



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 306 896**

51 Int. Cl.:
C08K 5/00 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03766822 .5**
86 Fecha de presentación : **17.06.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1556437**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **27.07.2005**

54 Título: **Agentes antiestáticos y composiciones poliméricas derivadas de los mismos.**

30 Prioridad: **06.08.2002 US 64676**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2008

73 Titular/es: **Sabic Innovative Plastics IP B.V.**
Plasticslaan 1
4612 PX Bergen op Zoom, NL

72 Inventor/es: **Chowdhury, Sanjoy Kumar y**
Hoeks, Theodorus, Lambertus

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Agentes antiestáticos y composiciones poliméricas derivadas de los mismos.

5 Antecedentes de la invención

Esta descripción se refiere a nuevos aditivos antiestáticos, a composiciones poliméricas que comprenden estos aditivos, así como a procedimientos para preparar estos aditivos y las composiciones poliméricas.

10 Los agentes antiestáticos constituyen una clase característica de aditivos poliméricos. Estos evitan la acumulación de electricidad estática sobre la superficie de un artículo elaborado con un polímero.

Estos también ofrecen valores estéticos evitando la acumulación de polvo superficial sobre el artículo. Por ejemplo, los cristales de los faros de los automóviles están realizados de forma típica de polímeros, tales como policarbonatos, 15 que tienen una combinación deseable de estabilidad térmica, estabilidad dimensional, transparencia y ductilidad. En el pasado, el sistema óptico (también denominado a veces "lentes de Fresnel") necesario para enfocar adecuadamente el haz de los faros sobre la carretera no tenía un perfil liso. Por consiguiente, el polvo que se acumulaba sobre la superficie del cristal, bien durante la fabricación, o durante la vida en servicio del faro, no era visible de forma evidente. Pero a medida que la industria del automóvil tiende a cristales con un perfil más liso, el polvo acumulado se hace más 20 fácilmente visible, conduciendo por tanto a un problema estético.

De igual modo, es importante mitigar la acumulación de carga estática en el diseño de cintas transportadoras. Las cintas transportadoras están realizadas de forma típica en la mayoría de los casos de materiales poliméricos sintéticos. El uso de plástico en cintas transportadoras ha conducido a varias ventajas características en la tecnología de cintas 25 transportadoras, tales como limpieza, fiabilidad, reducción del ruido, baja relación coste a vida útil, modularidad y flexibilidad. Como resultado de estas ventajas, los sistemas de transporte basados en plásticos se están usando en salas hiperlimpias (clase 100 o superior) esenciales para la fabricación de productos y sistemas electrónicos avanzados. Pero como las dimensiones y tolerancias del producto se aproximan a niveles submicrométricos, la descarga electrostática, un fenómeno intrínseco de los materiales plásticos, plantea problemas intrínsecos a los fabricantes de alta tecnología 30 que usan componentes de transportadores de plástico. La acumulación de carga superficial da como resultado contaminación por suciedad secundaria, que tiene consecuencias no deseables, en especial para componentes electrónicos de precisión y alta tecnología.

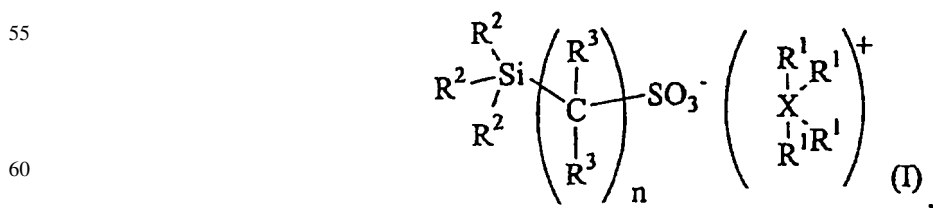
Se pueden aplicar agentes antiestáticos de dos modos: de forma externa e interna. Los agentes antiestáticos externos se aplican pulverizando la superficie, o sumergiendo el material polimérico en un medio que contiene el agente 35 antiestático. Los agentes antiestáticos internos se añaden al polímero antes del procesado. Por esta razón, los agentes antiestáticos internos tienen que ser térmicamente estables y preferiblemente migrar a la superficie durante el procesado.

Además, la incorporación del agente antiestático no reducirá características deseables del material polimérico como la transparencia y la temperatura de transición vítrea (Tg). Están disponibles varios tipos de agentes antiestáticos, pero son necesarios agentes con propiedades mejoradas tales como capacidad de procesado, estabilidad térmica y/o 40 compatibilidad con la resina. El documento GB-A-1030888 describe silanos y siloxanos organofuncionales sulfopropilados útiles como detergentes, resinas de intercambio iónico, agentes mojantes para fibras sintéticas y catalizadores de polimerización para siloxanos.

Por tanto, es deseable identificar agentes antiestáticos más eficaces como aditivos que se puedan incorporar en polímeros sin afectar de modo adverso las propiedades físicas y químicas de las composiciones poliméricas resultantes.

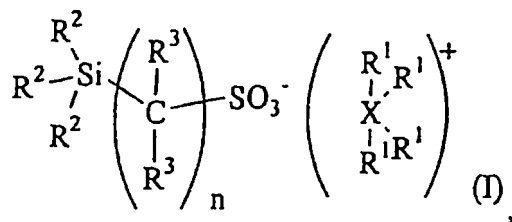
50 Sumario de la invención

Un aditivo antiestático comprende un compuesto organosilícico de onio cuaternario que tiene la fórmula (I)



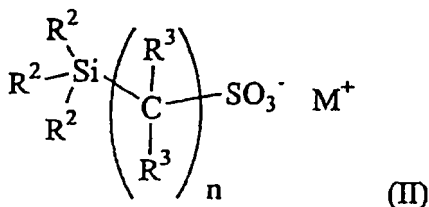
en la que cada R^1 comprende independientemente un grupo alifático o aromático que puede estar sustituido o no sustituido; X comprende fósforo o nitrógeno; cada R^2 comprende independientemente un grupo alifático o aromático que puede estar sustituido o no sustituido; cada R^3 comprende independientemente un hidrógeno o un grupo alifático o aromático que puede estar sustituido o no sustituido; y "n" tiene un valor de 1 a 20. 65

En otra realización de la descripción, una composición polimérica antiestática comprende un polímero y un compuesto organosilícico de onio cuaternario que tiene la fórmula (I)

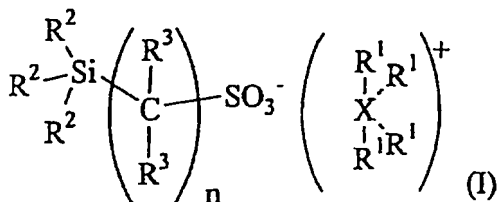


en la que R^1 , X, R^2 , R^3 y “n” son como se han definido anteriormente.

