

## PROVA CHIMICA 2011-2012

### Lettera del cliente

[0001] Il nostro centro di ricerche, specializzato in elastomeri sintetici, ha di recente sviluppato composizioni poliuretatiche per soles di calzature che hanno la capacità di dissipare cariche elettrostatiche.

[0002] Come saprete, i poliuretani sono polimeri termoindurenti in cui la catena polimerica è costituita da legami uretanici  $-(NH)-(C=O)-O-$  che vengono ottenuti per reazione di un poliisocianato con un poliolo.

[0003] I poliuretani elastomerici sono ampiamente utilizzati nel settore calzaturiero per preparare soles di calzature per il lavoro, lo sport e il tempo libero. Per vari motivi, è desiderabile che tali calzature siano dotate di proprietà antistatiche. Ad esempio, le scarpe indossate da persone che maneggiano apparecchiature elettroniche devono essere in grado di ridurre la possibilità di accumulo di cariche elettrostatiche che si verificano tra il lavoratore e altri oggetti. Tali cariche sono infatti dannose per i componenti elettronici.

[0004] Inoltre, alcune applicazioni mediche e le operazioni di camera sterile richiedono un ambiente privo di polvere. Calzature antistatiche riducono la tendenza ad introdurre polvere e sporco negli ambienti di lavoro per attrazione elettrostatica.

[0005] In presenza di sostanze esplosive, l'uso di calzature antistatiche è essenziale per evitare scintille.

[0006] Infine, calzature antistatiche sarebbero auspicabili nell'utilizzo quotidiano, in particolare in climi secchi, per ridurre le fastidiose scariche elettrostatiche tra chi le calza ed oggetti metallici circostanti.

[0007] Molti tentativi sono stati fatti per rendere i poliuretani antistatici. Ad esempio, è noto l'uso di agenti antistatici, come composti di ammonio quaternario, applicati in modo da formare uno strato superficiale per impartire conducibilità al poliuretano. Tuttavia con questo metodo tali agenti vengono facilmente e rapidamente consumati. È anche noto incorporare cariche di materiale conduttivo nel poliuretano, ma tali cariche tendono a modificare le proprietà fisiche e le caratteristiche di lavorazione del poliuretano, rendendolo inadatto per le applicazioni desiderate. Queste cariche devono anche essere usate in quantità relativamente grandi, influenzando negativamente sul costo del materiale finale.

[0008] Di conseguenza, i nostri laboratori si sono dedicati a cercare una suola poliuretatica antistatica che presentasse eccellenti proprietà di dissipazione delle cariche elettrostatiche, e che utilizzasse un agente antistatico in quantità relativamente bassa in modo da non alterare significativamente le proprietà fisiche del poliuretano e da non pesare eccessivamente sui costi.

[0009] Abbiamo trovato che si può preparare una suola poliuretatica antistatica migliorata facendo reagire, insieme ai precursori del poliuretano (poliisocianati e polioli), un sale metallico ionizzabile. Con ionizzabile si intende che il sale fornisce ioni mobili in presenza di un campo elettrico.

[0010] Sorprendentemente, l'inclusione di quantità molto piccole del sale metallico ionizzabile impartisce un ottimo comportamento antistatico alla suola della scarpa, con un'influenza minima sulle proprietà del poliuretano. Il sale metallico ionizzabile utilizzato come antistatico può quindi essere impiegato nella composizione senza causare effetti indesiderati. Poiché l'agente antistatico è disperso in tutto il polimero, i suoi vantaggi non vengono persi a causa di erosione della superficie della suola. Inoltre, l'agente antistatico non tende a trasudare significativamente dal poliuretano nel tempo, fornendo quindi prestazioni relativamente costanti per tutta la durata della suola.

[0011] Per essere efficace senza causare effetti indesiderati, il sale metallico ionizzabile va utilizzato in quantità da 0,01 a 1 parti in peso, meglio da 0,1 a 0,5 parti in peso, per 100 parti in peso di componente poliolo. Utilizzandone meno di 0,01 parti in peso si ottiene un effetto antistatico insufficiente, mentre utilizzandone più di 1 parte in peso si deteriora la qualità delle celle del prodotto finale espanso.

[0012] Il sale metallico ionizzabile contiene almeno un catione metallico che è in associazione ionica con almeno un anione.

[0013] Il catione può essere di qualsiasi metallo in grado di dar luogo ad un sale ionizzabile con uno o più anioni. Preferibilmente, il metallo è un metallo alcalino, un metallo alcalino-terroso, Co, Ni, Fe, Cu, Cd, Zn, Sn, Al o Ag.

