



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 265 603**

51 Int. Cl.:

C08K 5/42 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03809195 .5**

86 Fecha de presentación : **19.12.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1585787**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **19.10.2005**

54 Título: **Composición antiestática.**

30 Prioridad: **24.01.2003 US 442636 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2007

73 Titular/es: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.**
Klybeckstrasse 141
4057 Basel, CH

72 Inventor/es: **Chin, Hui y**
Fagouri, Christopher John

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 265 603 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).

ES 2 265 603 T3

DESCRIPCIÓN

Composición antiestática.

5 El invento se refiere a composiciones poliméricas antiestáticas que comprenden a) un sustrato de polímero elegido del grupo constituido por las poliolefinas, poliésteres, poliamidas y ácidos poliactínicos y b) una combinación de i) por lo menos un aditivo antiestático permanente elegido del grupo constituido por las polieterestaramidas e ii) por lo menos un aditivo antiestático migratorio elegido del grupo constituido por las sales de ácido alquilsulfónico, las alquil dietanolaminas y las alquil dietanolamidas. El invento se refiere también a la mezcla de aditivos antiestática de
10 componentes i) y ii)) se por sí y a un método para la preparación de los sustratos poliméricos antiestáticos mediante la incorporación de los componentes i) y ii).

Los polímeros se someten a una carga electrostática fuerte que cuando se aplica, puede descargarse solo lentamente debido a baja conductividad eléctrica. Es deseable la descarga rápida por ejemplo por motivos de seguridad y
15 estética. Efectos adversos de formación de carga estática incluyen el ensuciamiento de las superficies de polímero, shocks eléctricos a personas que tocan los polímeros, interrupción de producción causada por la adhesión de láminas de película, destrucción de componentes electrónicos, formación de grumos en polvos poliméricos, y chisporroteo después de encendido, lo que puede resultar en serias explosiones.

20 Otros detalles relativos a aditivos antiestáticos y el mecanismo de carga estática puede hallarse, por ejemplo, en el "Plastics Additives Hand book", editores R. Gaechter y H. Mueller, Hanser Publishers, 4ª edición, 1993, páginas 749-773.

La patente estadounidense nº 3.839.245 describe poliamidas antiestáticas, poliésteres y poliolefinas que comprende
25 polieteresteramidas alifáticas.

Las patentes estadounidenses núms. 4.230.838 y 4.332.920 ilustran un método para la preparación de polieteresteramidas alifáticas extruibles y moldeables.

30 La patente estadounidense nº 5.096.995 describe polieteresteramidas con esqueletos aromáticos.

Las patentes estadounidenses núms. 5.604.284, 5.652.326 y 5.886.098, describen composiciones de resinas termoplásticas antiestáticas que comprenden un cierto aditivo de polieteresteramida.

35 La GB 2112795 y GB 2112789 describen el empleo de aditivos de polieteresteramida alifáticos en poliolefinas.

La GB 1518060 ilustra fibras y filamentos de polieteresteramida antiestáticos.

40 La patente estadounidense nº 5.965.206 describe composiciones que comprenden sustratos poliméricos termoplásticos o elastoméricos y una mezcla antiestática en forma de fibras contiguas. Un componente de las fibras antiestáticas puede ser, por ejemplo, polieteresteramidas.

45 La WO 02/055411 ilustra contenedores de masa intermedios flexibles antiestáticos. Los contenedores se preparan con fibras de poliolefina que contienen una polieteresteramida o un copolímero de bloque de poliéster-éter como un aditivo antiestático.

La JP090400855 ilustra combinaciones de agentes antiestáticos en policarbonato.

50 Se ha encontrado que los sustratos de polímeros se vuelven efectivamente antiestáticos con la incorporación de por lo menos un agente antiestático permanente elegido del grupo constituido por las polieteresteramidas, y por lo menos un agente antiestático migratorio elegido del grupo constituido por las sales de ácido alquilsulfónico, las alquildietanolaminas y las alquildietanolamidas.

Se describen composiciones poliméricas antiestáticas que comprenden

55 a) Un sustrato polimérico elegido del grupo constituido por las poliolefinas, poliésteres, poliamidas y ácidos poliactínicos y

b) una combinación de

60 i) por lo menos un aditivo antiestático permanente elegido del grupo constituido por las polieteresteramidas y

ii) por lo menos un aditivo antiestático migratorio del grupo constituido por las sales de ácido alquil-sulfónico, las alquildietanolaminas y las alquildietanolamidas.

65 La presente mezcla de aditivos antiestáticos de los componentes i) y ii) es sinérgica frente a proporcionar actividad antiestática al sustrato polimérico.

Sustratos poliméricos

Las presentes composiciones poliméricas antiestáticas comprenden un sustrato polimérico elegido del grupo constituido por las poliolefinas, poliésteres, poliamidas y ácidos polilácticos. Por ejemplo el componente polimérico de las presentes composiciones consiste esencialmente de por lo menos un polímero elegido el grupo constituido por las poliolefinas, poliésteres, poliamidas y ácidos polilácticos. Por ejemplo, el componente polimérico de las presentes composiciones consiste total mente de por lo menos un polímero elegido del grupo constituido de las poliolefinas, poliésteres, poliamidas y ácidos polilácticos.

10 *Ejemplos de poliolefinas son*

1. Polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, polivinilciclohexano, poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno o norborneno, polietileno (que opcionalmente puede reticularse), por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad y alto peso molecular (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad y ultra-alto peso molecular (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE).

Las poliolefinas, o sea los polímeros de monoolefinas ejemplificados en el párrafo precedente, de preferencia polietileno y polipropileno, pueden prepararse con métodos diferentes y especialmente los siguientes:

- i) polimerización radicalica (normalmente bajo alta presión y a temperatura elevada).
- ii) polimerización catalítica utilizando un catalizador que contiene, normalmente, uno o mas de un metal de los grupos IVb, Vb, VIb o VIII de la Tabla Periódica.

Estos metales tienen usualmente uno o mas de un ligando, típicamente óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquenos y/o arilos que pueden ser π - o o-coordinados. Estos complejos metálicos pueden estar en la forma libre o fijados sobre sustratos, típicamente sobre cloruro de magnesio activado, cloruro de titanio (III), alúmina u óxido de silicio. Estos catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores pueden utilizarse de por sí en la polimerización o pueden utilizarse otros activadores, típicamente metal alquilos, metal hidruros, metalalquil haluros, metal alquil óxidos o metal alquil oxanos, siendo dichos metales elementos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa de la Tabla Periódica. Los activadores pueden modificarse convenientemente con otros grupos de éster, éter, amina o silil éter. Estos sistemas catalíticos se denominan usualmente, Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metalloceno o catalizadores de un solo sitio (SSC).

2. Mezclas de los polímeros citados bajo 1), por ejemplo mezclas de polipropileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo LDPE/HDPE).

3. Copolímeros de monoolefinas y diolefinas entre sí o con otros monómeros vinílicos, por ejemplo copolímeros de etileno/propileno, polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y sus mezclas con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno/but-1-eno, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/but-1-eno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/alquil acrilato, copolímeros de etileno/alquil metacrilato, copolímeros de etileno/vinil acetato y sus copolímeros con monóxido de carbono o copolímeros de ácido etileno/acrílico y sus sales (ionómeros) así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno tal como hexadieno, dicitropentadieno o etilideno-norborneno; y mezclas de estos copolímeros entre sí y con polímeros citados en 1) antes, por ejemplo copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-vinilo (EVA), copolímeros de LDPE/etileno-ácido acrílico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA y copolímeros de polialquilen/monóxido de carbono alternantes o aleatorios y sus mezclas con otros polímeros, por ejemplo poliamidas.

Las poliolefinas del presente invento son, por ejemplo polipropileno homo- y copolímeros y polietileno homo- y copolímeros. Por ejemplo, polipropileno, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polipropileno aleatorio y copolímeros de impacto.

Ejemplos de poliésteres son polímeros derivados de ácidos dicarboxílicos y dioles y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las lactosas correspondientes, por ejemplo polietileno tereftalato, polibutileno tereftalato, poli-1,4-dimetilciclohexano tereftalato, polialquilen naftalato (PAN), por ejemplo polietileno naftalato y polihidroxibenzoato, así como copoliéster de bloque derivados de poliésteres con terminación hidroxilo, y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.

Los poliésteres que pueden utilizarse en las composiciones de este invento incluyen poliésteres lineales, termoplásticos, cristalinos o amorfos producidos con técnicas de polimerización convencionales a partir de uno o mas dioles y uno o mas ácidos dicarboxílicos. Por ejemplo los poliésteres comprenden por lo menos alrededor de 50 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico y por lo menos alrededor de 50 por ciento en moles de etilenglicol y/o residuos de 1,4-ciclohexandimetanol.