Todavía otra realización es un procedimiento para preparar un compuesto organosilícico de onio cuaternario antiestático que comprende poner en contacto un primer disolvente y una sal organosilícica monosulfónica que tiene la fórmula (II)

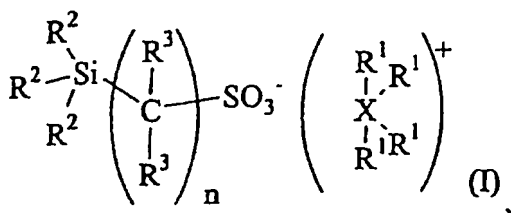


en la que cada R^2 comprende independientemente un grupo alifático o aromático que puede estar sustituido o no sustituido; cada R^3 comprende independientemente un hidrógeno o grupo alifático o aromático que puede estar sustituido o no sustituido; y “n” tiene un valor de 1 a 20, con un medio ácido para generar el ácido sulfónico libre correspondiente; poner en contacto el ácido sulfónico libre con un compuesto cuaternario para formar una mezcla, extraer la mezcla con un segundo disolvente para proporcionar una solución de un compuesto organosilícico de onio cuaternario que tiene la fórmula (I)



en la que cada R^1 comprende independientemente un grupo alifático o aromático que puede estar sustituido o no sustituido; X comprende fósforo o nitrógeno; cada R^2 comprende independientemente un grupo alifático o aromático que puede estar sustituido o no sustituido; cada R^3 comprende independientemente un grupo alifático o aromático que puede estar sustituido o no sustituido; y “n” tiene un valor de 1 a 20; y evaporar sustancialmente todo el disolvente de la solución de compuesto organosilícico de onio cuaternario.

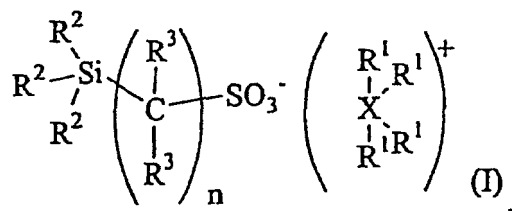
En otra realización, un procedimiento para preparar una composición polimérica termoplástica antiestática comprende combinar un compuesto organosilícico de onio cuaternario con una resina termoplástica en estado fundido, estando representado el compuesto organosilícico por la fórmula:



en la que cada R^1 comprende independientemente un grupo alifático o aromático sustituido o no sustituido; X comprende fósforo o nitrógeno; cada R^2 comprende independientemente un grupo alifático o aromático sustituido o no

sustituido; cada R^3 comprende independientemente un grupo alifático sustituido o no sustituido, un grupo aromático sustituido o no sustituido o un hidrógeno; y “n” tiene un valor de 1 a 20.

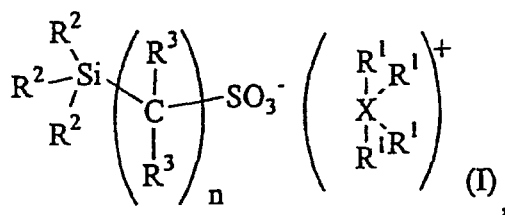
En otra realización, un procedimiento para preparar una composición de moldeo polimérica termoplástica antiestática comprende mezclar en seco un compuesto organosilícico de onio cuaternario con un polímero termoplástico, estando el compuesto organosilícico representado por la fórmula:



en la que cada R^1 comprende independientemente un grupo alifático o aromático sustituido o no sustituido; X comprende fósforo o nitrógeno; cada R^2 comprende independientemente un grupo alifático o aromático sustituido o no sustituido; cada R^3 comprende independientemente un grupo alifático sustituido o no sustituido, un grupo aromático sustituido o no sustituido o un hidrógeno; y “n” tiene un valor de 1 a 20.

Descripción detallada de la invención

Compuestos organosilícicos de onio cuaternario que tienen la fórmula (I)



en la que cada R^1 comprende independientemente un grupo alifático o aromático que puede estar sustituido o no sustituido; X se selecciona del grupo consistente en fósforo y nitrógeno; cada R^2 comprende independientemente un grupo alifático o aromático que puede estar sustituido o no sustituido; cada R^3 comprende independientemente un hidrógeno o un grupo alifático o aromático que puede estar sustituido o no sustituido; y “n” tiene un valor de 1 a 20 tienen gran utilidad como aditivos antiestáticos en composiciones poliméricas, en particular en composiciones poliméricas termoplásticas. Los aditivos antiestáticos descritos en la presente memoria son térmicamente estables para los tiempos y temperaturas de ciclo empleados de forma general en el procesado de polímeros. Las composiciones poliméricas que comprenden los compuestos organosilícicos de onio cuaternario mantienen sus propiedades físicas, tales como la temperatura de transición vítrea, cuando se comparan con composiciones poliméricas similares sin los compuestos organosilícicos de onio cuaternario, incluso después de haberse conformado en la forma o artículo deseados. Estas ventajas hacen a las composiciones poliméricas antiestáticas resultantes valiosas en muchas aplicaciones incluyendo aplicaciones para la industria del automóvil, electrónica, sistemas de cinta transportadora y dispositivos de presentación en los que son requerimientos importantes la disipación eficaz de electricidad estática y/o efecto repelente del polvo. En todas las realizaciones de la descripción, el término “antiestático” también significa que incluye “antipolvo”.

