

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 002**

51 Int. Cl.:

**B29B 9/12** (2006.01)  
**C08K 3/00** (2006.01)  
**C08K 5/00** (2006.01)  
**C08J 3/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2008 E 08828049 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2013 EP 2190639**

54 Título: **Procedimiento de extrusión para la preparación de un granulado de plástico con un efecto estáticamente disipativo**

30 Prioridad:

**17.08.2007 DE 102007039380**

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

**15.01.2014**

73 Titular/es:

**GRAFE COLOR BATCH GMBH (100.0%)  
WALDECKER STRASSE 21  
99444 BLANKENHAIN, DE**

72 Inventor/es:

**GRAFE, CLEMENS y  
CARO, JUAN CARLOS**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 438 002 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de extrusión para la preparación de un granulado de plástico con un efecto estáticamente disipativo

5 La invención se refiere a un procedimiento de extrusión para la preparación de un granulado de plástico con un efecto estáticamente disipativo.

10 Las cargas electroestáticas se generan mediante el rozamiento entre dos superficies de material que se encuentran en contacto que presentan básicamente distintos signos de carga, debido a los procesos de transporte de electrones.

Una de estas superficies de material pierde por ejemplo electrones y se carga positivamente, mientras que la otra capta estos electrones y se carga negativamente.

15 La intensidad de esta carga depende de los siguientes factores:

- grado de contacto entre las dos superficies,

20 - propiedades de rozamiento de los materiales,

- humedad del aire y

25 - propiedades eléctricas de los plásticos, tales como por ejemplo la resistencia y la constante dieléctrica (valor pequeño significa que la disposición a la carga es alta).

30 Mediante la presencia de partículas cargadas eléctricamente sobre la superficie de artículos de plástico pueden producirse perturbaciones en el transporte, envasado y almacenamiento, cuando se producen las descargas que siguen a esto en la proximidad de máquinas y aparatos sensibles. Además, en la descarga repentina de partículas eléctricamente cargadas existe el riesgo de la inflamación de mezclas de gases explosivos así como el riesgo de avería de aparatos electrónicos vitales tales como marcapasos, en personas que agarran estas piezas mecánicas.

Finalmente, la atracción incontrolada de partículas suspendidas y polvos influyen en el aspecto, la óptica y la función de piezas de pared gruesa y delgada que se encuentran en contacto constante con flujos de aire.

35 La relación entre la atracción de polvo y la alta formación de algas en piezas de plástico no protegidas se ha demostrado ya. Las algas disminuyen no sólo el aspecto óptico del producto, reducen también la permeabilidad a la luz deseada, tal como en el caso de cubiertas de placas de doble nervio. Las algas contribuyen adicionalmente a reacciones de degradación mecánicas. La consecuencia: se acorta la vida útil del producto usado.

40 En general se determina el efecto antiestático mediante mediciones de la resistencia superficial (según la norma ASTM D257) o de la resistencia de paso (según la norma DIN 53482) por un lado y el tiempo de descarga con el semivalor de la tensión aplicada (según la norma DIN 53486E) por otro lado.

45 Para minimizar los problemas de la carga electrostática en plásticos, han mostrado su eficacia ya algunos agentes. Al estado de la técnica pertenecen tanto sustancias de volumen activo como sustancias tensioactivas con distinto fondo químico y por consiguiente distinto modo de acción.

Estos materiales disponibles pueden subdividirse en:

50 - agentes antiestáticos catiónicos [tensioactivos]: tales como sales de fosonio y amonio cuaternario.

- agentes antiestáticos aniónicos [tensioactivos]: tales como alquilsulfonatos, alquifosfonatos, alquiltiocarbamatos, cloruros, nitratos, hidrofosfatos.

55 - agentes antiestáticos no iónicos [tensioactivos]: tales como alcoholes de cadena larga, aminas de cadena larga y amidas de ácido graso etiloxilados y propiloxilados, ésteres de polietilenglicol o ésteres de alquifenol de ácidos grasos, monoéster, diéster de glicerilo y ésteres de sorbitol de ácidos grasos.

