



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	446038	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 25 15 632.5		10 abril 1975		Alemania

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08K		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA EL APRESTO ANTIESTATICO DE MATERIALES SINTETICOS.

71	SOLICITANTE (S)
	Hoechst Aktiengesellschaft

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	D 6230 Frankfurt/Main-80

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Franz-Josef Dany, Dr. Gerhard Mietens y Erich Schallus

73	TITULAR (ES)
	La misma solicitante

74	REPRESENTANTE
	D. Carlos Fernandez Candelas



Los materiales sintéticos que entran en contacto con materiales fácilmente combustibles, en cualquier estado físico o de agregación, deben tener propiedades antiestáticas, con el fin de evitar la aparición de incendios o explosiones debido a descargas con chispas eléctricas. Igualmente, en la minería del carbón, a causa del peligro de atmósferas explosivas, sólo se permite la exclusiva utilización de materiales sintéticos antiestáticos. Además de ello, para la fabricación de recipientes de envasado para líquidos fácilmente combustibles, tales como por ejemplo disolventes orgánicos, se aconseja sólo el empleo de los materiales en los cuales no sea posible una formación de chispas debida a cargas eléctricas. No obstante, también materiales sólidos inflamables de modo extremadamente fácil, tales como fósforo rojo o mezclas pirotécnicas especiales, pueden ser manipulados sólo en embalajes a base de materiales incapaces de cargarse electrostáticamente. Se presenta un comportamiento antiestático de un material si la resistencia superficial, determinada según la norma DIN 53.596, no excede de  $10^9$  ohmios.

Es sabido aprestar antiestáticamente materiales sintéticos, estando basados los procedimientos oportunos en la utilización de determinadas sustancias, que o son incorporadas en el material sintético o son aplicadas sobre la superficie del mismo. En tal caso se forman en el material sintético, en unión con la humedad de la atmósfera circundante, capas capaces de conducir la electricidad, que impiden la formación de descargas eléctricas. Se hace dudosa la posibilidad de realización de tal procedimiento si la atmósfera no posee el necesario grado de humedad.



De la industria de transformación del caucho es sabido, con el fin de mejorar la conductividad eléctrica y las propiedades mecánicas del caucho, incorporar en éste último negros de humo especiales. No obstante, al transferir este modo de procedimiento a materiales sintéticos se comprobó que la mayor parte de los negros de humo usuales en el comercio no son eficaces en materiales sintéticos en el mismo grado que en caucho. Además de ello, mediante la adición de negro de humo en las cantidades usuales en el caso del caucho se perjudican considerablemente las propiedades mecánicas de los materiales sintéticos.

Así, por ejemplo, en el caso del apresto de poli(cloruro de vinilo) con negros de humo conductores usuales en el comercio sólo se logra un efecto antiestático aceptable cuando los negros de humo son incorporados en la mezcla de material sintético en cantidades de por lo menos 20% en peso. No obstante, con estas concentraciones de negro de humo se afectan desfavorablemente tanto las propiedades mecánicas de los materiales sintéticos como también su aptitud para transformación.

Se ha encontrado ahora que en el caso de utilizarse un negro de humo previamente tratado de modo especial para el apresto antiestático de materiales sintéticos, se pueden superar las desventajas de los negros de humo hasta ahora empleados, toda vez que cantidades ya relativamente pequeñas de este negro de humo producen en materiales sintéticos una considerable disminución de la resistencia eléctrica volumétrica o de aislamiento y de la resistencia superficial, sin modificar desventajosamente al mismo tiempo las propiedades mecánicas de los materiales sintéticos.