Los grupos R^1 en los compuestos organosilícicos de onio cuaternario descritos antes en la presente memoria pueden adoptar una amplia variación en sus estructuras con tal que la estructura del grupo o grupos no impida la formación del compuesto organosilícico de onio cuaternario. Cada grupo R^1 comprende independientemente un grupo alifático o aromático sustituido o no sustituido. Además, pueden existir diversas combinaciones de grupos alifáticos o aromáticos sustituidos o no sustituidos. Expuesto de otro modo, los cuatro grupos R^1 unidos a X pueden ser todos iguales, o pueden consistir en dos, tres o cuatro grupos diferentes.

Grupos R^1 alifáticos útiles comprenden grupos alquilo C_1 - C_{18} lineal o ramificado, aralquilo y cicloalquilo. El grupo alifático puede comprender además uno o más heteroátomos. Con preferencia, R^1 se selecciona del grupo consistente en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-octilo, n-dodecilo, n-hexadecilo y n-octadecilo. Más preferiblemente, R^1 es n-butilo. Ejemplos de grupos orgánicos que contienen átomos de oxígeno incluyen grupos hidrocarbonados sustituidos con un grupo hidroxilo o alcoxi. Más específicamente, el grupo que contiene heteroátomo incluye, aunque sin quedar limitado a los mismos, grupos hidroxialquilo, tales como hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, hidroxipentilo, hidroxihexilo, hidroxihexilo, hidroxioctilo; y grupos alcoxialquilo, tales como metoximetilo, etoximetilo, etoxietilo, n-propoximetilo, isopropoximetilo, n-butoximetilo, n-butoxietilo, isobutoxietilo, polialquilenglicol, y similares, incluyendo sus mezclas.

Grupos R^1 aromáticos útiles comprenden grupos aromáticos C_6 - C_{14} sustituidos o no sustituidos. Grupos aromáticos no sustituidos se pueden seleccionar del grupo consistente en fenilo, indenilo, bifenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, antraceno y fluoreno. Grupos aromáticos sustituidos se pueden seleccionar del grupo consistente en halofenilo, polihalofenilo, clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo, bromofenilo, fluorofenilo, difluorofenilo, alcoxifenilo, alcocarbonilfenilo, nitrofenilo, cianofenilo, alquilfenilo, polialquilfenilo, tolilo, xililo, bencilo, isopropilfenilo, isobutilfenilo, cloronaftilo, metilnaftilo e isopropilnaftilo. El grupo aromático puede comprender además uno o más sustituyentes que contienen heteroátomo.

Ejemplos del fragmento $(R^1_4X)^+$ del compuesto organosilícico de onio cuaternario incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, tetrametilamonio, tetrametilfosfonio, tetraetilamonio, tetraetilfosfonio, tetra-n-butilamonio, tetra-n-butilfosfonio, tetra-n-pentilamonio, tetra-n-pentilfosfonio, tetra-n-hexilamonio, tetra-n-hexilfosfonio, tetra-n-heptilamonio, tetra-n-heptilfosfonio, tetra-n-octilamonio, tetra-n-octilfosfonio, tetrafenilamonio, tetrafenilfosfonio, metiltrifenilamonio, metiltrifenilfosfonio, benciltrifenilamonio, benciltrifenilfosfonio, benciltrimetilamonio, benciltrimetilfosfonio, benciltriethylamonio, benciltriethylfosfonio, (n-hexadecil)(tri-n-butil)amonio, (n-hexadecil)(tri-n-butil)fosfonio, (n-octadecil)trimetilamonio, (n-octadecil)trimetilfosfonio, (n-hexadecil)trimetilamonio, (n-hexadecil)trimetilfosfonio, metil(tri-n-octil)amonio, metil(tri-n-octil)fosfonio, metil(tri-n-decil)amonio, metil(tri-n-decil)fosfonio, (tri-n-butil)(n-tetradecil)amonio, (tri-n-butil)(n-tetradecil)fosfonio, etil(tri-n-butil)amonio y etil(tri-n-butil)fosfonio. En una realización preferida, el fragmento $(R^1)_4X^+$ se selecciona del grupo consistente en tetra-n-butilamonio y tetra-n-butilfosfonio.

Cada grupo R^2 unido a silicio comprende independientemente grupos alifáticos o aromáticos sustituidos o no sustituidos. En otras palabras, los tres grupos R^2 unidos a silicio pueden comprender el mismo grupo o grupos diferentes. Grupos R^2 útiles comprenden radicales alquilo C_1 - C_{18} lineales o ramificados sustituidos o no sustituidos, radicales aralquilo y cicloalquilo. Grupos R^2 alifáticos pueden comprender también uno o más heteroátomos. Con preferencia, R^2 se selecciona del grupo consistente en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-octilo, n-dodecilo, n-hexadecilo y n-octadecilo. Más preferiblemente, R^2 es un radical metilo. R^2 también puede ser un grupo hidrocarbilo monovalente fluorado, tal como 3,3,3-trifluoropropilo y otros grupos perfluoroalquiletilo, alfa, alfa, alfa-trifluorometilfenilo, pentafluorofenilo y similares.

Grupos R^2 aromáticos útiles comprenden de forma típica grupos aromáticos C_6 - C_{14} sustituidos o no sustituidos. Grupos aromáticos ejemplo incluyen fenilo, indenilo, bifenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, antraceno y fluoreno. Grupos aromáticos sustituidos ejemplo incluyen halofenilo, polihalofenilo, clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo, bromofenilo, fluorofenilo, difluorofenilo, alcoxifenilo, alcocarbonilfenilo, nitrofenilo, cianofenilo, alquilfenilo, polialquilfenilo, tolilo, xililo, bencilo, isopropilfenilo, isobutilfenilo, cloronaftilo, metilnaftilo, isopropilnaftilo y similares. El grupo aromático puede comprender también uno o más sustituyentes que contienen heteroátomos.