ES 2 265 603 T3

Los componentes de diol de los poliésteres descritos pueden seleccionarse a partir de etilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 2,2-dimetil-1,3-propandiol, 1,6-hexandiol, 1,2-ciclohexandiol, 1,4-ciclohexandiol, 1,2-ciclohexandimetanol, 1,3-ciclohexandimetanol, X,8-bis(hidroximetil)-tricyclo [5.2.1.0]-decano en donde X representa 3, 4 o 5; y dioles conteniendo uno o mas átomos de oxígeno en la cadena, por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y similares. En general estos dioles contienen de 2 a 18 por ejemplo 2 a 18 átomos de carbono. Pueden utilizarse dioles cicloalifáticos en su configuración cis o trans o como mezclas de ambas formas.

Los componentes ácidos (ácidos alifáticos, alicíclicos, o aromáticos dicarboxílicos) del poliéster lineal se eligen, por ejemplo, entre ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexandicarboxílico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido 1,12-dodecandioico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico y similares. En la preparación del polímero se utilizan con frecuencia sus derivados de ácido funcionales tal como el dimetil, dietil o dipropil éster del ácido dicarboxílico. Los anhídridos o haluros de ácido de estos ácidos pueden utilizarse también cuando sea práctico.

Los poliésteres lineales pueden prepararse de conformidad con procedimientos bien conocidos en el arte. Por ejemplo una mezcla de uno o mas ácidos dicarboxílicos, por ejemplo ácidos dicarboxílicos aromáticos, o sus derivados formadores de éster, o uno o mas dioles pueden calentarse en presencia de catalizadores de esterificación y/o poliesterificación a temperaturas en la gama de 150° a 300°C y presiones de atmosférica a 0,2 mm de Hg. Normalmente el ácido dicarboxílico o sus derivados se esterifica o transesterifica con el (los) diol(es) a presión atmosférica y a una temperatura en el extremo inferior de la gama especificada. Luego la policondensación se afecta por el aumento de la temperatura y el descenso de la presión mientras que se elimina exceso de diol de la mezcla. La polimerización en estado sólido puede utilizarse para obtener polímero final I.V en una gama usual para films y contenedores moldeados.

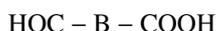
Ejemplos de poliamidas son polímeros y copolímeros derivados de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las lactamas correspondientes, por ejemplo poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6,6, poliamida 6,10, poliamida 6,9, poliamida 6/12, poliamida 4,6, poliamida 12,12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas a partir de m-xilen diamina y ácido atípico; poliamidas preparadas a partir de hexametildiamina y ácido isoftálico y/o tereftálico y con o sin un elastómero como modificador, por ejemplo poli-2,4,4-trimetilhexametilen tereftalamida o poli-m-fenilen isoftalamida; y también copolímeros de bloque de las poliamidas antes citadas con poliolefinas, copolímeros olefínicos, ionómeros o elastómeros químicamente enlazados o injertados; o con poliéteres, por ejemplo con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol; así como poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; y poliamidas condensadas durante la elaboración (sistemas de poliamida RIM).

Las poliamidas incluidas son las preparadas mediante la polimerización de un ácido monoamino-monocarboxílico o una lactama respectiva que tiene por lo menos 2 átomos de carbono entre el amino y el grupo de ácido carboxílico, de proporciones sustancialmente equimolares de una diamina que contiene por lo menos 2 átomos de carbono entre los grupos amino y un ácido dicarboxílico, o de un ácido monoaminocarboxílico o una lactama respectiva como se ha definido antes junto con proporciones sustancialmente equimolares de una diamina y un ácido dicarboxílico. El término proporciones "sustancialmente equimolares" incluye proporciones estrictamente equimolares y sus proximidades que están implicadas en las técnicas convencionales para estabilizar la viscosidad de las poliamidas resultantes. El ácido dicarboxílico puede utilizarse en forma de un derivado funcional respectivo, por ejemplo, un éster o cloruro ácido.

Ejemplos de los ácidos monoamino-monocarboxílicos antes citados o sus lactamas que son útiles en la preparación de poliamidas incluyen aquellos compuestos que contienen de 2 a 16 átomos de carbono entre los grupos amino y de ácido carboxílico, formando dichos átomos de carbono un anillo que contiene el grupo CO-NH- en forma de una lactama. Como ejemplos particulares de ácidos aminocarboxílicos y lactamas pueden citarse ácido épsilon-aminocaproico, butirolactama, pivalolactama, épsilon-caprolactama, caprilactama, enantolactama, undecanolactama, dodecano-lactama y ácidos 3- y 4-aminobenzoicos.

Diaminas apropiadas para uso en la preparación de las poliamidas incluyen alquil, aril y alcaril diaminas de cadena lineal y de cadena ramificada. Diaminas ilustrativas son trimetilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, octametildiamina, hexametildiamina (que con frecuencia se prefiere), trimetilhexametildiamina, m-fenilendiamina y m-xililendiamina.

Los ácidos dicarboxílicos pueden estar representados por la fórmula



B es un grupo alifático o aromático divalente que contiene por lo menos 2 átomos de carbono. Ejemplos de ácidos alifáticos son ácido sebácico, ácido octadecandioico, ácido subérico, ácido glutárico, ácido pimélico y ácido adípico.

Puede utilizarse poliamidas cristalinas y amorfas, siendo con frecuencia preferidas las especies cristalinas por motivo de su resistencia al disolvente. Ejemplos típicos de las poliamidas o nylons, como se denomina a éstos, incluyen, por ejemplo, poliamida-6 (Policarpo-lactama), 6,6(polihexametilen adipamida), 11, 12, 4,6,6,10 y 6,12 así como poliamidas de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y trimetilhexametildiamina; de ácido adípico y m-xililen diaminas;

ES 2 265 603 T3

de ácido adípico, ácido azelaico, y 2,2-bis(p-aminofenil)propano o 2,2-bis-(p-aminociclohexil)-propano y de ácido tereftálico y 4,4'-diaminodiecilo-hexilmetano. Entran también dentro del alcance del presente invento mezclas y/o copolímeros de dos o más de las poliamidas precedentes o sus prepolímeros, respectivamente. Las poliamidas preferidas son poliamida-6, 4,6, 6,6, 6,9, 6,10, 6,12, 11 y 12, más preferentemente poliamida-6,6.

Ácidos polilácticos son polímeros y copolímeros como se describe en las patentes estadounidenses núms. 5.447.962, 5.484.861, 6.114.495 y 6.214.967, cuyas descripciones relevantes se incorporan aquí como referencia.

El ácido poliláctico o un copolímero de ácido láctico y ácido hidroxicarboxílico para uso en el invento se preparan utilizando ácido láctico o lactida, o sea un dímero cíclico de ácido láctico, y ácido hidroxicarboxílico como materiales crudos.

Ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos incluyen ácido glicólico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxivalérico, ácido hidroxipentanoico, ácido hidroxicaproico y ácido hidroxihexanoico. Se utiliza, de preferencia, en especial, ácido glicólico, ácido 3-hidroxiláctico, ácido 4-hidroxiláctico, ácido 3-hidroxivalérico o ácido 6-hidroxicaproico. En ciertos casos pueden utilizarse fácilmente otros monómeros como una mezcla.

El polímero de ácido láctico puede prepararse directamente a partir de ácido láctico mediante policondensación deshidratante o puede prepararse mediante polimerización de apertura de anillo de lactida.

Cuando se permite un polímero de bajo peso molecular, el polímero se obtiene mediante condensación deshidratante de ácido láctico. Cuando se requiere un polímero de alto peso molecular el polímero se obtiene de preferencia mediante polimerización de apertura de anillo de lactida.

Las lactidas que pueden utilizarse para la polimerización de apertura de anillo son L-lactida, D-lactida, meso-lactida y una mezcla de estas lactidas. Se prefiere una mezcla de D- o L-lactida con una lactida que tiene actividad óptica opuesta. Relaciones de mezcla de D- o L-lactida/antípoda óptica se encuentra entre, por ejemplo 95/5 y alrededor de 50/50.

Mediante polimerización de los isómeros ópticos puros o mezclas diferentes pueden obtenerse polímeros que tengan diferentes estructuras esteroquímicas, afectando su resiliencia y cristalinidad y también sus propiedades mecánicas y térmicas.

El grado de polimerización polímero a base de ácido láctico está por ejemplo en la gama de alrededor de 150 y alrededor de 20.000.