Por consiguiente, es objeto del invento un procedimiento para el apresto antiestático de materiales sintéticos por mezclado del polvo de material sintético, así como eventualmente de otros materiales aditivos, con un negro de humo conductor, y por transformación de la mezcla en una masa de moldeo, el cual está

5 caracterizado porque el negro de humo conductor posee un índice de adsorción de agua (índice AS) de 15-35, una resistencia eléctrica específica, con una presión de compresión de 100-180 atmósferas absolutas, de  $10^{-1}$  hasta  $10^{-3}$  ohm.cm, una densidad aparente

10 de 100-180 g/l así como una superficie según BET de 100-1.000 m<sup>2</sup>/g; porque para su preparación se había mezclado intensamente una suspensión acuosa de negro de humo con un índice AS mayor de 15, que se había obtenido por conversión térmica de hidrocarburos líquidos a la temperatura ambiente en presencia de oxígeno o de gases

15 que contienen oxígeno y vapor de agua a 1.200 hasta 2.000°C y presiones de 1 a 80 atmósferas absolutas así como por subsiguiente lavado con agua del gas de reacción que contiene negro de humo, con hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos líquidos susceptibles de evaporarse, a temperaturas de 5-120°C y presiones

20 de 1 a 20 atmósferas absolutas en fase líquida, con una actividad de iones hidrógeno de pH 7 - 10 durante 1 a 20 minutos, el negro de humo había sido separado del líquido, había sido liberado de hidrocarburos y de agua por calentamiento, y a continuación había sido atemperado durante 2 a 30 minutos a una temperatura

25 de 200 hasta 2.200°C, y porque el negro de humo es agregado al polvo de material sintético en una cantidad de aproximadamente 4 a 12% en peso.



Según el procedimiento del invento se pueden aprestar antiestáticamente, por ejemplo, polietileno, poli(cloruro de vinilo), polipropileno o poliestireno, siendo preferiblemente de 8 a 12% en peso la cantidad del negro de humo mezclado con el polvo de material sintético. La mezcla, obtenida en tal caso, de polvo de material sintético, negro de humo, así como eventualmente otras sustancias aditivas o auxiliares de transformación, puede ser transformada en una masa de moldeo de manera conocida por extrusión y subsiguiente granulación del producto extruído. Como sustancias aditivas o auxiliares de transformación han de entenderse, por ejemplo, estabilizadores, plastificantes o lubricantes.

En particular, acerca del negro de humo empleado según el procedimiento del invento o acerca de su obtención, hay que hacer observar además lo siguiente:

Como productos de partida para la preparación del negro de humo según el invento pueden utilizarse, por ejemplo, hidrocarburos de alto punto de ebullición, tales como aceite combustible pesado. Estos últimos son quemados de modo conocido a aproximadamente 1.400°C utilizando presión, y a partir de los gases de combustión se separa el negro de humo por lavado con agua. La suspensión acuosa de negro de humo formada en tal caso, que posee un valor de pH de 7 - 10 y por cada litro de suspensión contiene aproximadamente 5 a 40 g de negro de humo, es mezclada intensamente con hidrocarburos susceptibles de evaporarse con un punto de ebullición de preferiblemente 30 a 90°C, tales como por ejemplo bencina, y a continuación el negro de humo es



separado de la fase líquida. Seguidamente, el negro de humo es  
secado a aproximadamente 200°C y luego es atemperado durante 5  
a 15 minutos en presencia de nitrógeno, hidrógeno o monóxido de  
carbono a una temperatura de preferiblemente 1.400 a 1.800°C. El  
5 atemperamiento del negro de humo puede efectuarse también en pre-  
sencia de cloro gaseoso, cloruro de hidrógeno o compuestos que  
desprenden halógeno a las temperaturas antes mencionadas.

Con el fin de incorporar el negro de humo en el mate-  
rial sintético, el material sintético en forma de polvo es mez-  
10 clado homogéneamente en mezcladores junto con las sustancias adi-  
tivas usuales, tales como estabilizadores, plastificantes, agen-  
tes lubricantes y similares. La mezcla preparada de este modo es  
plastificada en extrusores, es extruída en forma de cordones y  
granulada. El granulado obtenido puede ser conducido luego en  
15 esta forma a una transformación ulterior, de modo correspondien-  
te a la finalidad de utilización del material sintético.

