



PATENTE DE INVENCION
=====

Le A 8200-Sp.

301970

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento de obtención de masas elástico-
termoplásticas con propiedades antiestáticas."
=====

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.
=====

La presente invención se refiere a masas
moldeadas a base de mezclas de polimerizados mixtos
elásticos-termoplásticos con propiedades destacada-
mente antiestáticas y simultáneamente con propieda-
des mecánicas buenas, así como a un procedimiento
5..

301970



- para la obtención de estas mezclas de polimerizados mixtos. Las conocidas masas termoplásticamente deformables, a base de mezclas de polimerizados mixtos, a base de mezclas de polimerizados mixtos de polimerizados del butadieno, estirolo y acrilonitrilo, muestran con ventaja especial la combinación de una elevada resistencia al golpe con elevada dureza y resistencia a la tracción, así como buena elaboración. Para muchos fines de aplicación tienen sin embargo estos materiales conocidos la esencial desventaja de que poseen una elevada resistencia superficial eléctrica que, en lo que se refiere al comportamiento electroestático de éstos productos, tiene un efecto muy desventajoso. Así muestran por ejemplo los objetos fabricados de estas masas moldeables un empolvamiento rápido y para muchas finalidades indeseado.
- 5.
- 10.
- 15.

- Para evitar ó para reducir la carga electroestática de las masas termoplásticas, tales como acetato de celulosa o propionato de celulosa, ya se han propuesto varios procedimientos. Así se exponen por ejemplo tales cuerpos moldeados de tales material a una atmósfera saturada con humedad. Mediante absorción de una cantidad determinada de vapor de agua se reduce la resistencia superficial de estos cuerpos moldeados, de manera que ya no se presenta un empolvamiento y ensuciamiento. La desventaja esencial de éste método consiste en que los cuerpos moldeados, al reposar en aire seco, vuelven a perder de nuevo muy rápidamente sus propiedades antiestáticas inicialmente buenas. Otra posibilidad para reducir la carga electroestática, por ejemplo en las poliolefinas, consiste en que la superficie de los cuerpos moldeados fabricados
- 20.
- 25.
- 30.

301970



de tales materiales se tratan ulteriormente con agentes y, mediante la formación de una película de conductibilidad, se evita la carga electroestática. Este método tiene la desventaja de que tal película se frota o se desgasta muy rápidamente con el uso, que el agente antiestático empleado frecuentemente es muy hidrocópico y, por lo tanto, se estropea la superficie de la pieza moldeada, o que el agente antiestático a veces fisiológicamente no es inocuo.

También se ha propuesto ya, el introducir sustancias de efecto antiestático, tales como por ejemplo, aminas, amidas, sales de bases de amonio cuaternarias, ácidos sulfónicos, arilo-alquilosulfonatos, ácidos fosfóricos, poliglicoles y sus derivados, éster del ácido grado de poliglicoles, éster arílico y alquílico de poliglicoles, así como también polialcoholes, dentro de las masas termoplásticas antes de su elaboración. Para obtener un efecto antiestático suficiente se habrían de añadir estas sustancias en tal cantidad, que las propiedades mecánicas de los cuerpos moldeados fabricados de este material ya no cumplirían las exigencias, es decir, que sería inevitable un considerable retroceso de la dureza, de la rigidez y de la consistencia térmica. En todas estas sustancias conocidas de efecto antiestático éste se basa a fin de cuentas, en que sobre la superficie de la pieza moldeada se desarrolla una película de humedad que mejora la conductibilidad superficial.

En la patente francesa 1.250,926 se describe, para evitar la carga electroestática de cuerpos moldeados, obtenidos de poliolefinas, la adición de glicoles polialquilénicos con un peso molecular de 200 - 1200 como agente de efecto antiestático. Los glicoles polialquilénicos em-

301970



- pleados, que se usan en una concentración del 0,01 - 0,5 porciones en peso, poseen sin embargo solo un efecto suicida cuando su solubilidad en agua asciende por lo menos a 0,5 g por 100 g de agua, medido a una temperatura de 25°C. Las masas moldeadas, cuya carga electrostática se reduce mediante la adición de tales glicoles polialquilénicos solubles en agua -desarrollo de una película de agua en la superficie - pierden sin embargo sus propiedades antiestáticas en todos los casos en los cuales los cuerpos moldeados fabricados con ello - tal y como es frecuentemente en el caso en la práctica - entran durante un tiempo más o menos largo en contacto con agua o humedad.
- 5.
- 10.