Los grupos R^3 del fragmento $(R^3_2C)_n$ de los compuestos organosilícicos de onio cuaternario comprenden grupos alifáticos o aromáticos sustituidos o no sustituidos como se han descrito antes con respecto a R^1 y R^2 . Además, R^3 puede ser hidrógeno. Los grupos R^3 pueden ser iguales o distintos. Con preferencia, R^3 se selecciona del grupo consistente en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-octilo, n-dodecilo, n-hexadecilo y n-octadecilo. Más preferiblemente, R^3 es hidrógeno. El "n" en la fórmula general de los compuestos organosilícicos de onio cuaternario tiene un valor de 1 a 20. En una realización particular, "n" tiene un valor de aproximadamente 3.

En una realización preferida, el compuesto organosilícico de onio cuaternario tiene la estructura en la que cada R^1 es un radical n-butilo, X es fósforo o nitrógeno, cada R^2 es un radical metilo, cada R^3 es un hidrógeno y "n" tiene un valor en el intervalo de 2 a 10. En una realización particular, cada R^1 es un radical n-butilo, X es fósforo o nitrógeno, cada R^2 es un radical metilo, cada R^3 es un hidrógeno y "n" tiene un valor de aproximadamente 3. Preferiblemente, X es fósforo.

El metal alcalino "M" en la sal de ácido monosulfónico organosilícico se selecciona del grupo consistente en litio, sodio, potasio, rubidio y cesio. Estas sales se usan como precursores para obtener el ácido monosulfónico organosilícico libre correspondiente. En diversas realizaciones, el medio ácido que se usa para generar el ácido monosulfónico organosilícico libre comprende ácidos fuertes.

Ejemplos de ácidos fuertes que se pueden usar incluyen ácido sulfúrico, ácidos fluoralquilsulfónicos y ácidos perfluoralquilsulfónicos. En una realización particular, el medio ácido comprende una resina de intercambio iónico fuertemente ácida polimérica que tiene grupos ácido sulfónico. Ejemplos adecuados de resina de intercambio iónico fuertemente ácida polimérica que tiene grupos ácido sulfónico incluyen, aunque sin quedar limitadas a las mismas, resinas de ácido sulfónico polimérico fluorado tales como la serie D de resinas Nafion® (disponibles de forma comercial de Dupont) y copolímeros de estireno-divinilbenceno sulfonados preparados usando de aproximadamente 0,5 por ciento en moles a aproximadamente 20 por ciento en moles de divinilbenceno por cien moles de estireno empleado. En realizaciones particulares, los copolímeros de estireno-divinilbenceno sulfonados comprenden variedades de tipo gel y macrorreticular, que corresponden a los copolímeros de bajo y alto porcentaje de divinilbenceno-estireno reticulados sulfonados, respectivamente. Un ejemplo de resina de tipo gel es Amberlyst-121 (resina de divinilbenceno al 4%-poliestireno reticulado sulfonado) disponible de forma comercial de Rohm and Haas Company. Un ejemplo de resina macrorreticular es Amberlyst-15 (resina de divinilbenceno al 20%-poliestireno reticulado sulfonado) disponible de forma comercial de Rohm and Haas Company.

Por lo general, un exceso del medio ácido sobre la sal de ácido monosulfónico organosilícico se emplea para garantizar la conversión esencialmente completa al ácido monosulfónico organosilícico libre. Conversión esencialmente completa se define en la presente memoria como completada en un grado mayor que aproximadamente 95%, preferiblemente mayor que aproximadamente 98% y más preferiblemente mayor que aproximadamente 99%, en base a la cantidad de partida de la sal de ácido monosulfónico organosilícico. En una realización, el medio ácido empleado es una resina de estireno-divinilbenceno sulfonado y se usa en una cantidad de aproximadamente 15 veces a aproximadamente 20 veces el número de moles de la sal de ácido sulfónico organosilícico de metal alcalino. También se pueden emplear cantidades mayores de medio ácido, aunque por lo general no son necesarias.

En una realización, la sal de ácido monosulfónico organosilícico se pone en contacto con un medio ácido que comprende una resina ácida polimérica introduciendo una solución que comprende el ácido monosulfónico organosilícico en la parte superior de una columna de relleno que contiene la resina ácida. Los iones del metal alcalino son intercambiados por iones hidrógeno en la columna de modo que la corriente líquida que llega de la parte inferior de la columna contiene el ácido monosulfónico organosilícico libre correspondiente. Como alternativa, se efectúa la puesta en contacto bombeando la solución desde la parte inferior de la columna de relleno y la solución de la mezcla producto se recoge de la parte superior.

Disolventes adecuados para preparar una solución que comprende la sal de ácido monosulfónico organosilícico comprenden agua, alcoholes alifáticos C_1 - C_4 , tetrahidrofurano, acetonitrilo, hidrocarburos aromáticos C_7 - C_9 y mezclas de los mismos. Por lo general, la presencia de agua facilita el proceso de intercambio de ion metálico alcalino-ion hidrógeno.

La composición de ácido monosulfónico organosilícico libre obtenida antes se neutraliza poniendo en contacto la misma con un compuesto cuaternario que comprende $(XR^1_4)^+Y^-$, donde X y R^1 se han descrito antes, formando una mezcla de neutralización. Y comprende hidróxido, $OCOR^4$, o OR^4 , donde R^4 comprende un grupo alifático, carbocíclico o aromático sustituido o no sustituido. Estos compuestos de amonio y fosfonio cuaternario básicos reaccionan con el grupo ácido sulfónico para generar los compuestos organosilícicos de onio cuaternario correspondientes en la mezcla de reacción. En una realización, Y es un grupo hidróxido. En otra realización, el compuesto cuaternario se selecciona del grupo consistente en hidróxido de tetraetilfosfonio, hidróxido de tetra-n-butilfosfonio, hidróxido de tetra-n-butilamonio, hidróxido de tetra-n-octilfosfonio e hidróxido de tetrafenilfosfonio.