El procedimiento según el invento ha de ser designado  
como técnicamente avanzado, en comparación con los modos de pro-  
cedimiento conocidos en el sector, toda vez que el negro de humo  
20 añadido al material sintético produce una disminución hasta ahora  
no lograda de la resistencia superficial y de la resistencia vo-  
lumétrica o de aislamiento del material sintético, sin que al  
mismo tiempo se produzca un considerable empeoramiento de las  
propiedades mecánicas del material sintético. Este ventajoso  
25 efecto técnico resulta del tratamiento previo especial del negro  
de humo empleado, o de la suspensión acuosa del mismo, con hidro-  
carburos alifáticos o cicloalifáticos susceptibles de evaporarse.



El procedimiento según el invento se va a explicar con más detalle con ayuda de los siguientes ejemplos:

5 Como producto de partida para la preparación del negro de humo según el invento sirvió un negro de humo que se había formado en la conversión térmica de aceite combustible pesado con oxígeno y vapor de agua a 1.400°C y 50 atmósferas absolutas de presión y en el subsiguiente lavado con agua de los gases de reacción con contenido de negro de humo, en forma de suspensión acuosa con un contenido de 15 g de negro de humo/litro de sus-  
10 pension.

A partir de 200 litros de la suspensión acuosa de negro de humo con un valor de pH de 9 se separó negro de humo en un recipiente con agitación por adición de 6 kg de bencina (margen de ebullición 30-90°C) a una temperatura de 25°C, una presión de 1,2  
15 atmósferas absolutas y una duración de la agitación de 10 minutos. El material a granel obtenido consistía en 20% en peso de negro de humo, 40% en peso de bencina y 40% en peso de agua. Este último material fue calentado a 200°C con el fin de eliminar bencina y agua, obteniéndose 3 kg de negro de humo seco. El negro  
20 de humo exento de agua y bencina fue dividido en varias muestras y las muestras individuales fueron atemperadas durante 60 minutos en atmósfera de nitrógeno a diversas temperaturas entre 230°C y 1.800°C.

Las muestras de negro de humo de acuerdo con el inven-  
25 to producidas del modo antes descrito, fueron incorporadas en diferentes materiales sintéticos y a continuación se determinaron la capacidad para fluir, la tenacidad al impacto en entalla-



dura, la dureza de presión de bola así como la resistencia volumétrica o de aislamiento y la resistencia superficial de los materiales sintéticos aprestados con negro de humo.

La determinación de la capacidad para fluir (índice de fusión) se efectuó de acuerdo con la norma DIN 53.735 utilizando una temperatura de 190°C con una carga de 5 kg. El resultado se expresa en  $\overline{g}$  de cantidad descargada en 10 minutos.

La determinación de la tenacidad al impacto con entalladura se efectuó según la norma DIN 53.453. La experimentación se llevó a cabo a 23°C después de 3 horas y 24 horas tras la terminación de la producción de placas comprimidas de material sintético. Los resultados se indican en  $\overline{kp.cm/cm^2}$ .

La determinación de la dureza de presión de bola se efectuó según la norma DIN 53.456. Los resultados se indican en  $\overline{kg/cm^2}$ .

La determinación de la resistencia volumétrica o de aislamiento y de la resistencia superficial se efectuó según la norma DIN 53.596. Los resultados se indican en:

- a) Resistencia volumétrica o de aislamiento  $\overline{\text{ohm. cm}}$
- b) Resistencia superficial  $\overline{\text{ohm}}$ .

Ejemplo 1 (según el invento)

En un mezclador intenso se mezclaron los siguientes componentes durante 1 minuto a 1.500 vueltas por minuto:

- 9 kg de polvo de polietileno de baja presión con un índice de fusión de 10,9 g/10 minutos,
- 18 g de estearato de calcio;
- 1,8 g de  $\overline{3}$ -(3,5-di-ter.-butil-4-hidroxifenil)-propionato de octadecilo;



1 kg de negro de humo, atemperado a 230°C.

La mezcla en forma de polvo fue extruída en un extru-  
sor para formar un cordón y a continuación fue granulada. El pro-  
ducto granulado fue comprimido en una prensa automática para for-  
5 mar placas redondas de 4 mm de espesor y 120 mm de diámetro con  
una temperatura de compresión de 200°C y una presión de compresión  
de 2-10 toneladas de presión total. A partir de las placas  
producidas se fabricaron las probetas necesarias para los expe-  
rimentos individuales.