[0014] L'anione può essere qualsiasi anione in grado di formare un sale ionizzabile con il catione metallico. Anioni utilizzabili sono le basi coniugate degli acidi inorganici, quelli derivanti da acidi carbossilici comprendenti da 2 a 4 atomi di carbonio o gli anioni tetra-aril-borato. Esempi di anioni utilizzabili sono  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SCN^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $HSO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_3^{3-}$ ,  $HPO_3^{2-}$ ,  $H_2PO_3^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $CH_3COO^-$  e tetra-fenil-borato (TFB).

[0015] Con l'eccezione dei sali metallici basati su anioni tetra-aril-borato, che non risultano essere mai stati utilizzati in composizioni polimeriche, l'effetto antistatico di sali metallici basati sugli altri anioni è noto. Non siamo però a conoscenza che ne sia mai stato descritto l'uso in relazione a composizioni poliuretatiche espanse.

[0016] Abbiamo notato che i sali metallici comprendenti l'anione tetra-fenil-borato, oltre a presentare vantaggi quali bassa corrosione, bassa reattività con metalli, acqua o altri materiali che sono spesso presenti nel polimero, consentono di ottenere le migliori prestazioni antistatiche. In particolare sono preferiti i sali monovalenti dell'anione tetra-fenil-borato quali il tetra-fenil-borato di sodio (NaTFB). Riteniamo che anche altri anioni tetra-aril-borato siano analogamente vantaggiosi.

[0017] Abbiamo inoltre notato che l'aggiunta di un monoestere del glicerolo migliora sensibilmente la capacità antistatica. Esempi di tali composti sono il gliceril monostearato (GMS) e il gliceril monopalmitato (GMP). Il GMS si è dimostrato particolarmente efficace. Tali composti vanno utilizzati in quantità come parti in peso rispetto al sale metallico ionizzabile non più del doppio e non meno della metà.

[0018] Al fine di ottenere un materiale finale di interesse commerciale per la fabbricazione di soles di scarpe, è essenziale includere nella miscela di reazione un agente espandente in quantità tale da ottenere una densità del materiale espanso compresa tra 10 e 100 kg/m<sup>3</sup>. Agenti espandenti utilizzabili sono acqua e i composti alogenati del metano come cloruro di metilene, dicloro-

difluorometano e trifluoromonoclorometano. La quantità di agente espandente varia in funzione del tipo di agente ma è normalmente compresa tra 0,06 e 2,4 parti per 100 parti peso di poliolo.

L'agente espandente preferito è l'acqua in una quantità da 0,1 a 2 parti per 100 parti peso di poliolo.

[0019] In aggiunta ai componenti che precedono, la miscela di reazione può inoltre contenere vari componenti opzionali. Un componente opzionale che è conveniente utilizzare è un catalizzatore per la reazione del poliisocianato con il poliolo. Catalizzatori adatti comprendono composti organometallici e composti di ammina terziaria.

[0020] Un tensioattivo può essere utilizzato nella miscela di reazione per stabilizzare la miscela da espandere finché risulti sufficientemente indurita da mantenere una struttura cellulare. Tensioattivi adatti comprendono tensioattivi siliconici. Inoltre, altri componenti quali cariche riempitive, fibre, additivi distaccanti, pigmenti e antiossidanti possono essere impiegati come è ben noto nella tecnica.

[0021] La suola poliuretana antistatica si prepara facendo reagire in uno stampo chiuso, a temperature comprese tra 20°C e 70°C e pressioni comprese tra 2 e 7 bar, una miscela di reazione comprendente:

(a) poliisocianato,

(b) poliolo,

(c) agente espandente e

(d) agente antistatico.

[0022] Il poliisocianato va utilizzato in quantità tale da fornire da 0,9 a 1,1, preferibilmente 0,95-1,05, gruppi isocianato per gruppo contenente idrogeno attivo del poliolo presente nella miscela di reazione.

[0023] Nella seguente tabella sono riportati i risultati della sperimentazione effettuata. Le quantità sono espresse come parti in peso per 100 parti di poliolo.