La etapa de neutralización se lleva a cabo de un modo tal que la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene a aproximadamente 10°C a aproximadamente 50°C en una realización y a aproximadamente 20°C a aproximadamente 30°C en otra realización. En otra realización, la reacción se lleva a cabo a temperatura autógena. El proceso de neutralización se lleva a cabo convenientemente controlando el pH de la mezcla de neutralización. En una realización, el pH de la mezcla de neutralización es aproximadamente 4 a aproximadamente 6, mientras que en otra realización, el pH es aproximadamente 5 a aproximadamente 5.5.

El sulfonato organosilícico de onio cuaternario obtenido de la etapa de neutralización se extrae de la mezcla producto usando un disolvente adecuado. Disolventes adecuados incluyen aquellos que disuelven el compuesto organosilícico de onio cuaternario. En algunas realizaciones, disolventes adecuados comprenden compuestos alifáticos y aromáticos halogenados, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, éteres cíclicos y acíclicos y sus mezclas. En una realización particular, un disolvente adecuado para la extracción es cloroformo.

El disolvente presente en el extractante se evapora tal que se elimina prácticamente todo el disolvente. En una realización "prácticamente" significa que se elimina una cantidad que es mayor que 90% en peso (% peso), en otras realizaciones, se elimina una cantidad mayor que aproximadamente 98% en peso (% peso), todavía en otras realizaciones, se elimina una cantidad mayor que aproximadamente 99% en peso (% peso), en base al peso de disolvente usado. Todavía en otra realización, la eliminación de prácticamente todo el disolvente significa que no se obtiene más condensado en el proceso de evaporación.

El procedimiento general descrito antes puede aplicarse para la preparación de cualquiera de los compuestos organosilícicos de onio cuaternario descritos antes. En una realización particular, el procedimiento general se usa para preparar 3-trimetilsililpropanosulfonato de tetra-n-butilfosfonio. La solución que comprende agua y 3-trimetilsililpropanosulfonato sódico, usada para llevar a cabo el intercambio de ion sodio-ion hidrógeno también puede comprender alcoholes alifáticos C_1 - C_4 , tetrahidrofurano, acetonitrilo, hidrocarburos aromáticos C_7 - C_9 y mezclas de los mismos. El disolvente usado para la extracción del producto en diversas realizaciones comprende compuestos alifáticos y aromáticos halogenados, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, éteres cíclicos y acíclicos y mezclas de los mismos. La evaporación del disolvente del extracto para aislar el producto final se puede llevar a cabo a presión atmosférica o a presión subatmosférica.

Los compuestos organosilícicos de onio cuaternario descritos antes en la presente tienen una elevada aptitud migradora hacia la superficie en composiciones poliméricas que ayuda a una rápida disipación de la carga estática localizada acumulada sobre una superficie de un polímero. Estos compuestos poseen un grupo sulfonato onio hidrófilo polar y un resto hidrófobo no polar. Aunque la invención no está limitada por ninguna teoría de operación, se cree que el resto hidrófobo que contiene silicio potencia la aptitud migradora y el grupo polar atrae la humedad ambiental para formar una capa de moléculas de agua sobre la superficie del polímero. Estas moléculas de agua están a su vez unidas

por hidrógeno entre sí. La disipación de la carga superficial localizada se produce a través de la capa de unión por hidrógeno de las moléculas de agua, conduciendo así a actividad antiestática.

Los compuestos organosilícicos de onio cuaternario tienen una elevada estabilidad térmica en base a análisis termogravimétricos (en lo sucesivo denominado "TGA"). Estudios de TGA muestran que estos compuestos no sufren descomposición térmica alguna incluso a temperaturas mayores que aproximadamente 300°C, condiciones que por lo general se usan para procesar polímeros. Las características de estabilidad térmica son comparables a las de 4-dodecibencenosulfonato de tetra-n-butilfosfonio (CAS: 111503-99-2; disponible comercialmente como EPA 202 de Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.). Otra característica importante de los compuestos organosilícicos de onio cuaternario es que éstos no afectan de modo adverso las propiedades físicas de las composiciones a las que se añaden, tal como la temperatura de transición vítrea de las composiciones poliméricas resultantes.

Los compuestos organosilícicos de onio cuaternario descritos antes son valiosos como aditivos antiestáticos para cualquier polímero. Así, éstos se pueden usar en composiciones de polímeros termoplásticos así como termoestables. En una realización, los polímeros que se pueden usar comprenden polímeros de condensación y de adición. Dependiendo del tipo de aplicación y del tipo de polímero, la cantidad del compuesto organosilícico de onio cuaternario puede variar. Las composiciones poliméricas comprenden típicamente el compuesto organosilícico de onio cuaternario en cantidades de aproximadamente $2,5 \times 10^{-3}$ partes a aproximadamente 6 partes por 100 partes del polímero en una realización, aproximadamente 3×10^{-2} partes a aproximadamente 6 partes por 100 partes de polímero en una segunda realización y aproximadamente 0,5 partes a aproximadamente 6 partes por 100 partes de polímero en una tercera realización. Compuestos organosilícicos de onio cuaternario preferidos son 3-trimetilsililpropanosulfonato de tetra-n-butilfosfonio, 3-trimetilsililpropanosulfonato de tetra-n-butilamonio y sus mezclas.

Polímeros termoplásticos útiles comprenden policarbonato aromático, poliéster carbonato, poli(sulfuro de fenileno), poliéterimida, poliéster, poliéster cristalino líquido, poliestireno, polifenilén éter, mezclas de polímeros de polifenilén éter/estireno, poliamida, policetona, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, copolímero de estireno-acrilonitrilo, poliolefina, polietileno, polipropileno, poliacetato, mezclas de los mismos y mezclas de los mismos con otros materiales, tales como por ejemplo, vidrio. Polímeros termoplásticos preferidos son policarbonatos y poliéster carbonatos obtenidos de procesos de polimerización, que incluyen transesterificación en estado fundido, polimerización interfacial, polimerización en estado sólido y procesos en solución y de redistribución o combinaciones de los mismos.