La polimerización puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de un disolvente. En vista del problema de recuperación del disolvente se prefiere en la industria la polimerización de masa sin disolvente.

A continuación se ejemplificará un procedimiento para la preparación de polímero a base de ácido láctico mediante polimerización de apertura de anillo de lactida y glicólida.

La polimerización de apertura de anillo se lleva a cabo en presencia de un catalizador. Los catalizadores que pueden utilizarse son generalmente cloruro o carboxilato de zinc o estaño e incluyen, por ejemplo octoato estañoso, tetracloruro de estaño, cloruro de zinc, tetracloruro de titanio, cloruro de hierro, complejo de éter de trifluoruro de boro, cloruro de aluminio, trifluoruro de antimonio, óxido de plomo y otros compuestos que contienen metal polivalente. No se impone restricción particular con los metales polivalentes. Se utilizan de preferencia compuestos de estaño y compuestos de zinc. Sin embargo, en el caso de utilizar la espuma para materiales biocompatibles y productos alimenticios estos metales deben seleccionarse en vista de toxicidad.

La cantidad de catalizador utilizado es, por ejemplo de 0,001 a 0,1% en peso para la lactida o para el peso total de lactida y glicólida.

Para la polimerización pueden utilizarse extendedores de cadena conocidos. Extendedores de cadena preferidos son alcoholes superiores tal como lauril alcohol e hidroxí ácidos tal como ácido láctico y ácido glicólico. El ratio de polimerización aumenta en presencia de un extendedor de cadena y el polímero puede obtenerse dentro de un corto tiempo. El peso molecular del polímero puede controlarse también variando la cantidad del extendedor de cadena. Sin embargo, un exceso de extendedor de cadena tiende a disminuir el peso molecular del polímero formado. De aquí que la cantidad del extendedor de cadena es de preferencia de 0,1% en peso o menos para lactida o para el peso total de lactida y glicólida.

La polimerización o copolimerización puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de un disolvente. La polimerización de masa en un estado fundido de lactida o glicólida se lleva a cabo, de preferencia, con el fin de obtener polímero de alto peso molecular.

En el caso de polimerización de fusión, la temperatura de polimerización puede estar generalmente por encima del punto de fusión (entorno de 90°C) del monómero, lactida o lactida y glicólida. En el caso de polimerización de

ES 2 265 603 T3

solución que utiliza disolventes tal como cloroformo, la polimerización puede llevarse a cabo a temperaturas inferiores al punto de fusión de la láctida o láctida y glicólida. En cualquier caso las temperaturas de polimerización por encima de 250°C son desfavorables debido a que puede desarrollarse la descomposición del polímero formado.

5 En una modalidad específica del invento el sustrato polimérico es polietileno, polipropileno, copolímero de polietileno/polipropileno, polietilentereftalato, polibutilen tereftalato, polietilen naftalato, poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6,6, poliamida 6,10, poliamida 6,9, poliamida 6,12, poliamida 4,6, poliamida 12,12, poliamida 11, poliamida 12 y ácido poliláctico.

10 *Polieteresteramidas*

Las polieteresteramidas del presente invento se conocen en el Arte, y se eligen, por ejemplo, entre las polieteresteramidas alifáticas y aromáticas descritas en las patentes estadounidenses núms. 3.839.245; 4.230.8838; 4.332.920; 5.098.995; 5.604.284; 5.652.326 y 5.886.098, cuyas descripciones se incorporan aquí como referencia.

15 Las polieteresteramidas alifáticas son, por ejemplo, las descritas en las patentes estadounidenses núms. 3.839.245; 4.2340.838 y 4.332.920.

20 Las polieteresteramidas aromáticas son, por ejemplo, las descritas en las patentes estadounidenses núms. 5.096.995; 6.604.284; 5.652.326 y 5.886.098.

25 En un sentido general las polieteresteramidas conocidas en el arte y de este invento comprenden segmentos de poliamida y poliéster enlazados entre sí con grupos éster. Estos se preparan, por ejemplo, a partir de poliaminas, ácidos carboxílicos polibásicos y polioxialquilenglicoles. En el sentido mas simple son un copolímero de una poliamida con grupos extremos carboxílicos (una poliamida dicarboxílica) y un polioxialquilenglicol.

Las polieteresteramidas aromáticas se describen similarmente, y adicionalmente comprenden una porción aromática. Para los fines de este invento amidas polieterester "aromáticas" son aquellas en donde se introduce una porción aromática como parte del segmento de poliéster(poliol), por ejemplo a través de un bisfenol (infra).

30 Se preparan poliamidas con grupos terminales carboxílicos con métodos convencionales, por ejemplo mediante la policondensación de una lactama, policondensación de un amino ácido o la policondensación de un diácido y una diamina. Llevado a cabo en presencia de un exceso de un diácido orgánico, estas policondensaciones producen poliamidas con grupos terminales carboxílicos.

35 Las poliamidas se preparan, por ejemplo, a partir de lactamas o aminoácidos de 4 a 14 átomos de carbono.

40 Ejemplos de lactamas son caprolactama, oenantolactama, dodecalactama, undecanolactama, dodecanolactama, caprilo-lactama y lauro lactama.

Ejemplos de aminoácidos carboxílicos son ácido ω -amino caproico, ácido ω -aminoenántico, ácido ω -aminocaprílico, ácido ω -aminoperalgónico, ácido ω -aminocáprico, ácido 11-amino-undecanoico y ácido 12-aminododecanoico.

45 La poliamida puede ser el producto de la condensación de un ácido dicarboxílico y una diamina tal como poliamida 6,6, 6,9, 6,10, 6,12 y 9,6; los productos de hexametilendiamina con ácido atípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido 1,12-dodecandioico y nonametilendiamina con ácido adípico.

50 Las diaminas apropiadas incluyen etilendiamina, propilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, decametilendiamina, hexadecametilendiamina, 3,4,5-trimetilhexametilendiamina, dimer diamina (diaminas de ácidos diméricos obtenidos mediante polimerización de ácido oléico y ácidos insaturados similares), p-xilidendiamina, p-fenilendiamina, 1-metil-2,4-diaminobenceno, N,N'-dimetilfenilendiamina, 1,4-diaminociclohexano, bis-(p-amino-ciclohexil)metano, N,N'-dimetil-1,4-diaminociclohexano, pipericina, 2,5-dimetilpiperacina, isoforondiamina, N-oleil-1,3-diaminopropano, N-coco-1,3-propilendiamina, metilimino-bis-propilamina y similares.

55 Díácidos apropiados son diácidos carboxílicos, por ejemplo diácidos carboxílicos alifáticos o cicloalifáticos de cadena lineal o ramificada, o diácidos aromáticos que tienen de 4 a 56 átomos de carbono, por ejemplo de 6 a 20 átomos de carbono, por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido glutámico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecandioico, ácido dodecandioico, ácido brasílico, ácido tapsico, ácidos diméricos obtenidos mediante la polimerización de ácidos grasos insaturados, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido dibenzoico, ácido naftalen dicarboxílico, sal de metal alcalino de ácido 3-sulfoisoftálico, ácido 1,4-ciclohexan dicarboxílico, ácido dicitclohexil-4'-dicarboxílico y similares. Los diácidos aromáticos pueden sustituirse con uno o mas sustituyentes tal como halógeno, por ejemplo cloro o bromo, o grupos alquilo o alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, o sulfoxilo.

65 Los segmentos de poliéster se preparan a partir de polioxialquilenglicoles. Los polioxialquilenglicoles son, por ejemplo, polietilenglicol y polipropilenglicol.

ES 2 265 603 T3

Los segmentos de poliéter son lineales o ramificados y son, por ejemplo, polioxietileno, polioxipropileno, polioxi-butileno, polioxietilenpropileno, polioxitetrametileno, polioxidecametileno, sus mezclas, o sus copoliéteres.

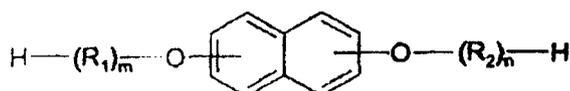
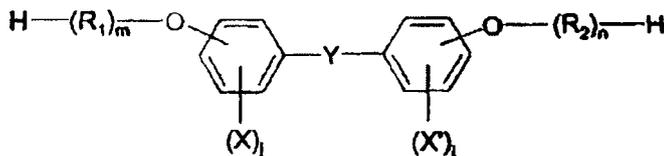
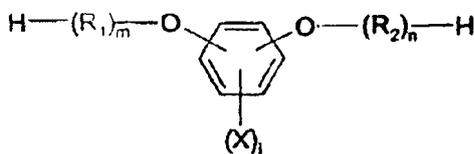
5 El número de peso molecular medio de las secciones de polioxialquienglicol (los segmentos de poliéter) de los copolímeros de polieteresteramida es de alrededor de 200 a alrededor de 6.000, por ejemplo entre alrededor de 400 y alrededor de 3.000. El número de peso molecular medio de las secciones de poliamida dicarboxílica (los segmentos de poliamida) es de alrededor de 200 a alrededor de 15.000, por ejemplo de alrededor de 300 a alrededor de 10.000, o de alrededor de 500 a alrededor de 5.000.

