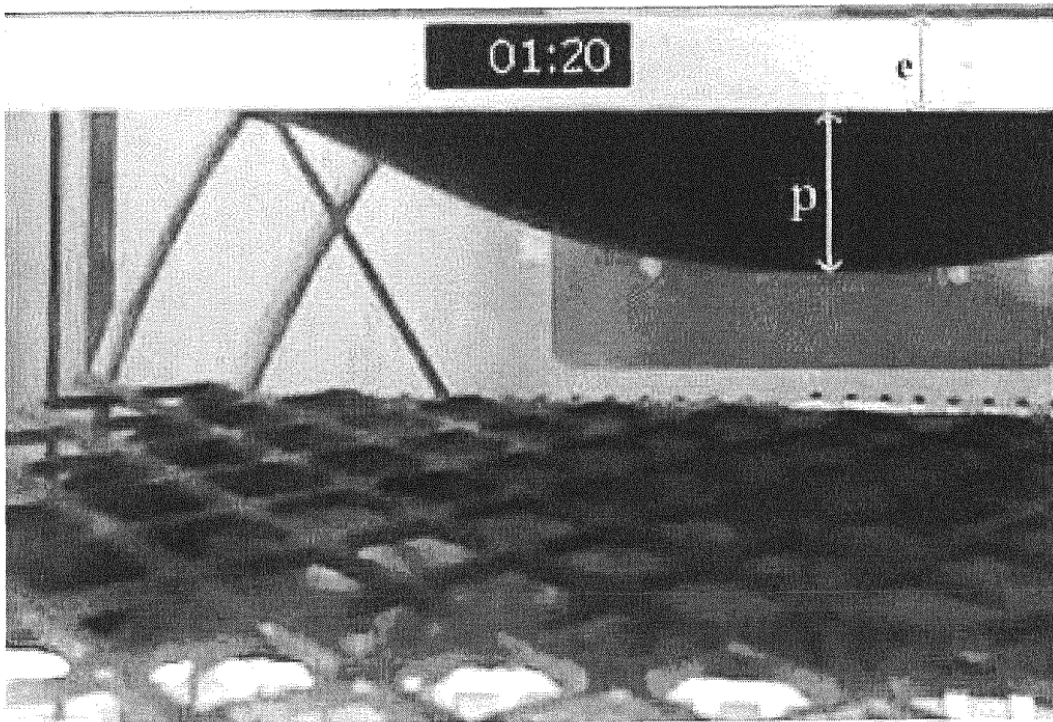


Figura 2