La composición de polímero puede comprender además materiales tales como antioxidantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores ultravioletas, agentes de procesamiento, agentes de desmoldeo, cargas y retardantes de la llama.

Las composiciones poliméricas antiestáticas se pueden preparar usando procedimientos conocidos en la técnica. En realizaciones particulares, las composiciones poliméricas se pueden preparar por procedimientos que comprenden etapas, al menos una etapa de las cuales comprende mezclar en seco el compuesto organosilícico de onio cuaternario con gránulos o polvo de la resina termoplástica para producir una composición polimérica, mezclar en estado fundido el compuesto organosilícico de onio cuaternario con resina polimérica en un proceso en estado fundido o mezclar en solución el compuesto organosilícico de onio cuaternario con la resina polimérica. Estas técnicas son conocidas en la técnica.

Mezclar en seco representa el proceso de preparar la composición polimérica mezclando todo los ingredientes necesarios antes de que la mezcla homogeneizada se someta a una etapa de procesamiento de polímero para preparar los artículos. La mezcla en seco se lleva a cabo usando técnicas que son bien conocidas por los expertos en la técnica. El componente de resina polimérica de la alimentación está bien en forma de gránulos, en forma de polvo o ambas. En una realización particular, el componente de resina polimérica de la alimentación está en forma de polvo. En diversas realizaciones, la alimentación para el proceso de mezcla también puede incluir otros materiales como aditivos, como se ha descrito antes.

Otro procedimiento para preparar la composición polimérica implica combinar los ingredientes en estado fundido. Dependiendo del compuesto organosilícico de onio cuaternario se usa opcionalmente un disolvente para ayudar a mezclar con el resto de la mezcla de alimentación. En algunas realizaciones, el equipo de procesamiento puede tener un sistema de desvolatilización para eliminar de forma eficaz volátiles tales como disolvente durante la etapa de procesamiento. Se puede emplear cualquier tipo conveniente de equipo de procesamiento en estado fundido y los expertos en la técnica pueden elegir el equipo apropiado sin experimentación innecesaria dependiendo de factores tales como el tipo de polímero que se va a procesar. En diversas realizaciones, el equipo de procesamiento en estado fundido adecuado incluye, aunque sin quedar limitado a los mismos, extrusoras, amasadoras, laminadoras y equipo similar.

La composición polimérica se puede conformar en artículos o revestimientos usando cualquiera de los procedimientos conocidos en la técnica tales como moldeo por inyección, moldeo por laminado, termoconformado, moldeo por soplado y revestimiento por pulverización.

Las composiciones antiestáticas encuentran una diversidad de usos en aplicaciones tales como en conjuntos de iluminación delanteros, cristales de faros principales para automóviles, cristales de faros antiniebla, dispositivos opto-electrónicos, sistemas de cinta transportadora, dispositivos de impresión y dispositivos de paneles de presentación para electrodomésticos.

ES 2 306 896 T3

Los siguientes ejemplos se incluyen para proporcionar una enseñanza adicional a los expertos en la técnica en la puesta en práctica de la descripción reivindicada. Los ejemplos proporcionados son únicamente representativos del trabajo que contribuye a describir la presente solicitud.

- 5 Por consiguiente, estos ejemplos no pretenden limitar en modo alguno la descripción, tal como se define en la reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1

- 10 Este ejemplo describe la preparación de 3-trimetilsililpropanosulfonato de tetra-n-butilfosfonio.

Se adquirió Tulsion T-42 MP(H⁺), una resina de intercambio iónico tipo gel ácida de Thermax Company, India. La resina tenía un contenido en humedad de aproximadamente 50-52% y una capacidad de intercambio de aproximadamente 1,8 miliequivalentes de H⁺ por unidad de volumen de resina en estado húmedo (aproximadamente 4,9 miliequivalentes de H⁺ por unidad de volumen de resina en el estado seco).

Se añadió una solución de 3-(trimetilsilil)-1-propanosulfonato sódico (13 gramos, 59,5 mmol) disuelto en agua desmineralizada (75 ml) gota a gota a una columna corta rellena con un exceso (15-20 veces la cantidad molar de 3-(trimetilsilil)-1-propanosulfonato) de resina de intercambio iónico ácida Tulsion T-42 MP(H⁺). A continuación se lavó el lecho de resina con agua hasta que el pH de la solución que eluye de la columna fue aproximadamente 5 a 6. La solución acuosa de ácido 3-(trimetilsilil)-1-propanosulfónico libre así obtenido se neutralizó con hidróxido de tetra-n-butilfosfonio hasta que el pH de la solución fue aproximadamente 5 a 5,5. La mezcla resultante se extrajo con cloroformo (tres veces) y las aguas de lavado de cloroformo reunidas se lavaron con agua (tres veces). Se separó la fase de cloroformo, se secó con sulfato sódico anhidro y se concentró a presión reducida para eliminar el disolvente y otros volátiles. El material residual se secó finalmente a 40°C y 0,1 mm Hg proporcionando 3-(trimetilsilil)-1-propanosulfonato de tetra-n-butilfosfonio como un sólido blanco. El rendimiento del producto fue de 26,9 gramos, o 99% de la cantidad teórica. El espectro de RMN de protón del compuesto indicó que era el compuesto deseado.

Ejemplo 2

- 30 Este ejemplo describe la preparación de 3-trimetilsililpropanosulfonato de tetra-n-butilamonio.

