



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 N.º de publicación: **ES 2 065 196**

21 Número de solicitud: 9101707

51 Int. Cl.⁶: C09K 3/16

C08F 8/30

C08F 126/12

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **22.07.91**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.95**

Fecha de concesión: **25.08.95**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **01.10.95**

45 Fecha de publicación del folleto de patente:
01.10.95

73 Titular/es: **Universidad del País Vasco
Rectorado - Campus de Leioa
48940 Leioa, Vizcaya, ES**

72 Inventor/es: **Zamora Gabaldón, Fernando y
González Calleja, M. Carmen**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de un agente polimérico antiestático.**

57 Resumen:

Procedimiento para la obtención de un agente polimérico antiestático.

Esta invención describe un procedimiento mediante el cual un polímero con grupos aromáticos en su estructura, tal cual es el poli(N-vinilcarbazol), puede ser transformado mediante reacciones químicas apropiadas (disolución, acidificación, nitración, separación del gel por filtración, lavado con un hidrocarburo alifático del tipo C₆ a C₈ y finalmente secado) para ser capaz de disipar la carga estática que se genere durante la transformación y manipulación de cualquier resina en la que se incorpore.

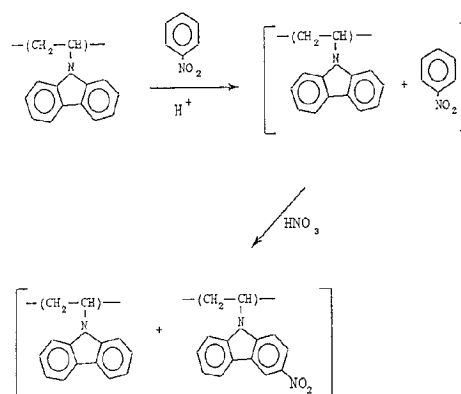


Figura 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Campo de la técnica

Industria del plástico

Estado de la técnica

La generación de carga estática en la industria del plástico es un grave problema ligado a los materiales eléctricamente aislantes que suele resolverse mediante la incorporación de aditivos apropiados según las aplicaciones finales del producto. Un tipo lo constituyen los antiestáticos orgánicos con estructuras parcialmente compatibles con el polímero matriz los cuales migran hacia la superficie en la que son activos. Tras la absorción de una cierta cantidad de humedad del aire que facilita la ionización de sus grupos funcionales. Un segundo grupo lo forman las cargas metálicas, tanto si son reforzantes como si no lo son, las cuales son dispersadas en el seno de la matriz.

No obstante, los compuestos del primer tipo pueden presentar eflorescencia, alterando la estética del producto; los del segundo tipo, sin embargo, suelen alterar las propiedades mecánicas del polímero que los acoge al requerir cantidades excesivas de aditivo.

Breve descripción de la invención

Esta invención describe el procedimiento para obtener un aditivo con propiedades antiestáticas de tipo orgánico, pero con carácter polimérico, previniendo su eliminación por parte de agentes externos al polímero tales como lluvia, efectos de envejecimiento por temperatura ambiental o radiación solar, etc.

La operación comprende las siguientes etapas:

- Disolución del poli(N-vinilcarbazol) en el disolvente en ausencia de humedad.
- Acidificación lenta de la solución y espera hasta la aparición de color verde.
- Calentamiento de la mezcla.
- Adición del agente nitrante.
- Agitación en caliente hasta el cese de la formación de vapores nitrosos.
- Separación del gel por filtración.
- Lavado con un hidrocarburo alifático (C₆ a C₈) y secado.

Descripción detallada de la invención

El polímero base sobre el que se efectúa la modificación a que se refiere esta invención es el poli(N-vinilcarbazol). Dicha modificación consiste en someter el polímero a un proceso de nitración (Figura 1) mediante una mezcla ácida nitrante. Cuando el polímero es disuelto en compuestos nitroaromáticos, la incorporación de un ácido mineral, tal como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido tricloroacético o ácidos de Lewis como cloruro de aluminio o cloruro férrico, da lugar a la formación de un complejo de transferencia de carga (CTC) entre las unidades estructurales del polímero y las moléculas del disolvente. La incorporación a este CTC de distintos agentes nitrantes en un rango

de temperaturas comprendidas entre 70 y 100°C da lugar a la formación de un gel de color verde oscuro como consecuencia de un proceso de reticulación que se desarrolla al interaccionar las unidades nitradas del polímero con las unidades remanentes no nitradas, motivando, paralelamente, la expulsión del disolvente del complejo polímero-disolvente inicialmente generado durante la disolución del polímero en el medio ácido.