10 Por ejemplo, en el caso de polieteresteramidas alifáticas el grupo carboxílico se deriva de ácidos atípico, sebácico, tereftálico o isoftálico o metal alcalino de ácido 3-sulfoisoftálico y el polioxialquilen glicol es polietilenglicol.

15 Las polieteresteramidas aromáticas de las patentes estadounidenses núms. 45.096.995, 5.604.284, 5.652.326 y 5.886.098 se preparan por ejemplo en forma similar a las polieteresteramidas alifáticas antes descritas.

Las polieteresteramidas aromáticas son similares a las polieteresteramidas alifáticas y adicionalmente comprenden por lo menos un diol aromático.

20 El componente diólico aromático adicional se describe mediante las fórmulas



40 en donde

R_1 y R_2 son, independientemente, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de tetrametileno, óxido de decametileno o son óxido de co-etileno/propileno,

50 Y es un enlace covalente, un grupo alquileno con 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquilideno, un grupo cicloalquilideno, un grupo arilalquilideno, O, SO, SO₂, CO, S, CF₂, C(CF₃)₂ o NH,

X y X' son, independientemente, un alquilo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono, aralquilo con 6 a 10 átomos de carbono, arilo, halógeno, ácido sulfánico o sal de ácido sulfónico,

55 j es 0 a 4 y

m y n son independientemente 1 a 68.

60 Los presentes dioles aromáticos contienen unidades de polioxialquileno.

Las polieteresteramidas pueden prepararse esencialmente a partir de un oligómero poliamídico con terminales de cadena carboxílicos y un presente diol aromático conteniendo unidades de polioxialquileno.

65 Los segmentos de poliéter de las polieteresteramidas pueden comprender uno o mas de los presentes dioles aromáticos conteniendo unidades de polioxialquileno, o alternativamente pueden comprender por lo menos uno de los dioles aromáticos presentes y por lo menos un polioxialquienglicol alifático.

ES 2 265 603 T3

Los dioles aromáticos de las poliesteresteramidas contienen, por ejemplos, compuestos de bisfenol. O sea, se derivan de compuestos de bisfenol. En este caso los dioles aromáticos son bisfenoles polioxilalquilados.

5 Ejemplos de compuestos de bisfenol son dihidroxidifenilo, bisfenol C-alquil sustituido; bisfenol halogenado; alquilen bisfenoles tal como bisfenol F; alquiliden bisfenoles tal como bisfenol A, ciclohexiliden bisfenol y bistrifluorometil mutilen bisfenol; aril alquiliden bisfenol; bisfenol S e hidroxibenzofenona. Ejemplos específicos entre estos compuestos son alquiliden bisfenoles, por ejemplo bisfenol A.

10 Por ejemplo la poliesteresteramida aromática del presente invento puede ser el producto de reacción del aducto de óxido de etileno de bisfenol A con un oligómero con extremos de cadena de carboxilo preparados a partir de épsilon-carolactama y ácido adípico.

15 En la modalidad específica del invento las polieter-esteramidas consisten esencialmente de residuos derivados de (1) un oligómero poliamídico que tiene grupos terminales carboxílicos y con un número de peso molecular medio de alrededor de 200 a alrededor de 15.000 y (2) y compuesto de bisfenol polioxilalquilado que tiene un número de peso molecular medio entre alrededor de 200 y alrededor de 6.000.

20 Por ejemplo el grupo carboxílico se deriva de ácidos adípicos, sebácicos, tereftálico o isoftálico o metal alcalino de ácido 3-sulfoisoftálico y el compuesto de bisfenol polioxilalquilado es un alquiliden bisfenol polioxilalquilado.

Por ejemplo el bisfenol polioxilalquilado es el aducto de óxido de etileno de bisfenol A.

25 Las poliesteresteramidas del componente i) pueden estar presentes a un nivel de alrededor de 0,5% a alrededor de 15% en peso, por ejemplo de alrededor de 1% a alrededor de 10% en peso, por ejemplo de alrededor de 23% a alrededor de 8% en peso, o de alrededor de 4% a alrededor de 6%, basado en el peso del polímero. Por ejemplo, las poliesteresteramidas del componente i) están presentes de alrededor de 0,5% a alrededor del 10%, de alrededor de 0,5% a alrededor de 8%, o de alrededor de 0,5% a alrededor del 6% en peso, basado en el peso del polímero. Por ejemplo, las poliesteresteramidas del componente i) están presentes entre alrededor de 1% a alrededor de 15%, de alrededor de 2% a alrededor de 15%, o de alrededor del 4% a alrededor del 15% en peso, basado en el peso del polímero. Por ejemplo las poliesteresteramidas del componente i) están presentes de alrededor del 4% a alrededor del 8%, basado en el peso del polímero.

Se contempla que puedan utilizarse mezclas de poliesteresteramidas alifáticas y aromáticas.

35 *Aditivos antiestáticos migratorios*

Por ejemplo los aditivos antiestáticos migratorios se eligen del grupo constituido por las sales de ácido alquilsulfónico.

40 Las presentes sales de ácido alquilsulfónico comprenden cadenas de alquilo C₂-C₂₂ lineales o ramificadas, por ejemplo cadenas de alquilo C₁₀-C₁₈ lineales o ramificadas.

45 Cadenas de alquilo son, por ejemplo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, eicosilo, docosilo y tetracosilo y también los isómeros ramificados correspondientes.

El catión de la sal es, por ejemplo, un catión de metal alcalino, catión de metal alcalinotérreo o catión de zinc.

50 Por ejemplo el catión de metal alcalino, catión de metal alcalinotérreo o catión de zinc se eligen del grupo constituido por Li, Na, K, Cs, Ca, Mg, Sr, B a y Zn. Por ejemplo el catión se elige del grupo constituido por Li, Na, K, Ca, Mg y Zn.

La presente sal de ácido alquilsulfónico es, por ejemplo, una mezcla de sales sódicas de ácido alquilsulfónico C₁₀-C₁₈, CAS #68037-49-0.

55 Las presentes alquilo dietanolaminas y alquil dietanolamidas comprenden cadenas de alquilo C₂-C₂₂, por ejemplo cadenas de alquilo C₁₀-C₁₈ lineales o ramificadas. Por ejemplo, las presentes alquil dietanolaminas o alquil dietanolamidas son bis(2-hidroxietyl)amina de sebo hidrogenada, tricedil bis(2-hidroxietyl)amina, pentadecil bis(2-hidroxietyl)amina, lauril bis(2-hidroxietyl)amina, bis(2-hidroxietyl)amina de sebo hidrogenada, tridecil bis(2-hidroxietyl)amida, pentadecil bis(2-hidroxietyl)amida o lauril bis(2-hidroxietyl)amida.

Por ejemplo, la presente alquil dietanolamida es lauril bis(2-hidroxietyl)amida, CAS# 120-40-1 (lauramida dietanolamina).

65 Los presentes antiestáticos migratorios del componente ii) son por ejemplo compuestos simples o son cualquier combinación de compuestos elegidos de las sales de ácido alquilsulfónico, las alquil dietanolaminas y las alquildietanolamidas.

ES 2 265 603 T3

Los presentes aditivos antiestáticos migratorios del componente ii) se utilizan ventajosamente entre alrededor de 0,05% y alrededor de 2% en peso, por ejemplo de alrededor de 0,1% a alrededor de 2% en peso, por ejemplo de alrededor de 0,05% a alrededor de 1% en peso, por ejemplo de alrededor de 0,1% a alrededor de 1% en peso, basado en el peso del polímero.

5

La relación ponderal de los componentes i) a ii) es por ejemplo de alrededor de 1:1 a alrededor de 150:1, por ejemplo de alrededor de 2:1 a alrededor de 100:1, por ejemplo de alrededor de 4:1 a alrededor de 80:1, por ejemplo de alrededor de 10:1 a alrededor de 50:1.