Se añadió una solución de 3-(trimetilsilil)-1-propanosulfonato sódico (9 gramos, 41,2 mmol) disuelto en agua desmineralizada (75 ml) gota a gota a una columna corta rellena con un exceso (15-20 veces la cantidad molar de 3-(trimetilsilil)-1-propanosulfonato) de resina de intercambio iónico ácida Tulsion T-42 MP(H⁺). Seguidamente, se lavó el lecho de resina con agua hasta que el pH de la solución que eluye de la columna fue aproximadamente 5 a 6. La solución acuosa del ácido 3-(trimetilsilil)-1-propanosulfónico libre así obtenida se neutralizó con hidróxido de tetra-n-butilamonio hasta que el pH de la solución fue aproximadamente 5 a 5,5. La mezcla resultante se extrajo con cloroformo (tres veces) y las aguas de lavado de cloroformo se lavaron con agua (tres veces). La fase de cloroformo se separó, se secó con sulfato sódico anhidro y se concentró a presión reducida eliminando el disolvente y otros volátiles. El material residual se secó finalmente a 40°C y 0,1 mm Hg proporcionando 3-(trimetilsilil)-1-propanosulfonato de tetra-n-butilamonio como un sólido blanco higroscópico.

El rendimiento del producto fue 17,4 gramos, o 97% de la cantidad teórica. El espectro de RMN de protón del compuesto indicó que era el compuesto deseado.

Ejemplos 3-5

- 50 Estos ejemplos describen la preparación de las placas y procedimientos para medir su tiempo de semirreducción estática, temperatura de transición vítrea y transmisión porcentual.

La resina de policarbonato aromática usada en los ejemplos fue una resina de homopolicarbonato de bisfenol A (en lo sucesivo denominado "BPA") que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,46 decilitros por gramo, medida en diclorometano a 20°C. El policarbonato se mezcló en estado fundido con 15 gramos de agente antiestático y/o antipolvo por kilogramo de mezcla de moldeo. La mezcla de moldeo también contenía 2,7 gramos de aceite de silicona como agente de desmoldeo por kilogramo de mezcla de moldeo y 3,9 gramos de estabilizadores por kilogramo de mezcla de moldeo que no se cree que afecten las propiedades antiestáticas. La mezcla de moldeo se moldeó en una extrusora de doble husillo de 25 mm usando una temperatura de operación de aproximadamente 285°C. Después de extrudirse a través de un orificio de la boquilla, los filamentos resultantes se enfriaron en agua y se cortaron en gránulos, que se secaron a aproximadamente 120°C durante aproximadamente 2 h. Los gránulos secos se moldearon por inyección usando una máquina de moldeo por inyección de husillo sencillo produciendo placas de 10 cm cuadrados que tenían un espesor de aproximadamente 2,5 mm. La temperatura máxima para el cilindro de moldeo por inyección fue de aproximadamente 285°C.

65 Las placas requeridas para llevar a cabo los ensayos de reducción estática se obtuvieron de placas mayores preparadas antes. Cada placa usada para el ensayo de reducción estática medía aproximadamente 78 mm X 58 mm X 2,5 mm. Antes del ensayo, se acondicionaron las placas a una temperatura de aproximadamente 23°C y una humedad relativa de aproximadamente 50% durante aproximadamente tres días. Los ensayos de reducción estática se llevaron a

ES 2 306 896 T3

cabo en estas placas usando un aparato Static Honestmeter, Modelo S-5109 fabricado por Shishido Electrostatic Ltd. La tensión aplicada se interrumpió cuando la carga superficial alcanzó un valor fijo de aproximadamente 3 kilovolts. A continuación, se siguió la reducción de la carga superficial con el tiempo con un detector. El tiempo de semirreducción estática (indicado por " $T_{1/2}$ ") representa el tiempo en el que la carga superficial alcanza un valor que es la mitad del valor inicial. El procedimiento anterior se repitió para el material de referencia, EPA 202. Las temperaturas de transición vítrea (T_g) se midieron usando un Analizador Termogravimétrico Perkin Elmer Modelo TGA-7. La transmisión porcentual (en lo sucesivo denominada "%T"), se midió usando un colorímetro Pacific Scientific®; Modelo XL-835. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

El proceso anterior se repitió con una mezcla de moldeo de homopolycarbonato de BPA, pero que no contenía un agente antiestático. La placa resultante se ensayó para determinar su tiempo de semirreducción estática y T_g .

TABLA 1

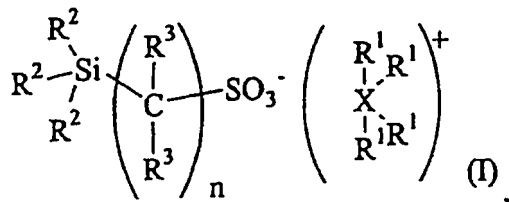
Ejemplo	Compuesto antiestático	$T_{1/2}$ (segundos)	T_g (°C)	% T
3	*EPA 202	132	143	90
4	3-Trimetilsililpropanosulfonato de tetra-n-butilfosfonio	92,5	139	77
5	Ninguno	>>1000	150	90

* Control.

Como se puede apreciar de los ejemplos anteriores, el compuesto organosilícico de onio cuaternario muestra una disipación significativamente mejor de la carga superficial de una composición polimérica sin afectar de modo significativo a la temperatura de transición vítrea.

REIVINDICACIONES

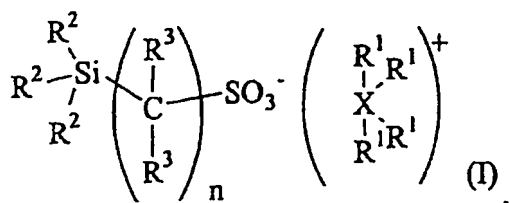
1. Un compuesto organosilícico de onio cuaternario que tiene la fórmula (I)



en la que cada R^1 comprende independientemente un grupo alifático o aromático sustituido o no sustituido; X comprende fósforo o nitrógeno; cada R^2 comprende independientemente un grupo alifático o aromático sustituido o no sustituido; cada R^3 comprende independientemente un grupo alifático sustituido o no sustituido, grupo aromático sustituido o no sustituido o un hidrógeno; y "n" tiene un valor de 1 a 20.

2. El compuesto de la reivindicación 1, en el que cada R^1 es un radical n-butilo, X es fósforo o nitrógeno, cada R^2 es un radical metilo, cada R^3 es hidrógeno y "n" tiene un valor de 2 a 10.