Una vez completada la reacción se elimina el disolvente por filtración y se seca el producto el cual resulta insoluble en los disolventes polares y apolares más comunes. El tratamiento posterior con ácido sulfúrico concentrado favorece el que el aditivo extienda su capacidad de absorción a todo el rango visible del espectro electromagnético. El espectro de absorción del referido producto se desarrolló en estado sólido mediante la adecuada utilización de una esfera integradora en un espectrofotómetro UV-visible convencional.

El material obtenido resulta estable térmicamente incluso hasta la temperatura de 300°C en atmósfera de nitrógeno.

Características de estos productos

Estos polímeros de tipo semiconductor no requieren la presencia de humedad ya que el proceso conductor se desarrolla a través de su propia estructura. Dada la rigidez estructural del polímero objeto de esta invención, se consigue que sea estable a temperaturas elevadas de procesado sin migración hacia el exterior a diferencia del comportamiento de los aditivos de bajo peso molecular, con la consiguiente merma de las propiedades físico-mecánicas del material. El grado de protección antiestático puede considerarse, por tanto, permanente ya que su concentración en la matriz es constante en el tiempo. Simultáneamente, el carácter aromático de las unidades que forman el polímero favorecen la formación de complejos de transferencia de carga (CTC) que por absorción de radiación solar activa el proceso conductor y genera en el polímero matriz una acción preventiva de su fotodegradación.

La resistividad eléctrica en volumen se mide, siguiendo las normas ASTM D-257, en una celda de electrodos paralelos de acero inoxidable a 25°C, para lo cual, el producto se pulveriza hasta un tamaño de grano comprendido entre 10 y 50 μm y se mantiene a 100°C durante 24 horas en una estufa a vacío antes de ser comprimido, bajo la acción de una presión de 10 Tm/cm², a vacío y durante 30 minutos, obteniéndose finalmente una pastilla de 20 mm de diámetro exterior y un espesor que varía entre 0,05 y 0,20 mm, dependiendo de la cantidad de producto utilizado en la elaboración de la pastilla. La resistividad resultó ser de 0,25-10⁹ ($\Omega\cdot\text{m}$).

Ejemplo

En este ejemplo de aplicación se describe el desarrollo de una reacción típica de nitración efectuada sobre poli(N-vinilcarbazol) (PNVC). 1 gramo de PNVC se disolvió en 100 ml de nitrobenzeno. A temperatura ambiente, con agitación mecánica externa y en atmósfera de nitrógeno, se incorporan al medio gota a gota, y agitando, 0,5 ml de ácido sulfúrico concentrado previniendo, en todo momento, la concentración local de ácido en

la disolución y la entrada de humedad al sistema de reacción; la disolución se torna verde; un exceso de ácido precipitaría el polímero. A continuación se eleva la temperatura a 100°C y se incorpora la mezcla nitrante formada por 10 ml de ácido sulfúrico-ácido nítrico (1:1) gota a gota. Se dejan transcurrir 2 horas efectuándose la reacción con un desprendimiento inicial de gases nitrosos que desaparecen al finalizar la reacción. El producto adquiere el aspecto de un gel, característico de los sistemas poliméricos reticulados, y de tono

verdoso.

Por filtración a vacío se extrae el gel del medio de reacción y se lava con un hidrocarburo alifático volátil como por ejemplo el heptano. Se seca a vacío hasta peso constante y posteriormente se somete a 100°C durante 2 horas al final de las cuales el producto adquiere una tonalidad negruzca, resaltándose ésta al ser tratado con sulfúrico concentrado y posterior lavado con agua destilada. Se seca nuevamente y se pulveriza hasta el tamaño de partícula deseado.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de un agente polimérico antiestático a partir de un polímero tal como el poli(N-vinilcarbazol, **caracterizado** por comprender las siguientes operaciones: a) Disolución del poli(N-vinilcarbazol) en el disolvente en ausencia de humedad; b) Acidificación lenta de la solución y espera hasta la aparición de color verde; c) Calentamiento de la mezcla; d) Adición del agente nitrante; e) Agitación en caliente hasta el cese de la formación de vapores nitrosos; f) Separación del gel por filtración; g) Lavado con un hidrocarburo alifático (C₆ a C₈) y secado.