No. Campione	Agente antistatico		Quant. GMS	Quant. H <sub>2</sub> O	Tempo di decadimento della carica elettrostatica (sec)	Resistività superficiale (log ohm)	Qualità celle nell'espanso
	Tipo	Quant.					
1	Assente	0	0	1,0	18,0	13,6	buona
2	CH <sub>3</sub> COONa	0,5	0	1,0	1,5	11,5	accettabile
3	CH <sub>3</sub> COONa	0,5	0,5	1,0	0,2	10,3	accettabile
4	NaCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	0,5	0	1,0	1,0	11,5	accettabile
5	NaCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	0,5	0,5	1,0	0,1	10,1	accettabile
6	NaTFB	0,1	0	1,0	0,2	9,7	buona
7	NaTFB	0,5	0	1,0	0,1	9,5	buona
8	NaTFB	1,0	0	1,0	0,1	9,5	buona
9	NaTFB	2,0	0	1,0	0,1	9,6	cattiva
10	NaTFB	0,5	0,5	1,0	0,01	8,9	buona
11	Assente	0	0,5	1,0	2,3	12,1	cattiva
12	NaTFB	1,0	0	0	16,7	13,1	inesistenti

[0024] Come si può osservare dai dati esposti in tabella, l'incorporazione di piccolissime quantità di agenti antistatici fornisce miglioramenti significativi nel tempo di decadimento della carica elettrostatica e nella resistività superficiale, che sono parametri indicatori dell'efficacia dell'effetto antistatico. Come si può vedere confrontando i campioni da 6 a 9, aumentando la quantità di agente antistatico (sempre lo stesso) non si ha nessun sostanziale miglioramento nelle proprietà elettriche, mentre si deteriora la qualità delle celle nel materiale espanso finale. Analogamente si osserva in presenza del solo GMS (campione 11). Il campione 12, infine, evidenzia l'inefficacia dell'agente antistatico quando utilizzato in assenza di agente espandente.

[0025] Un ulteriore aspetto positivo che abbiamo notato riguarda il fatto che la tendenza del GMS a migrare verso la superficie del manufatto risulta inibita quando il GMS è utilizzato in combinazione con il sale metallico ionizzabile. Riteniamo che tale effetto possa essere vantaggiosamente sfruttato anche al di fuori del campo dei poliuretani, in qualsiasi altra composizione polimerica.

[0026] Riteniamo che il materiale poliuretano espanso ottenuto, grazie alle sue caratteristiche elettrostatiche, possa trovare impiego anche in altri settori, quali la fabbricazione di materassi ad esempio. Gli altri manufatti ottenibili possono essere preparati con lo stesso procedimento con cui si prepara la suola.

[0027] Alleghiamo copia del documento anteriore D1 che riteniamo essere utile al fine di inquadrare la presente innovazione.

## DOCUMENTO D1

### Recenti sviluppi negli additivi antistatici per i materiali polimerici – La Chimica e l'Industria, N.3, Marzo 2011

Additivi antistatici vengono ampiamente utilizzati nei materiali polimerici impiegati in molte applicazioni, dall'imballaggio (film, contenitori termoformati, bottiglie in PET) al settore automobilistico a quello degli elettrodomestici (o loro componenti) che necessitano di verniciatura. Vengono impiegati inoltre per realizzare la schermatura di emissione ad alta frequenza di apparecchiature elettriche ed elettroniche.

I produttori di additivi antistatici continuano a migliorare la loro offerta perfezionando i composti noti ed introducendo nuove classi di composti con migliorata efficacia nell'effetto antistatico.

Si tratta generalmente di composti idrofili che diminuiscono la resistenza superficiale delle materie plastiche, impedendo così l'attrazione della polvere o di altri inconvenienti derivanti dalla carica elettrostatica dovuta all'attrito. Gli additivi conduttori permettono di ridurre la resistività superficiale del materiale polimerico di diversi ordini di grandezza.

Essi possono essere distinti in agenti "temporanei" e "permanenti". I primi tendono a migrare in superficie creando uno strato sottile su di essa che attrae molecole di acqua le quali costituiscono uno strato conduttivo che evita l'accumulo di cariche elettrostatiche. Essi hanno pertanto un'azione limitata nel tempo. Tipici agenti antistatici temporanei sono fenoli alchilici a catena lunga, ammine etossilate ed esteri del glicerolo come il gliceril monostearato (GMS).

Mentre gli antistatici temporanei offrono efficiente protezione per applicazioni a breve termine, altre applicazioni necessitano protezione a lungo termine e/o migliore efficacia. Per queste applicazioni possono essere utilizzati additivi antistatici permanenti o conduttivi quali nerofumo, fibre conduttive e nanomateriali.

Di recente sono stati introdotti nuovi additivi antistatici basati su materiali conduttori finemente suddivisi, quali microtrucioli di alluminio, microfibre di acciaio, sfere e microsfele di vetro argentate, microfibre di grafite nichelata.