10 Las presentes composiciones poliméricas pueden contener otros aditivos. Estos aditivos adicionales son principalmente del grupo de los estabilizadores térmicos y/o estabilizadores de luz. La estabilización térmica abarca el procesado y empleo (estabilidad de tiempo prolongado). Estos aditivos son conocidos por el experto y la mayoría se encuentran en el comercio.

15 Aditivos adicionales apropiados son, por ejemplo:

1. *Antioxidantes*

1.1. *Monofenoles alquilados*, por ejemplo 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol, 2-ter-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-ter-butil-4-etilfenol, 2,6-di-ter-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-ter-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclo-pentil-4-metilfenol, 2-(alfa-metil-ciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-ter-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)-fenol, 2,4-di-metil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y sus mezclas.

25

1.2. *Alquiltiometilfenoles*, por ejemplo 2,4-dioctil-tiometil-6-ter-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctil-tiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltio-metil-4-nonilfenol.

30

1.3. *Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas*, por ejemplo 2,6-di-ter-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-ter-butil-hidroquinona, 2,5-di-ter-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadec-cicloxi-fenol, 2,6-di-ter-butilhidroquinona, 2,5-di-ter-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-ter-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil estearato, bis-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)adipato.

35

1.4. *Tocoferoles*, por ejemplo alfa-tocoferol, beta-tocoferol, gamma-tocoferol, delta-tocoferol y sus mezclas (Vitamina E).

40

1.5. *Tiodifenil éteres hidroxilados*, por ejemplo 2,2'-tiobis(6-ter-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tio-bis-(6-ter-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis-(6-ter-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis-(3,6-di-sec-amil-fenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)disulfuro.

45

1.6. *Alquilidenbisfenoles*, por ejemplo 2,2'-metilenbis(6-ter-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(6-ter-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(alfa-metilciclohexil)fenol], 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(4,6-di-ter-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(4,6-di-ter-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(6-ter-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenbis[6-(alfa-metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis[6-(alfa,alfa-dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenbis(2,6-di-ter-butilfenol), 4,4'-metilen-bis(6-ter-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil)butano, 2,6-bis(3-ter-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-ter-butilo-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, bis[3,3-bis(3'-ter-butil-4'-hidroxifenil)-butirato] de etilenglicol, bis(3-ter-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)diciclo-pentadieno, bis[2-(3'-tri-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-ter-butil-4-metil-fenil]tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecil-mercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil)pentano.

55

1.7. *Compuestos O-, N- y S-bencilo*, por ejemplo 3,5,3',5'-tetra-ter-butil-4,4'-dihidroxidibencil éter, octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato, tridecil-4-hidroxi-3,5-di-ter-butilbencilmercaptoacetato, tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)amina, bis(4-ter-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditio-tereftalato, bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)sulfuro, iso-octil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-bencilmercaptoacetato.

60

1.8. *Malonatos hidroxibencilados*, por ejemplo dioctadecil-2,2-bis-(3,5-di-ter-butil-2-hidroxibencil)-malonato, dioctadecil-2-(3-ter-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)-malonato, di-dodecilmercaptoetil-2,2-bis-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)malonato, di[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)malonato.

65

1.9. *Compuestos hidroxibencilicos aromáticos*, por ejemplo 2,3,5-tris-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetil-benceno, 1,4-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-te-trametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-fenol.

1.10. *Compuestos triazínicos*, por ejemplo 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-anilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-ter-butil-4-

ES 2 265 603 T3

hidroxibencil)-isocianurato, 1,3,5-tris(4-ter-butil-3-hidroxi-2,6-dimetil-bencil)isocianurato, 2,4,6-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifeniletil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexa-hidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris-(3,5-di-ciclohexil-4-hidroxibencil)isocianurato.

5 1.11. *Bencilfosfonatos*, por ejemplo dimetil-2,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dietil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil-fosfonato, dioctadecil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-5-ter-butil-4-hidroxi-3-metil-bencilfosfonato, la sal cálcica del éster mono-etílico de ácido 3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilfosfónico.

10 1.12. *Acilaminofenoles*, por ejemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxiestearanilida, octil N-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-fenil)carbamato.

15 1.13. *Esteres de ácido beta-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-fenil)propiónico* con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxi-etil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxi-etil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexandiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]octano.

20 1.14. *Esteres de ácido beta-(5-ter-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico* con alcoholes mono- o poli-hídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentil glicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, penta-eritritol, tris(hidroxi-etil)-isocianurato, diamida de ácido N,N'-bis(hidroxi-etil)oxálico, 3-tiaundecanol, 3-tia-pentadecanol, trimetilhexandiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

25 1.15. *Esteres de ácido 3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-fenilacético* con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentil-glicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxi-etil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxi-etil)-oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexandiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octano.

30 1.16. *Esteres de ácido 3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil acético* con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentil glicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, penta-eritritol, tris(hidroxi-etil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxi-etil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetil-hexandiol, trimetilol-propano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]-octano.

35 1.17. *Amidas de ácido beta-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-fenil)propiónico* por ejemplo N,N'-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametildiamida, N,N'-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetildiamida, N,N'-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil]propioniloxi)-etil]oxamida (Naugard[®]XL-1 suministrado por Uniroyal).

40 1.18. *Acido ascórbico* (vitamina C)

45 1.19. *Antioxidantes amínicos*, por ejemplo N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metil-pentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difetil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamina, N-iso-propil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluensulfamoyl)-difetilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, difetilamina, N-alildifetilamina, 4-isopropoxi-difetilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-ter-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difetilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-ter-octildifetilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butirilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoil-aminofenol, 4-octadecanoil-aminofenol, bis(4-metoxi-fenil)amina, 2,6-di-ter-butil-4-dimetil-aminometilfenol, 2,4'-diaminodifetilmetanol, 4,4'-diaminodifetilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifetilmetano, 1,2-bis[(2-metilfenil)-amino]etano, 1,2-bis(fenilamino)propano, (o-tolil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina ter-octilada, una mezcla de ter-butil/teroctildifetilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de nonildifetilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de dodecildifetilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de isopropil/isohehexildifetilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de ter-butildifetilaminas mono- y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de ter-butil/ter-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, una mezcla de ter-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno, N,N-bis-(2,2,-6,6-tetra-metilpiperid-4-il-hexametildiamina, bis(2,2,6,-6-tetra-metilpiperid-4-il)-sebacato, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol.

2. *Absorbedores de UV y estabilizadores de luz*

65 2.1. *2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles*, por ejemplo 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-ter-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-ter-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametil-butil)fenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-ter-butil-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzo-triazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-ter-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octil-loxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-ter-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis-(alfa,alfa-dimetil-bencil)-2'-hidroxifenil)benzo-

ES 2 265 603 T3

triazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarbonil-etil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)-benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxicarboniletil)fenil)-benzotriazol, 2,2'-metilen-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenil]; el producto de trans-esterificación de 2-[3'-ter-butil-5'-(2-metoxi-carbonil-etil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300; [R-CH₂CH₂-COO-CH₂CH₂]₂- en donde R = 3'-ter-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo, 2-[2'-hidroxi-3'-(alfa,alfa-dimetil-bencil)-5'-(1,1,2,2-tetra-metilbutil)-fenil]-benzo-triazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-5'-(alfa,alfa-dimetil-bencil)-fenil]benzotriazol.

10 2.2. *2-hidroxibenzofenonas*, por ejemplo los derivados 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4-benciloxi, 4,2',4'-trihidroxi y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.

15 2.3. *Esteres de ácidos benzoicos sustituidos e insustituidos*, como, por ejemplo, 4-terbutilfenil salicilato, fenil salicilato, octilfenil salicilato, dibenzoilresorcinol, bis(4-ter-butil-benzoil)-resorcinol, benzoilresorcinol, 2,4-di-ter-butilfenil 3,5-di-ter-butil-4-hidroxibenzoato, hexadecil 3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-benzoato, octadecil 3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-benzoato, 2-metil-4,6-di-ter-butilfenil 3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-benzoato.

20 2.4. *Acrilatos*, por ejemplo alfa-ciano-beta,beta-difenil-acrilato de etilo, alfa-ciano-beta,beta-difenilacrilato de isooctilo, alfa-carbometoxicianamato de metilo, alfa-ciano-beta-metil-p-metoxicianamato de metilo, alfa-ciano-beta-metil-p-metoxicianamato de butilo, alfa-carbometoxi-p-metoxicianamato de metilo y N-(beta-carbometoxi-beta-ciano-vinil)-2-metilindolina.