- Se ha descubierto ahora que se pueden obtener materiales sintéticos termoplásticamente deformables a base de mezclas de polimerizados mixtos de un polimerizado elástomero del butadieno y un polimerizado mixto termoplástico a base de estírol-nitrilo acrílico, que, además de las buenas propiedades mecánicas características para estos productos, también muestran un comportamiento electrostático muy bueno, si tales mezclas de polímeros se mezclan con pequeñas cantidades de glicoles polipropilénicos con un peso molecular medio de aproximadamente 2000 - 5000. Tratase aquí de glicoles polipropilénicos de caracter prácticamente insoluble en agua. Este efecto resultó sorprendente, ya que el efecto antiestático, al emplear estos glicoles polipropilénicos, evidentemente no se basa en la formación de una película de agua sobre la superficie de los cuerpos moldeados, tal y como es el caso en los medios auxiliares hasta ahora conocidos, sino
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

301970



que el efecto antiestático es, a partir de un valor de hinchazón determinado, ampliamente independiente del contenido de humedad de la pieza moldeada o de su ambiente. Debido a la total insolubilidad en agua de los glicoles polipropilénicos que se emplean, sus propiedades no se pierden en el agua, aún cuando los cuerpos moldeados se almacenen en ella.

En detalle se descubrió que tales masas termoplásticamente deformables con propiedades antiestáticas, con simultáneamente elevada resistencia a la tensión al golpe y al entallamiento, así como muy buena resistencia al calor, han de estar constituidos de:

5. A. 5 - 99 por ciento en peso, preferentemente
5 - 60 por ciento en peso de un polimerizado mixto de tapón, obtenido por polimerización mixta de tapón de : a) 10 - 95 % en peso, preferentemente 10 - 80% en peso de una mezcla de:
 - 1) 50 - 90 % en peso de estírol y
 - 2) 50 - 10 % en peso de nitrilo acrílico, pudiéndose sustituir estos dos componentes total o parcialmente por sus corres pondientes derivados alquílicos, sobre
15. b) 90 - 5% en peso, preferentemente 90 - 20% en peso de un polimerizado de una diolefina conjugada con una parte de por lo menos 80 % en peso de diolefina conjugada copolimerizada y
20. B. 0 - 94% en peso, preferentemente 10 - 92 % en peso de un polimerizado mixto termoplástico de
 - a) 50 - 95 % en peso de estírol y
 - b) 50 - 5 % en peso de nitrilo acrílico o los
25. derivados alquílicos de estos dos componentes, no debien-
- 30.



301570

- do la suma del nitrilo acrílico y estirolo en los compo-
nentes, A y B juntos quedar por debajo de 50 % en
peso, y
5. G. 1 - 10 % en peso de un glicol polipropilénico con un
peso molecular medio entre 2000 y 5000.
10. De lo anteriormente expuesto se desprende que
los monómeros formadores de resinas (es decir, el esti-
rol y el nitrilo acrílico) se mezclan preferentemente
en forma de copolimerizado B con el componente de poli-
merizado de tapón A (como se aprecia de los márgenes de pre-
ferencia arriba indicados).
15. Además, en principio también es posible taponar
desde un principio estos monómeros de resina en total so-
bre la base de tapón descrita bajo A, en cuyo caso se
puede prescindir de una mezcla especial con componente
B resina-copolimero (como también se desprende de la con-
dición de que la suma del nitrilo acrílico y el estirolo
en los componentes A y B juntos no debe quedar por
debajo del 50 % en peso).
20. De acuerdo con una forma de ejecución preferen-
te de la presente invención se compone la base de tapón
del componente de polimerización mixto de tapón A arri-
ba mencionado, es decir, el polimerizado de una diolefi-
na con una parte de por lo menos 90 % de diolefina conju-
gada, de un homopolimerizado de bitadieno.
25. Según un variante de la presente invención se
pueden, en lugar de polibutadienos como base de tapón,
para la obtención del polimerizado mixto de tapón del
componente A, emplear polimerizados mixtos de diolefinas
conjugadas entre sí, tal como por ejemplo polimerizados
- 30.