3. Una composición polimérica que comprende un polímero y un compuesto organosilícico de onio cuaternario que tiene la fórmula (I)



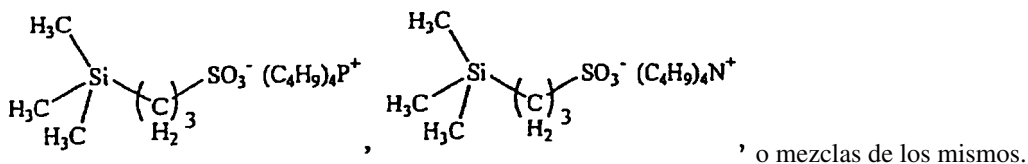
en la que cada R^1 comprende independientemente un grupo alifático o aromático sustituido o no sustituido; X comprende fósforo o nitrógeno; cada R^2 comprende independientemente un grupo alifático o aromático sustituido o no sustituido; cada R^3 comprende independientemente un grupo alifático sustituido o no sustituido, grupo funcional aromático sustituido o no sustituido o un hidrógeno; y "n" tiene un valor de 1 a 20.

4. La composición de la reivindicación 3, en la que el compuesto organosilícico está presente en una cantidad de aproximadamente $2,5 \times 10^{-3}$ partes a aproximadamente 6 partes por 100 partes de polímero.

5. La composición de la reivindicación 3, en la que el polímero comprende al menos un polímero de condensación o de adición.

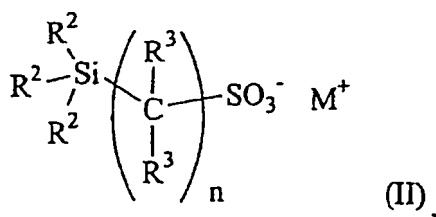
6. La composición de la reivindicación 5, en la que dicho polímero comprende al menos un policarbonato aromático, poliéster carbonato, poli(sulfuro de fenileno), poliéterimida, poliéster, polifenilén éter, mezclas de polímeros de polifenilén éter/estireno, poliamida, policetona, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, copolímero de estireno-acrilonitrilo, poliolefina, mezclas de los mismos o mezclas de los mismos con otros materiales.

7. La composición de la reivindicación 6, en la que el compuesto organosilícico comprende



8. Un procedimiento para preparar un compuesto organosilícico de onio cuaternario que comprende:

poner en contacto una solución que comprende un primer disolvente y una sal de ácido monosulfónico organosilícico que tiene la fórmula

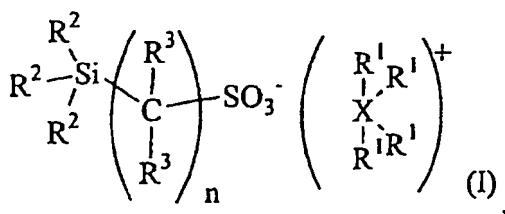


en la que M es un metal alcalino, cada R² comprende independientemente un grupo alifático o aromático sustituido o no sustituido; cada R³ comprende independientemente un grupo alifático sustituido o no sustituido, un grupo aromático sustituido o no sustituido o un hidrógeno; y n es un número entero que tiene un valor de aproximadamente 1 a aproximadamente 20, con un medio ácido para generar la composición de ácido sulfónico libre correspondiente;

poner en contacto la composición de ácido sulfónico libre con un compuesto cuaternario para formar una mezcla de neutralización,

extraer la mezcla de neutralización con un segundo disolvente para proporcionar un extractante; y

evaporar sustancialmente todo el disolvente del extractante para aislar un compuesto organosilícico de onio cuaternario que tiene la fórmula (I)



en la que cada R¹ comprende independientemente un grupo alifático o aromático sustituido o no sustituido; X comprende fósforo o nitrógeno; cada R² comprende independientemente un grupo alifático o aromático sustituido o no sustituido; cada R³ comprende independientemente un grupo funcional alifático sustituido o no sustituido, grupo aromático sustituido o no sustituido o un hidrógeno; y "n" tiene un valor de 1 a 20.

9. Un procedimiento para preparar 3-trimetilsililpropanosulfonato de tetra-n-butilfosfonio que comprende:

poner en contacto una solución que comprende un primer disolvente y 3-trimetilsililpropanosulfonato sódico con una resina de intercambio iónico ácida para generar una solución del ácido 3-trimetilsililpropanosulfónico libre;

poner en contacto la solución de ácido 3-trimetilsililpropanosulfónico libre con hidróxido de tetra-n-butilfosfonio para formar una mezcla que tiene un pH de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 5,5;

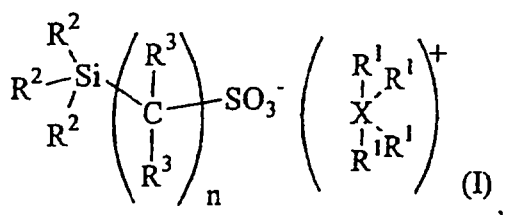
extraer la mezcla con un segundo disolvente para formar un extractante que comprende 3-trimetilsililpropanosulfonato de tetra-n-butilfosfonio; y

evaporar sustancialmente todo el disolvente del extractante para aislar 3-trimetilsililpropanosulfonato de tetra-n-butilfosfonio.

10. Un procedimiento para preparar una composición de polímero termoplástico antiestático que comprende:

mezclar en seco un polímero termoplástico con un compuesto organosilícico de onio cuaternario, o

combinar un compuesto organosilícico de onio cuaternario con una resina termoplástica en estado fundido, estando representado el compuesto organosilícico por la fórmula:



ES 2 306 896 T3

en la que cada R^1 comprende independientemente un grupo alifático o aromático sustituido o no sustituido; X comprende fósforo o nitrógeno; cada R^2 comprende independientemente un grupo alifático o aromático sustituido o no sustituido; cada R^3 comprende independientemente un grupo funcional alifático sustituido o no sustituido, grupo aromático sustituido o no sustituido o un hidrógeno; y “n” tiene un valor de 1 a 20.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65