60 - agentes antiestáticos organometálicos [tensioactivos]: tales como titanatos de alquilo y zirconatos de alquilo.

- materiales conductores [de volumen activo]: tales como nanoarcillas orgánicamente modificadas, óxidos metálicos en nanoescala, negro de carbono (hollín conductor), grafito, nanotubos, polvo metálico y fibras de cobre y aluminio, fibras de carbono, vidrio metalizado, polímeros intrínsecamente conductores (por ejemplo poliacetales, polipirroles, politiofenos, polianilinas) y amidas en bloque de poliamida-poliéster.

65

De manera ampliamente extendida, como también la variante más económica y más eficaz, se ofrece el uso de hollín conductor. Se aprovecha de manera dirigida la propiedad de hollín conductor para conducir corriente. Habitualmente se encuentran dispersas las partículas de hollín en granulados basados en poliolefina (PP, LD/HD-PE) en mezclas entre el 5 % y el 25 % en peso, dependiendo de la calidad y el tipo de hollín. Los artículos

- 5 moldeados por inyección y extruidos de todo tipo pueden prepararse a partir de estos compuestos. Pueden obtenerse también calidades de película, sin embargo necesitan un esfuerzo de dispersión alto. La acción conductora puede obtenerse inmediatamente, independientemente de la humedad del aire, no está limitada temporalmente y es adecuada tanto para masas como para aplicaciones de alta tecnología.
- 10 Los hollines conductores presentan en comparación con otras variantes precios de compra más bajos, ofrecen una vida útil muy larga para el equipo conductor y pueden procesarse bien mediante técnicas habituales.

La conductividad depende sin embargo muy intensamente de las concentraciones de hollín en el producto final. Por tanto se observa un comportamiento de percolación. Dependiendo de las proporciones de mezcla y de las

- 15 condiciones de procesamiento se proporciona un intervalo estrecho, donde se eleva o se reduce repentinamente la conductividad con bajas modificaciones de concentración del hollín conductor.

Un gran inconveniente es que estos materiales no pueden teñirse y en la mayoría de los casos se encuentran únicamente en negro. Mediante la alta adición de hollín conductor pueden empeorarse algunas propiedades mecánicas. La conductividad de estos materiales se modifica también con carga mecánica, alargamiento o extensión. Por consiguiente ya no pueden garantizarse determinados valores de conductividad en aplicaciones de

- 20 fibras y películas estiradas durante la duración de la carga.

Los desarrollos más nuevos en el campo de agentes antiestáticos de alto rendimiento y aditivos conductores a base de óxidos metálicos en nanoescala de indio, estaño, antimonio o zirconio así como nanotubos de carbono del tipo unicapa/multicapa (abreviado SWCNT y MWCNT).

- 25

Generalmente, todos estos materiales nuevos deben encontrarse en el producto final a ser posible en concentraciones bajas como nanopartículas, de lo contrario no pueden desarrollar su acción esperada que justificaría también el alto precio de compra. Ha de considerarse también que la polaridad del soporte de plástico desempeña un gran papel. En plásticos polares, tales como PC, PA y PBT son los resultados claramente mejores que en PP no polares. Sin embargo en artículos de PP y HDPE conductores se encuentra la amplia aplicación de masa, lo que explica el éxito comercial ausente hasta la fecha de los nanotubos.

- 30

De manera similar se comporta con materiales intrínsecamente conductores (ICP) tales como polianilinas, politiofenos, etc., que garantizan también una acción conductora permanente. Proporcionan al producto final una tinción profundamente oscura (verde, gris, marrón) que no puede cubrirse por otros colores. Estas partículas de ICP son además también muy sensibles al cizallamiento. Su acción puede anularse, por consiguiente, mediante condiciones de procesamiento mecánicas existentes, ya que experimentan daños mecánicos mediante el cizallamiento en la propia prensa extrusora. ICP, tal como los materiales de hollín, general propiedades conductoras permanentes. El precio de compra se encuentra sin embargo por encima del de los hollines conductores disponibles comercialmente.