10 Las propiedades mecánicas y eléctricas de las probetas  
producidas a partir de la anterior mezcla pueden verse en la Ta-  
bla II. Los detalles característicos del negro de humo los mues-  
tra la Tabla I.

Ejemplos 2 a 7 (según el invento)

15 Se procedió análogamente al Ejemplo 1, pero se emplea-  
ron negros de humo que habían sido atemperados a 300°C, 400°C,  
600°C, 1.000°C, 1.500°C y 1.800°C. Las propiedades mecánicas y  
eléctricas de las probetas individuales de material sintético  
pueden verse en la Tabla II. Los detalles característicos de los  
20 diferentes negros de humo los muestra la Tabla I.

Ejemplo 8 (Ejemplo comparativo)

Se procedió análogamente al Ejemplo 1, pero se renun-  
ció a la adición de negro de humo. Las propiedades mecánicas y  
eléctricas de la probeta de material sintético exenta de negro  
25 de humo pueden verse en la Tabla II.

Ejemplo 9 (Ejemplo comparativo)

Se procedió análogamente al Ejemplo 1, pero en calidad



de componente de negro de humo se empleó Acetogen<sup>®</sup>-Russ consolidado (antes firma Knapsack Aktiengesellschaft, Knapsack bei Köln, ahora firma Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main).

5 Las propiedades mecánicas y eléctricas de una probeta de material sintético que contiene el negro de humo antes mencionado pueden verse en la Tabla II. El Acetogen-russ está caracterizado por un índice de adsorción de 22 ml/5 g, medido según el método de bola así como una superficie según BET de 70 m<sup>2</sup>/g. La suspensión acuosa del negro de humo Acetogen-russ posee un valor  
10 de pH de 7. El índice de adsorción indica la cantidad en ml de una mezcla de agua y acetona (proporción de mezcla 9:1) que es necesaria para formar una única bola a partir de 5 g de negro de humo en un matraz de fondo redondo.

Ejemplo 10 (Ejemplo comparativo)

15 Se procedió análogamente al Ejemplo 1, pero en calidad de componente de negro de humo se empleó negro de humo de llama Flammruss 101<sup>®</sup> (firma Degussa, Frankfurt/Main). El Flammruss 101 posee una superficie según BET de 21 m<sup>2</sup>/g y una resistencia eléctrica específica a 300 atmósferas absolutas de 0,04 ohm.cm.  
20 La suspensión acuosa del negro de humo posee un valor de pH de 7.

Las propiedades mecánicas y eléctricas de una probeta de material sintético que contiene el negro de humo antes mencionado pueden verse en la Tabla II.

Ejemplo 11 (Ejemplo comparativo)

25 Se procedió análogamente al Ejemplo 1, pero en calidad de componente de negro de humo se empleó negro de humo de horno especial Corax L<sup>®</sup> (firma Degussa, Frankfurt/Main). El Corax L<sup>®</sup>



posee una superficie según BET de  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ . El valor de pH de la suspensión acuosa de Corax L<sup>®</sup> es de 7.

5 Las propiedades mecánicas y eléctricas de una probeta de polietileno que contiene el negro de humo antes mencionado se representan en la Tabla II.

#### Ejemplo 12 (Según el invento)

En un mezclador de funcionamiento rápido se mezclaron los siguientes componentes:

10 880 g de polvo de poli(cloruro de vinilo) con un índice K de 70;

20 g de laurato de bario y cadmio;

100 g de negro de humo, que había sido atemperado a  $400^\circ\text{C}$  de modo correspondiente al Ejemplo 3.

15 La mezcla en forma de polvo obtenida fue homogeneizada y plastificada en un laminador-mezclador a  $160^\circ\text{C}$  y una velocidad de giro de 11 vueltas por minuto durante 5 minutos. La lámina homogeneizada retirada del laminador fue comprimida en una prensa para formar placas con las dimensiones  $150 \times 120 \times 6 \text{ mm}$  a  $175^\circ\text{C}$ , una presión de contacto de 10 minutos y una presión de  
20 compresión de  $150 \text{ kp/cm}^2$ . A partir de las placas producidas de este modo se fabricaron probetas para la medición de la resistencia volumétrica o de aislamiento o de la resistencia superficial. Los resultados de las mediciones de resistencia están contenidos en la Tabla III.