25 2.5. *Compuestos de níquel*, por ejemplo complejos de níquel de 2,2'-tio-bis-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], tal como el complejo 1:1 o 1:2, con o sin ligandos adicionales tal como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexil-dietanolamina, dibutil-ditiocarbamato de níquel, sales de níquel de ésteres monoalquílicos, por ejemplo del éster metílico o etílico, del ácido 4-hidroxi-3,5-di-ter-butilbencilfosfónico, complejos de níquel de cetoximas, tal como de 2-hidroxi-4-metilfenilundecil cetoxima, complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxi-pirazol, con o sin enlaces adicionales.

30 2.6. *Aminas estéricamente impedidas*, por ejemplo bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)succinato, bis(1,2,2,6,6-penta-metil(4-piperidil)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) n-butil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilmalonato, el condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexame-tilendiamina y 4-ter-octilamino-2,6-di-cloro-1,3,5-triacina, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-nitrito-triacetato, tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butante-tricarboxilato, 1,1'-(1,2-etandiil)-bis-(3,3,5,5-tetra-metilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetra-metilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina, bis(1,2,2,6,6-penta-metilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-ter-butilbencil)-malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]-decan-2,4-diona, bis-(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-sebacato, bis(1-octil-oxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)succinato, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexa-metilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-amino-propilamino)etano, el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triacina y 1,2-bis-(3-amino-propil-amino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetra-metil-1,3,8-tri-azaspiro[4.5]decan-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,-6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-penta-metil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un condensado de 1,2-bis(3-amino-propilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. n° [136504-96-6]; N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espiro-[4,5]decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decano y epíclorhidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiloxi-carbonil)-2-(4-metoxifenil)etano, N,N'-bis-formil-N,N'-bis-(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)hexa-metilendiamina, diéster de ácido 4-metoximetilenmalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxi-piperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, producto de reacción de anhídrido-alfa-olefina-copolímero de ácido maleico con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina.

55 2.7. *Oxamidas* por ejemplo 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-ter-butil oxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-ter-butil oxanilida, 2-etoxi-2'-etil oxanilida, N,N'-bis(3-dimetil-aminopropil)oxamida, 2-etoxi-5-ter-butil-2'-etil oxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-ter-butil oxanilida, mezclas de oxanilidas o- y p-metoxi- y también de o- y p-etoxi-di-sustituidas.

60 2.8 *2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triacinas*, por ejemplo 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triacina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis-(4-metilfenil)-1,3,5-triacina, 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidroxi-4-trideciloxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxi-propoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxi-propoxi)-fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxi-propiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triacina, 2-[4-(dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxi-propoxi)-2-hidroxi-fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxi-propoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triacina, 2-(2-hidro-

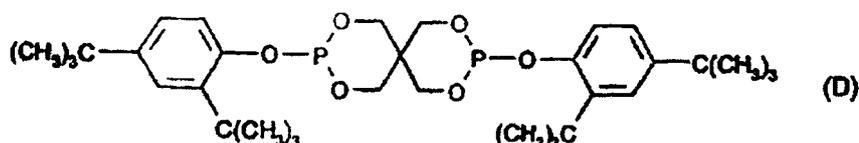
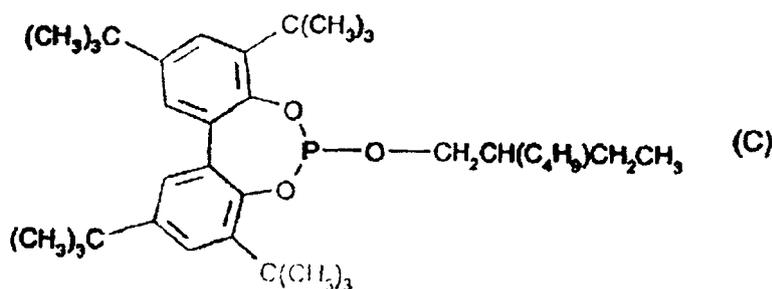
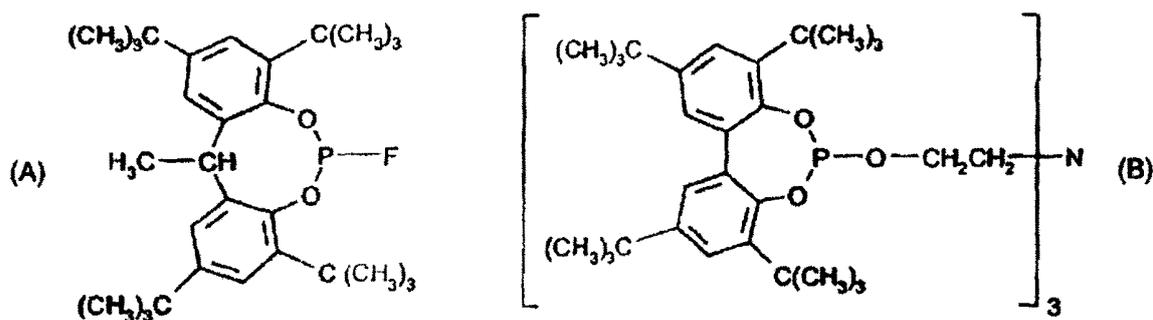
xi-4-meto-xifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triacina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxi-propoxi)fenil]-1,3,5-triacina, 2-(2-hidroxi-fenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triacina, 2-{2-hidroxi-4-[3-(2-etil-hexil-1-oxi)-2-hidroxi-propiloxi]fenil}-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina.

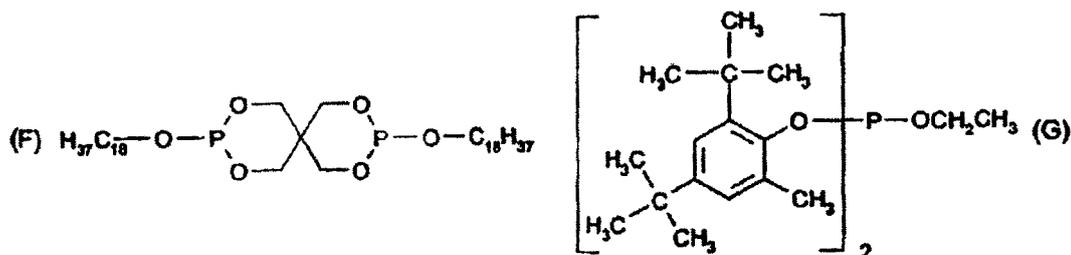
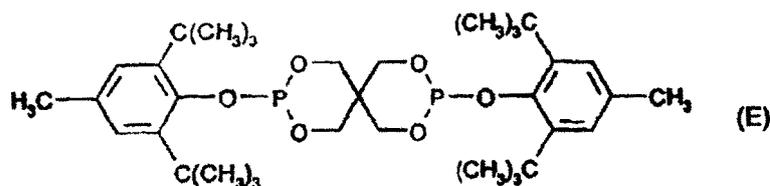
5 3. *Desactivadores metálicos*, por ejemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloil hidracina, N,N'-bis(saliciloil)-hidracina, N,N'-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hidracina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, dihidrazida de ácido bis(benciliden)oxálico, oxanilida, isoftaloil dihidrazida, sebacoil bisfenil-hidrazida, N,N'-diacetiladipoil dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)oxalil dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)-tiopropionoil dihidrazida.

10 4. *Fosfitos y fosfonitos*, por ejemplo trifenil fosfito, difenil alquil fosfitos, fenil dialquil fosfitos, tris(nonil-fenil)fosfito, trilauril fosfito, trioctadecil fosfito, distearil pentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-ter-butil-fenil)fosfito, diisododecil pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-ter-butilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,4-dicumil-fenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,6-di-ter-butil-4-metil-fenil)-pentaeritritol difosfito, diisode-ciloxipentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-ter-butil-6-metilfenil)-pentaeritritol difosfito, bis-(2,4,6-tri-ter-butilfenil)pentaeritritol difosfito, tris-tearilsorbitol trifosfito, tetrakis(2,4-di-ter-butilfenil)-4,4'-difenilen difosfonito, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-ter-butil-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-ter-butil-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, bis(2,4-di-ter-butil-6-metilfenil)metilfosfito, bis(2,4-di-ter-butil-6-metilfenil)-etilfosfito, 2,2',2''-nitrido[tri-etil-tris(3,3',5,5'-tetra-ter-butil-1,1'-difenil-2,2'-diil)-fosfito], 2-etilhexil-(3,3',5,5'-tetra-ter-butil-1,1'-difenil-2,2'-diil)-fosfito, 5-butil-5-etil-2-(2,4,6-tri-ter-butil-fenoxi)-1,3,2-dioxafosfirano.