- 35
- 40

De todo los productos conductores [de volumen activo] disponibles comercialmente, aquellos sistemas poliméricos a base de amidas en bloque de poliamida-poliéter (copolímeros de caprolactama de ácido adípico-poliérglicol) representan actualmente la mejor solución técnica. Un efecto estáticamente disipativo (conductor) (en  $10^7 \Omega$ ) puede generarse tanto en la superficie como en el volumen de la parte de plástico de pared gruesa, independientemente de la humedad de aire circundante. Estos artículos de plástico pueden teñirse también sin la pérdida de la conductividad. Sin embargo salen a la luz algunos inconvenientes que hacen necesaria la búsqueda de otros productos alternativos. Las aplicaciones en PP y PC/ABS se conocen, con otros plásticos (PA, EVA) se vuelven problemáticos.

- 45
- 50

Los costes de material por kg de componente modificado se elevan, de manera condicionada por las altas adiciones de aproximadamente el 10 % al 15 % en peso, para poder generar el efecto antiestático deseado. Estas altas modificaciones son en ocasiones el origen del empeoramiento de algunas propiedades mecánicas en los productos finales.

- 55

El refuerzo de artículos de pared delgada con estos copolímeros de PA-poliéter no se realiza debido a la calidad insuficiente que se produce de esto. Las aplicaciones de fibra tampoco se tienen en cuenta debido a la falta de resistencias mecánicas y las altas concentraciones de adición.

- 60

A continuación se mencionan aquellas sustancias orgánicas (agentes antiestáticos internos) que pueden ejercer la acción tensioactiva ("tensioactivos"):

- 65 Derivados de grasa que contienen N, tales como aminas primarias, secundarias, terciarias, alquildiaminas, compuestos de amonio cuaternario, compuestos de amonio cuaternario etoxilados, alquilaminas etoxiladas,

alquildiaminas etoxiladas, acetatos de alquilamino, diacetatos de diamino, óxidos de alquilamino, amidas alifáticas, alquilamidas etoxiladas, moléculas orgánicas con heteroátomos tales como sulfonatos de alquilo así como poliésteres de ácido graso (por ejemplo monoestearato de glicerina) y tensioactivos generalmente aniónicos y no iónicos.

5 La acción de estos agentes antiestáticos internos se basa en la migración de las sustancias activas desde la matriz polimérica debido a la distinta polaridad entre el polímero (baja) y el agente antiestático (alta).

10 Estos tensioactivos se caracterizan habitualmente por un grupo alquilo hidrófobo de cadena larga y un componentes hidrófilo, constituido por un heteroátomo.

Independientemente de las condiciones ambiente, estos componentes hidrófilos e hidrófobos se orientan de manera distinta.

15 Los grupos químicos hidrófilos polares de los agentes antiestáticos se orientan con el tiempo y dependiendo de la humedad del aire circundante hacia fuera en la superficie límite de plástico/aire ambiente, mientras que los grupos no polares, lipófilos, que por regla general contienen hidrocarburos de cadena larga se posicionan hacia el interior del plástico.

20 En la superficie límite de polímero/aire sobresalen los grupos hidrófilos de la superficie y atraen la humedad del entorno, mientras que la cadena de alquilo hidrófoba se muestra hacia el interior. Mediante la atracción de humedad a la superficie pueden transportarse fácilmente electrones mediante los iones disociados existentes, es decir se vuelve más pequeña la resistencia eléctrica.

25 En la patente US 4.746.697 A se da a conocer una mezcla de plástico, nitrato de litio y un agente antiestático. Se recomienda para el fin de mejor dispersión usar nitrato de litio en lugar de cloruro de litio. Adicionalmente se muestra que la sal (nitrato de litio o cloruro de litio) debe dispersarse previamente. Se cruza una disolución de la sal en agua, antes de que entre en contacto con el agente antiestático en el estado fundido, directamente antes de la adición en la prensa extrusora. Debido a ello debe mejorarse la dispersión de la sal durante la extrusión y en el producto final  
30 (película).