2. Procedimiento para la obtención de un agente polimérico antiestático, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el disolvente se

elige de entre el grupo formado por nitrobenzeno, nitrotolueno y dinitrobenzeno.

3. Procedimiento para la obtención de un agente polimérico antiestático, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el agente activante se elige de entre los ácidos sulfúrico fosfórico o tricloroacético y los de Lewis, cloruro de aluminio y cloruro férrico.

4. Procedimiento para la obtención de un agente polimérico antiestático, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el agente nitrante es una mezcla de ácido sulfúrico-ácido nítrico en la proporción 1:1.

5. Procedimiento para la obtención de un agente polimérico antiestático, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la temperatura de reacción está entre 70 y 100°C.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

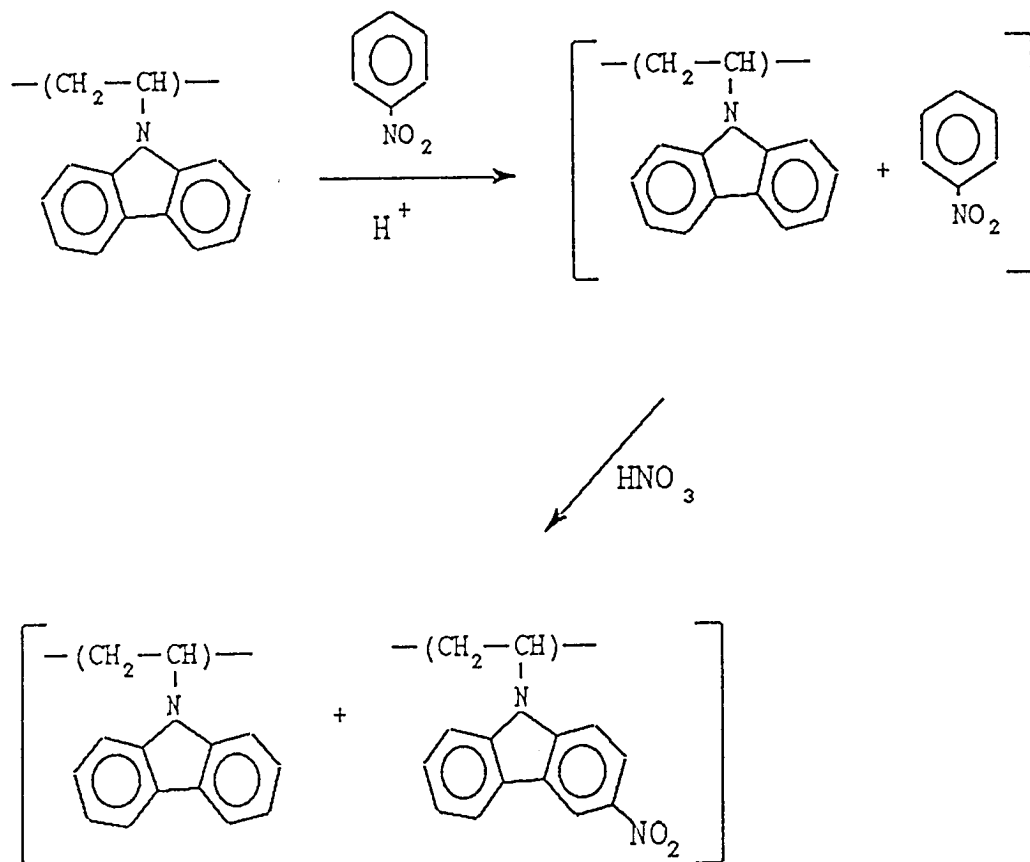


Figura 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ① ES 2 065 196
② N.º solicitud: 9101707
③ Fecha de presentación de la solicitud: 22.07.91
④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁵: C09K 3/16, C08F 8/30, C08F 126/12

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
	NO SE HAN ENCONTRADO DOCUMENTOS RELEVANTES	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

04.01.95

Examinador

C. Cavada Ipiña

Página

1/1