20 Se prefiere especialmente los fosfitos siguientes:

Tris(2,4-di-ter-butilfenil)fosfito (Irgafos^R 168, Ciba-Geigy), tris(nonilfenil)fosfito,





25 5. *Hidroxilaminas*, por ejemplo, N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dilauril-hidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecil-hidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octa-decilhidroxilamina, N,N-dialquilhidroxilamina derivados de aminas grasas de sebo hidrogenado.

30 6. *Nitronas*, por ejemplo N-bencil-alfa-fenil-nitrona, N-etil-alfa-metil-nitrona, N-octil-alfa-heptil-nitrona, N-lauril-alfa-undecil-nitrona, N-tetradecil-alfa-tridecil-nitrona, N-hexa-decil-alfa-pentadecil-nitrona, N-octadecil-alfa-heptadecil-nitrona, N-hexadecil-alfa-heptadecil-nitrona, N-octadecil-alfa-pentadecil-nitrona, N-heptadecil-alfa-heptadecil-nitrona, N-octadecil-alfa-hexadecil-nitrona, derivado de nitrona de la N,N-dialquilhidroxilamina derivada de aminas grasas de sebo hidrogenado.

35 7. *Tiosinergistas*, por ejemplo dilauril tiodipropionato o distearil tiodipropionato.

40 8. *Captadores de peróxido*, por ejemplo ésteres de ácido beta-tiodipropiónico, por ejemplo los ésteres de laurilo, estearilo, miristilo o tridecilo, mercaptobencimidazol o la sal de zinc de 2-mercaptobencimidazol, dibutilditio-carbamato de zinc, disulfuro de diotadecilo, tetrakis(beta-dodecil-mercaptop)propionato de pentaeritritol.

45 9. *Estabilizadores de poliamida*, por ejemplo sales de cobre en combinación con yoduros y/o compuestos de fósforo y sales de manganeso divalente.

50 10. *Co-estabilizadores básicos*, por ejemplo melamina, polivinilpirrolidona, dicianidamida, trialil cianurato, derivados de urea, derivados de hidracina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metal alcalino y sales de metal alcalino-térreo de ácidos grasos superiores, por ejemplo estearato cálcico, estearato de zinc, behenato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato sódico y palmitato potásico, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de zinc.

55 11. *Agentes nucleantes*, por ejemplo sustancias inorgánicas tal como talco, óxidos metálicos tales como dióxido de titanio u óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos de preferencia de metales alcalinotérreos; compuestos orgánicos tales como ácidos mono- o policarboxílicos y sus sales, por ejemplo ácido 4-ter-butilbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato sódico o benzoato sódico; compuestos poliméricos tales como copolímeros iónicos (ionómeros).

60 12. *Rellenos y agentes de refuerzo*, por ejemplo carbonato cálcico, silicatos, fibras de vidrio, bulbos de vidrio, asbestos, talco, caolin, mica, sulfato de bario, óxidos metálicos e hidróxidos, negro de humo, grafito, harina de madera y polvos o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas.

65 13. *Otros aditivos*, por ejemplo, plastificantes, lubricantes, emulgentes, pigmentos, aditivos reológicos, catalizadores, agentes de control de flujo, abrillantadores ópticos, agentes a prueba de llama, agentes antiestáticos y agentes de soplado.

14. *Benzofuranonas e indolinonas*, por ejemplo las descritas en US-A-432863, US-A-4338244, US-A-5175312, US-A-5216052, US-A-5252643, DE-A-4316611, DE-A-4316622, DE-A-4316876, EP-A-0589839 o EP-A-0591102 o 3-[4-(2-acetoxietoxi)fenil]-5,7-di-ter-butil-benzofuran-2-ona, 5,7-di-ter-butil-3-[4-(2-estearoiloxietoxi)fenil]benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-ter-butil-3-(4-[2-hidroxi-etoxi]fenil)benzofuran-2-ona], 5,7-di-ter-butil-3-(4-etoxi-fenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-ter-butil-benzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)-5,7-

ES 2 265 603 T3

di-ter-butil-benzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-ter-butil-benzofuran-2-ona, 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-ter-butil-benzofuran-2-ona.

Lubricantes apropiados son, por ejemplo:

cera montan, ésteres de ácido graso, ceras PE, ceras amídicas, ésteres pariales de polioli, ceras PE parcialmente saponificadas, las llamadas cloroparafinas de éster complejas, glicerol ésteres, jabones de metal alcalinotérreo o cetonas grasas, tal como se describe en DE 4204887. Lubricantes apropiados se describen también en "Taschenbuch der Kunststoffadditive", editores R. Gächter and H. Müller, Hanser Verlag, 3ª edición, 1990, páginas 443-503. Otras modalidades lubricantes, en particular combinaciones de lubricantes se encuentran en EP 0062813 y EP 0336289.

El presente invento se refiere también a una mezcla aditiva antiestática que comprende

i) por lo menos un aditivo antiestático permanente elegido del grupo constituido por las poliesteresteramidas y

ii) por lo menos un antiestático migratorio elegido del grupo constituido por las sales de ácido alquilsulfónico, las alquil dietanolaminas y las alquil dietanolamidas.

El presente invento se refiere también a un procedimiento para la preparación de polímeros antiestáticamente acabados elegidos del grupo constituido por poliolefinas, poliésteres, poliamidas y ácidos polilácticos,

cuyo procedimiento comprende mezclar una mezcla aditiva que comprende

i) por lo menos un aditivo antiestático permanente elegido del grupo constituido por las poliesteresteramidas y

ii) por lo menos un antiestático migratorio elegido del grupo constituido por las sales de ácido alquilsulfónico, las alquil dietanolaminas y las alquil dietanolamidas,

tal cual o en forma de sus componentes individuales y junto con otros aditivos opcionales con dichos polímeros en calandrias, mezcladoras, amasadoras o extrusoras.

Las composiciones de este invento pueden prepararse con métodos conocidos, por ejemplo mezclando los citados aditivos antiestáticos y los otros aditivos opcionales con el polímero utilizando dispositivos tales como calandrias, mezcladoras, amasadoras, extrusoras y similares. Los aditivos pueden adicionarse de forma individual o en mezcla. También es posible utilizar partidas maestras.

Los polímeros acabados antiestáticamente del invento pueden llevarse a la forma deseada con métodos conocidos. Estos métodos son, por ejemplo, calandrado, extrusión, revestimiento por pulverización, hilado, fusión por compresión, colada rotacional, termoformado o soplado de extrusión. El polímero acabado antiestáticamente puede también elaborarse para formar artículos espumados.

Los artículos de polímero antiestático acabados son, por ejemplo, fibras, películas, artículos moldeados y artículos espumados.

La temperatura del proceso depende del polímero utilizado y usualmente está comprendida entre 100°C y 250°C.

Todavía otro aspecto del invento es el uso de una mezcla de aditivo antiestática como se ha descrito antes para impartir propiedades antiestáticas a un sustrato polimérico elegido del grupo constituido por las poliolefinas, poliésteres, poliamidas y ácidos polilácticos.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento con mayor detalle. A menos que se indique de otro modo las partes y porcentajes son en peso.

Experimental

Se mezcla resina polimérica con aditivos antiestáticos utilizando una mezcladora Turbula durante 15-20 minutos. El tamaño de la formulación total fue de 1000 g. Luego se extruyeron las mezclas con una extrusora de tornillo doble Leistritz de 27 mm. La extrusión se conduce a 218-246°C (425-475°F) para LDPE, 199-210°C (390-410°F) para PP, y 160-189°C (320-375°F) para PLA. La resina obtenida se pelletiza con un cortador. Luego se utiliza extrusora de película soplada MPM para obtener el film de la resina pelletizada de LDPE y PP. La resina PLA se moldea por inyección para formar placas. La fibra de PP se hila a partir de una resina de PP pelletizada utilizando una extrusora de Fibra Hills. La fibra hilada es de alrededor de 15 dpf.

El tiempo de decaimiento estático se mide con ETS (sistemas electro-tech) Static Decay Meter sobre películas de LDPE y PP y placas de PLA. Los resultados se muestran en las tablas que siguen. La medición de 100 seg. es pobre. Una medición de >100 segundos se registra como de 100 seg.

La resistividad superficial se mide en homs/sq. Contra menor es el valor mas conductiva es la muestra.