En la patente GB 1 118 324 A se da a conocer una mezcla antiestática de dialquilamidas de ácido graso con sales inorgánicas. Como procedimiento especialmente bueno para mejorar la dispersión de la sal con la sustancia orgánicas de acción antiestática se propone llevar a contacto el material de soporte (plástico) con una disolución  
35 previamente preparada de los materiales activos (sal y sustancia antiestática) en un disolvente no dado a conocer en más detalle. En el siguiente procedimiento de extrusión debería separarse el disolvente usado, debiendo ser mejor la dispersión.

40 La invención ofrece la posibilidad para la preparación de un granulado de plástico, de manera que puede fabricarse un producto termoplástico que presenta una resistencia superficial específica máxima de  $10^8 \Omega$ , sin el uso de fibras metálicas, óxidos metálicos, grafito, hollín conductor, polímeros intrínsecamente conductores, nanotubos de carbono del tipo unicapa/multicapa, nanoarcillas orgánicamente modificadas o amidas en bloque de poliamida-poliéster (de manera más exacta: aquéllas a base de copolímeros de caprolactama de ácido adípico-poliéterglicol y sustancias relacionadas), caracterizándose el granulado de plástico por una mejor dispersión de las sustancias activas  
45 contenidas en el mismo.

De acuerdo con la invención se consigue el objetivo con un procedimiento de extrusión para la preparación de un granulado de plástico debido a que se muele en primer lugar en una etapa previa una mezcla de cloruro de litio y agentes antiaglomerantes del grupo de creta, talco, sílice, dióxido de titanio, sulfuro de zinc, sulfato de bario y óxido de aluminio hasta un tamaño de partícula de  $d_{90} = 20 \mu\text{m}$ , a continuación de esto se proporcionan las sustancias de  
50 partida

a) al menos un agente antiestático interno tensioactivo orgánico,

55 b) un plástico termoplástico y

c) la mezcla

en forma pura, de manera individual o como mezcla, para que finalmente se añadan directamente a la máquina extrusora simultáneamente, sucesivamente o por separado o bien mediante los dispositivos de dosificación iguales o  
60 mediante dispositivos de dosificación distintos gravimétricos o volumétricos, a una temperatura de procesamiento ajustada previamente, dependiente del plástico térmico, de las zonas de calentamiento de la maquina extrusora, y la masa fundida polimérica que se produce de esto se enfría y se granula o bien en forma de cordón mediante un baño de agua accionado con presión ambiente normal o se proporciona como granulado en forma de lente, esférico o elipsoide sin bordes de corte mediante un sistema de granulación bajo agua accionado con presión unido  
65 directamente e indirectamente a la cabeza terminal de la prensa extrusora. La mezcla de cloruro de litio y agentes

antiaglomerantes se proporciona ventajosamente en la proporción del 90 % en peso al 10 % en peso. Igualmente ha resultado conveniente cuando se proporciona el agente antiaglomerante de creta y sílice en la misma proporción. La invención se explicará en más detalle a continuación por medio de ejemplos de realización. Se trata de fórmulas de ejemplo de mezclas básicas y compuestos.

5 Mezcla básica 1 (MB1)

Se prepara un granulado de mezcla básica usando la siguiente fórmula:

- 10 el 5 % en peso de monoestearato de glicerina  
 el 5 % en peso alquilamina etoxilada (longitud de cadena de alquilo de C13-C15)  
 el 5 % en peso de cloruro de litio  
 el 0,25 % en peso de creta  
 el 0,25 % en peso de sílice  
 15 el 85 % en peso de PP

Compuesto 1 (C1)

Se prepara un granulado de compuesto usando la siguiente fórmula:

- 20 el 0,5 % en peso de monoestearato de glicerina  
 el 0,5 % en peso de alquilamina etoxilada (longitud de cadena de alquilo de C13-C15)  
 el 0,5 % en peso de cloruro de litio  
 el 0,025 % en peso de creta  
 25 0,025 % en peso de sílice  
 el 98,45 % en peso de PP

En una etapa previa se muelen a este respecto tanto en la preparación de la mezcla básica como del compuesto la mezcla del cloruro de litio, de la creta y de la sílice en primer lugar hasta un tamaño de partícula de  $d_{90} = 20 \mu\text{m}$ .