#### 25 Ejemplo 13 (Según el invento)

Se procedió análogamente al Ejemplo 12, pero la mezcla de partida constaba de los siguientes componentes:



616 g de poli(cloruro de vinilo) con un índice K de 70;  
246 g de ftalato de dioctilo;  
20 g de laurato de bario y cadmio;  
100 g de negro de humo, que había sido atemperado a 400°C  
5 de modo correspondiente al Ejemplo 3.

Los resultados de las mediciones de resistencia de las probetas están representados en la Tabla III.

#### Ejemplo 14 (Ejemplo comparativo)

Se procedió análogamente al Ejemplo 12, pero en cali-  
10 dad de componente de negro de humo se empleó Acetogen <sup>(R)</sup>-Russ.  
Los resultados de las mediciones de resistencia de las probetas  
pueden verse en la Tabla III.

#### Ejemplo 15 (Ejemplo comparativo)

Se procedió análogamente al Ejemplo 13, pero en cali-  
15 dad de componente de negro de humo se empleó Acetogen <sup>(R)</sup>-Russ.  
Los resultados de las mediciones de resistencia de las probetas  
pueden verse en la Tabla III.

#### Ejemplo 16 (Según el invento)

Se trabajó análogamente al Ejemplo 1, pero se emplea-  
20 ron polipropileno con un índice de fusión de 1,3 g/10 minutos  
así como negro de humo atemperado a 400°C. Los resultados de las  
mediciones de resistencia de las probetas pueden verse en la Ta-  
bla III.

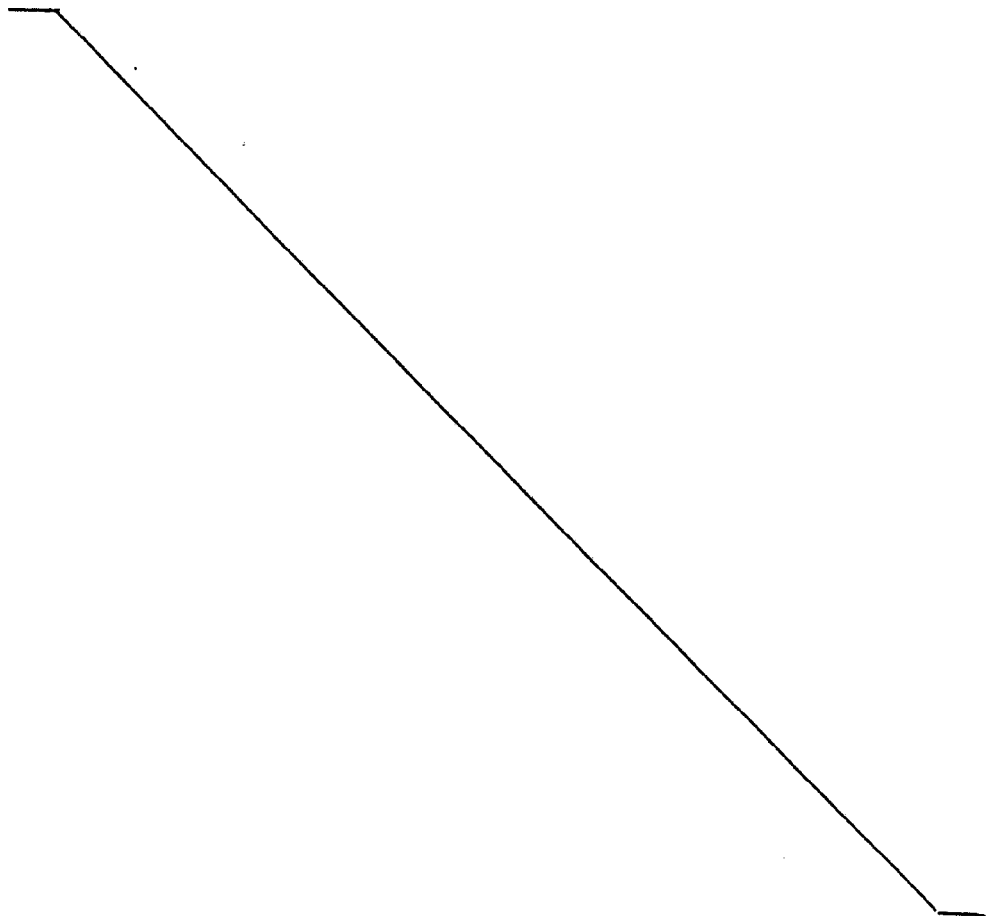
#### Ejemplo 17 (Según el invento)