ES 2 265 603 T3

Aditivos antiestáticos

Migratorio

- 5 Aditivo M1: mezcla de sales de sodio de ácido alquil-sulfónico C₁₀-C₁₈, CAS #68037-49-0
 Aditivo M2: lauril bis(2-hidroxietyl)amida, CAS# 120-40-1

10 *Permanente*

- Aditivo P1: ácido hexandioico, polímero con azaciclo-tridecan-2-ona y α -hidro- ω -hidroxipoli(oxi-1,2-etandiil) CAS # 70290-02-7
 15 Aditivo P2: ácido hexandioico al 47%, polímero con azacicloctridecan-2-ona y α -hidro- ω -hidroxipoli(oxi-1,2-etandiil) CAS # 70290-02-7; azaciclotridecan-2-ona al 50%; homopolímero, CAS # 25038-74-8; y ácido perclórico al 2%, sal sódica, monohidrato CAS # 7791-07-3

20 El nivel de aditivo es en base de por ciento en peso sobre el total de la formulación.

Polipropileno (PP) película

25 Tiempo de decaimiento estático (segundos)

	aditivo antiestático	inicial	1 semana	4 semanas
30	ninguno	100	100	100
	1% M1	100	18.3	0.67
	4% P1	100	100	100
	8% P1	100	100	100
35	4% P2	100	100	100
	8% P2	100	100	100
	1% M1 + 4% P1	1.58	0.13	0.05
	1% M1 + 8% P1	0.11	0.05	0.04
40	1% M1 + 4% P2	1.22	0.10	0.07
	1% M1 + 8% P2	0.03	0.01	0.01

45 *Polipropileno (PP) fibra*

Resistividad superficial (ohms/sq)

	aditivo antiestático	inicial	1 día después primer lavado	1 día después segundo lavado	7 semanas después segundo lavado
50	ninguno	5.8E+09	1.0E+15	8.9E+14	1.0E+15
55	1% M1	5.7E+09	5.5E+14	1.8E+15	4.7E+14
	1% M2	5.4E+09	3.2E+14	1.9E+15	5.9E+14
	5% P2	3.4E+09	4.6E+13	1.7E+14	1.2E+14
	1% M1 + 5% P2	3.0E+09	8.9E+12	2.7E+13	2.3E+12
60	1% M2 + 5% P2	4.4E+09	4.6E+12	5.3E+12	4.1E+12

65

ES 2 265 603 T3

Placas de ácido poliláctico (PLA)

5	aditivo antiestático	Tiempo de decaimiento estático (segundos)				
		1 día	5 días	2 semanas	1 mes	2 meses
10	ninguna	100	100	100	100	100
	1.0% M1	100	0.75	0.74	0.50	0.64
	4% P2	100	100	100	100	100
	1% M1 + 4% P2	3.10	1.32	0.96	0.78	0.82
15						

Película de polietileno de baja densidad (LDPE)

20	aditivo antiestático	Tiempo de decaimiento estático (segundos)				
		7 días	14 días	1 mes	2 meses	4 meses
25	ninguno	100	100	100	100	100
	0.05% M1	100	100	100	100	100
	0.2% M1	100	100	100	100	100
30	4% P2	100	100	100	100	100
	6% P2	100	8.85	5.81	100	2.53
	0.05% M1 + 4% P2	0.79	0.29	0.24	0.88	0.26
	0.2% M1 + 4% P2	0.04	100	0.04	0.08	0.03
35	0.05% M1 + 6% P2	0.31	0.07	0.15	0.04	0.10
	0.2% M1 + 6% P2	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
40						
45						
50						
55						
60						
65						

ES 2 265 603 T3

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero antiestático que comprende
 - 5 a) un sustrato polimérico elegido del grupo constituido por las poliolefinas, poliésteres, poliamidas y ácidos polilácticos y
 - b) una combinación de
 - 10 i) por lo menos un aditivo antiestático permanente elegido del grupo constituido por las poliesteresteramidas y
 - ii) por lo menos un aditivo antiestático migratorio del grupo constituido por las sales de ácido alquil-sulfónico, las alquil dietanoalminas y las alquildietanolamidas.
- 15 2. Una composición, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el sustrato polimérico es polietileno, polipropileno, copolímero de polietileno/polipropileno, polietileno tereftalato, polibutileno tereftalato, polietileno naftalato, poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6,6, poliamida 6,10, poliamida 6,9, poliamida 6,12, poliamida 4,6, poliamida 12,12, poliamida 11, poliamida 12 y ácido poliláctico.
- 20 3. Una composición, de conformidad con la reivindicación 1, en donde las poliesteresteramidas son poliesteresteramidas alifáticas.
4. Una composición, de conformidad con la reivindicación 1, en donde las poliesteresteramidas son poliesteresteramidas aromáticas.
- 25 5. Una composición, de conformidad con la reivindicación 3, en donde la poliesteresteramida está constituida esencialmente por residuos derivados de (1) un oligómero poliamídico que tiene grupos terminales carboxílicos y con un número de peso molecular medio comprendido entre alrededor de 200 y alrededor de 15.000 y (2) un polioxialquilenglicol que tiene un número de peso molecular medio comprendido entre alrededor de 200 y alrededor de 6.000.
- 30 6. Una composición, de conformidad con la reivindicación 5, en donde el grupo carboxílico se deriva de ácidos adípico, sebácico, tereftálico o isoftálico o metal alcalino del ácido 3-sulfoisoftálico y el polioxialquilenglicol es polietilenglicol.
- 35 7. Una composición, de conformidad con la reivindicación 4, en donde la poliesteresteramida está constituida esencialmente por residuos derivados de (1) un oligómero poliamídico que tiene grupos terminales carboxílicos y con un número de peso molecular medio comprendido entre alrededor de 200 y alrededor de 15.000 y (2) un bisfenol polioxialquilado que tiene un número de peso molecular medio comprendido entre alrededor de 200 y alrededor de 6.000.
- 40 8. Una composición, de conformidad con la reivindicación 7, en donde el grupo carboxílico se deriva de ácidos adípico, sebácico, tereftálico o isoftálico o metal alcalino de ácido 3-sulfoisoftálico y en donde el compuesto de bisfenol polioxialquilado es un alquilideno bisfenol polioxialquilado.
- 45 9. Una composición, de conformidad con la reivindicación 8, en donde el bisfenol polioxialquilado es el aducto de óxido de etileno de bisfenol A.
10. Una composición, de conformidad con la reivindicación 1, en donde las poliesteresteramidas del componente i) están presentes entre alrededor del 0,5% y alrededor del 15% en peso, basado en el peso del sustrato polimérico.
- 50 11. Una composición, de conformidad con la reivindicación 1, en donde los aditivos antiestáticos migratorios se eligen del grupo constituido por las sales de ácido alquilsulfónico.
12. Una composición, de conformidad con la reivindicación 11, en donde las sales de ácido alquilsulfónico son sales de ácido alquilsulfónico C₂-C₂₂.
- 55 13. Una composición, de conformidad con la reivindicación 11, en donde las sales de ácido alquilsulfónico comprenden un contraión elegido del grupo constituido por los cationes de metal alcalino, cationes de metal alcalinotérreo y catión de zinc.
- 60 14. Una composición, de conformidad con la reivindicación 1, en donde los aditivos antiestáticos migratorios se eligen del grupo constituido por las alquil dietanolaminas y las alquil dietanolamidas.
15. Una composición, de conformidad con la reivindicación 1, en donde los aditivos migratorios del componente ii) están presentes entre alrededor del 0,05% y alrededor del 2% en peso, basado en el peso del sustrato polimérico.
- 65 16. Una mezcla aditiva antiestática que comprende

ES 2 265 603 T3

i) por lo menos un aditivo antiestático permanente elegido del grupo constituido por las polieteresteramidas y

ii) por lo menos un aditivo antiestático migratorio elegido del grupo constituido por las sales de ácido alquilsulfónico, las alquil dietanolaminas y las alquil dietanolamidas.

5

17. Un procedimiento para la preparación de polímeros acabados antiestáticamente elegidos del grupo constituido por poliolefinas, poliésteres, poliamidas y ácidos polilácticos,

cuyo procedimiento comprende mezclar una mezcla aditiva que comprende

10

i) por lo menos un aditivo antiestático permanente elegido del grupo constituido por las polieteresteramidas y

ii) por lo menos un aditivo antiestático migratorio elegido del grupo constituido por las sales de ácido alquilsulfónico, las alquil dietanolaminas y las alquil dietanolamidas,

15

tal cual o en forma de sus componentes individuales y junto con otros aditivos opcionales con dichos polímeros en calandrias, mezcladoras, amasadoras o extrusoras.

20

18. Uso de una mezcla aditiva antiestática de conformidad con la reivindicación 16 para impartir propiedades antiestáticas a un sustrato polimérico elegido del grupo constituido por las poliolefinas, poliésteres, poliamidas y ácidos polilácticos.

25

30

35

40

45

50

55

60

65