30 La invención se logra usando una prensa extrusora de un solo husillo o de doble husillo, prensa extrusora anular o amasadora conjunta que oscila horizontalmente para el procesamiento técnico de extrusión de las sustancias de partida para obtener una mezcla homogénea en forma de granulado.

35 Es posible sin más el uso de dispositivos de dosificación gravimétricos o volumétricos, de manera que todas las sustancias de partida se dosifican simultáneamente o sucesivamente en el tornillo sinfin de la prensa extrusora.

40 Mediante el ajuste de una temperatura de procesamiento dependiente del material de soporte en la prensa extrusora o amasadora se funde y se extruye esta mezcla precedente. Esta masa fundida puede enfriarse o bien en forma de un cordón sólido en condiciones ambiente normales mediante un baño de agua y puede cortarse mediante una granuladora en forma cilíndrica o puede enfriarse únicamente en la cabeza terminal de la prensa extrusora con un sistema de granulación bajo agua cerrado accionado con presión y puede deformarse como granulado en forma de lente, en forma de elipse o esférico.

45 Para la producción de piezas moldeadas por inyección, artículos extruidos, placas, películas, fibras a hilar y fibras de cintas de lámina desfibrada se toma o bien la mezcla básica MB1 se dosifica del 1 % al 10 % en peso para dar un soporte de PP adecuado o el compuesto C1 y se añade o bien de manera diluida o junto con otras sustancias (aditivos, mezclas básicas de color) en la prensa extrusora, amasadora o en la máquina de moldeo por inyección.

50 Adicionalmente es posible la adición opcional de un termoestabilizador fosfórico y/o fenólico y/o de un antioxidante para la protección de reacciones de degradación condicionada por calor del material de soporte o reacciones de degradación condicionadas por la acción química de oxígeno o radicales.

55 El uso de estos granulados está indicado expresamente para el refuerzo estáticamente disipativo/conductor de artículos de pared delgada y gruesa, coloreados o no coloreados, no reforzados o reforzados mecánicamente tales como artículos moldeados por inyección, extruidos, películas, redes, placas, fibras y filamentos.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de extrusión para la fabricación de un granulado de plástico constituido por las siguientes etapas: -  
5 en una etapa previa se muele una mezcla de cloruro de litio y agentes antiaglomerantes del grupo de creta, talco, sílice, dióxido de titanio, sulfuro de zinc, sulfato de bario y óxido de aluminio hasta un tamaño de partícula de  $d_{90} = 20 \mu\text{m}$ , - a continuación de esto se proporcionan las sustancias de partida a) al menos un agente antiestático interno tensoactivo, orgánico, b) un plástico termoplástico y c) la mezcla en forma pura, de manera individual o como mezcla, para que finalmente se añadan directamente en la máquina extrusora simultáneamente, sucesivamente o por separado uno de otro o bien mediante los dispositivos de dosificación iguales o mediante dispositivos de  
10 dosificación gravimétricos o volumétricos distintos, a una temperatura de procesamiento ajustada previamente, dependiente del plástico termoplástico de las zonas de calentamiento de la máquina extrusora, y la masa fundida polimérica producida a partir de esto se enfría y se granula o bien en forma de cordón mediante un baño de agua accionado con presión ambiente normal o se proporciona como granulado en forma de lente, esférico o elipsoide, sin bordes de corte, mediante un sistema de granulación bajo agua accionado con presión unido directa e  
15 indirectamente a la cabeza terminal de la prensa extrusora.
2. Procedimiento de extrusión según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se proporciona la mezcla de cloruro de litio y agentes antiaglomerantes en la proporción del 90 % en peso al 10 % en peso.
- 20 3. Procedimiento de extrusión según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado por que** se proporciona el agente antiaglomerante de creta y sílice en la misma proporción.