25 Se procedió análogamente al Ejemplo 1, pero se emplea-  
ron poliestireno con un índice de fusión de 4 g/10 minutos así  
como negro de humo atemperado a 400°C. Los resultados de las



mediciones de resistencia de las probetas pueden verse en la Tabla III.

De la Tabla II se desprende que las probetas de material sintético aprestadas con negro de humo según el invento son muy superiores en lo que se refiere a la resistencia volumétrica o de aislamiento o a la resistencia superficial a las probetas provistas con negros de humo habituales, toda vez que las probetas habituales, con la concentración utilizada de negro de humo, no manifiestan ningún tipo de comportamiento antiestático. Un resultado correspondiente puede obtenerse también de la Tabla III.









T A B L A III

Ejemplo	Resistencia volumétrica o de aislamiento (Ohm.cm)	Resistencia superficial (Ohm)
12	$10^4$	$10^3$
13	$10^3$	$10^3$
14	$10^{12}$	$10^{12}$
15	$10^{11}$	$10^{12}$
16	$10^3$	$10^3$
17	$10^2$	$10^3$



-- N O T A --

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1. Procedimiento para el apresto antiestático de materiales sintéticos por mezclado del polvo de material sintético así como  
5 eventualmente de otras sustancias aditivas con un negro de humo conductor y por transformación de la mezcla en una masa de moldeo, caracterizado porque el negro de humo conductor posee un índice de adsorción de agua (índice AS) de 15-35, una resistencia eléctrica específica, con una presión de compresión de 100-  
10 180 atmósferas absolutas, de  $10^{-1}$  hasta  $10^{-3}$  ohm.cm; una densidad aparente de 100-180 g/l así como una superficie según BET de 100-1.000  $m^2/g$ ; porque para su preparación se había mezclado intensamente una suspensión acuosa de negro de humo con un índice  
15 AS mayor de 15, que se había obtenido por conversión térmica de hidrocarburos líquidos a la temperatura ambiente en presencia de oxígeno o de gases que contienen oxígeno y vapor de agua a 1.200 hasta 2.000°C y presiones de 1 a 80 atmósferas absolutas, así como por subsiguiente lavado con agua del gas de reacción que contiene negro de humo, con hidrocarburos alifáticos o ciclo-  
20 alifáticos líquidos susceptibles de evaporarse, a temperaturas de 5-120°C y presiones de 1 a 20 atmósferas absolutas en fase líquida, con una actividad de iones hidrógeno de pH 7-10 durante 1 a 20 minutos, el negro de humo había sido separado del líquido, había sido liberado de hidrocarburos y de agua por calentamiento,  
25 y a continuación había sido atemperado durante 2' a 30 minutos a una temperatura de 200 a 2.200°C, y porque el negro de humo es



agregado al polvo de material sintético en una cantidad de aproximadamente 4 a 12% en peso.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de polvo de material sintético se emplea polietileno, poli(cloruro de vinilo), polipropileno o poliestireno.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el negro de humo conductor es mezclado con el polvo del material sintético en una cantidad de 8 a 12% en peso.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla a base de polvo de material sintético, negro de humo, así como eventualmente otras sustancias aditivas, es extruída y el producto extruído obtenido es granulado.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en calidad de sustancias aditivas se utilizan estabilizadores, plastificantes o agentes lubricantes.

6. PROCEDIMIENTO PARA EL APRESTO ANTIESTATICO DE MATERIALES SINTETICOS.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 8 - ABR 1976

CARLOS FERNANDEZ CAÑELAS  
\*P.\*

10