30 1970

- mixtos del butadieno con isopreno y otros 1,3-dienos, así como polimerizados mixtos de diolefinas conjugadas con una parte de hasta un 10 % de otro compuesto monovinílico copolimerizable, tal como por ejemplo estirolo y/o nitrilo acrílico. Asimismo es además posible sustituir el estirolo, así como el nitrilo acrílico, a agregar como tapón (componente de tapón) total o parcialmente por derivados alquílicos de estos compuestos, especialmente α -metiloestirolo o estiroles núcleo sustituidos o metacrilonitrilo.
- 5.
10. De especial interés como base de tapón son los polimerizados con un contenido de por lo menos 90 % de butadieno copolimerizable que tiene un contenido de gel (es decir, parte insoluble en tolueno) de más del 80 %.
15. Según otra forma de ejecución preferente se emplea como componente B de polimerizado mixto un polimerizado mixto termoplástico de estirolo y nitrilo acrílico que tenga un valor K según Fikentscher (Cellulosechemie 13, 58 (1932) de por lo menos 55, preferentemente por lo menos 58 - 70. Especialmente al tener en consideración esta forma de ejecución preferente se obtienen productos que, además de una buena elaboración y buenos valores mecánicos, muestran también una elevada resistencia al calor. Esto resulta especialmente sorprendente, ya que según las experiencias de hasta ahora, era de esperar que las mezclas con resinas de elevados valores K muestren una mala aptitud a la elaboración y por otra parte la resistencia al calor se reduzca fuertemente por la adición de un glicol polipropilénico. En el componente de
- 20.
- 25.
30. polimerizado mixto B termoplástico pueden igualmente es-



301970

tar sustituidos el estiro ℓ y el nitrilo acrílico total ó parcialmente por derivados alquílicos de éstos componentes, especialmente el α -metiloestiro ℓ y/o estiroles sustituidos en el núcleo, o nitrilo metacrílico. De interés son a éste respecto ante todo los polimerizados mixtos termoplásticos de 45 - 65 % en peso de estiro ℓ y - 5 - 35 % en peso de nitrilo acrílico, pudiendo estar el estiro ℓ totalmente sustituido por α -metiloestiro ℓ .

10. En el margen de la presente invención se emplean como componentes C glicoles polipropilénicos que tengan un peso molecular de por lo menos aproximadamente 2000 hasta 5000 (margen de defecto \pm 100) y sean prácticamente insolubles en agua. Según una forma de ejecución preferente de la presente invención se emplea como componente C
15. un glicol polipropilénico totalmente lineal con un peso molecular de 2000 y un índice OH de 56.

La determinación del peso molecular medio de los glicoles polipropilénicos se efectuó con la ultracentrífuga.

20. La obtención del componente de polimerizado mixto de tapón A se puede efectuar en forma en si conocida por polimerización del monomero a taponar (estiro ℓ y nitrilo acrílico) en el latex de la polidiolefina que sirve como base, por ejemplo polibutadieno). Aquí se produce
25. fundamentalmente en igual forma como para la obtención del componente de resina B.

- Como base de tapón para la obtención de A sirve una 1,3-diolefina, preferentemente un latex de homopolimerizado o polimerizado mixto de butadieno con una parte de
30. por lo menos 90 % de 1,3-diolefina en el polimerizado, efec



301970

tuándose su preparación por polimerización de emulsión de los monómeros en forma en principio ya conocida. Aquí se pueden emplear fundamentalmente los medios de emulsión reguladores, catalizadores, electrolitos descritos para la obtención de B en los límites allí indicados.

5. La obtención del componente de polimerizado mixto termoplástico de estírol y nitrilo acrílico se efectúa preferentemente por polimerización de los monómeros en emulsión acuosa. Aquí se pueden emplear las cantidades de agua usuales, emulsionadores, reguladores, catalizadores de polimerización, reguladores del pH y otros aditivos. Por ejemplo asciende la concentración de monómeros o de polimerizado al 20 - 50 %, es decir, que por 100 partes en peso de monómero se emplean 400 - 100 partes en peso de agua. Como emulsionadores utilizables sean mencionados como ejemplo; sales de sodio, potasio-amonio, de ácidos grasos de cadena larga con 10 - 20 átomos de carbono, sulfatos alquílicos con 10 - 20 átomos de C, sulfonatos alquílicos con 10 - 20^{átomos}/de C, sulfatos alquilarfílicos con 10 - 20 átomos de C, ácidos de resina (por ejemplo los derivados del ácido abietínico). Preferentemente se emplean aquellos emulsionadores que por debajo de un pH=7, por formación del ácido libre, pierdan sus propiedades emulsificadoras.
- 10.
- 15.
20. Como reguladores se pueden agregar, para regular el peso molecular y con ello para mantener el valor K deseado, por ejemplo, mercaptanos de cadena larga, tal como el mercaptano dodecílico.
25. Como catalizadores de la polimerización pueden servir compuestos per-orgánicos o inorgánicos, o compues-
- 30.

301970



tes azo, tal como por ejemplo persulfato potásico o amónico, hidroperóxido de butilo terc., hidroperóxido cumólico, dinitrilo del ácido axodisobutírico. También es posible emplear los sistemas Redox de los compuestos per mencionados y medios de reducción, especialmente los ácidos del azu

5. fre de baja valencia, tal como sulfoxilato formaldehídico, además las bases, tales como trietanolamina y otras.

10. Como reguladores del pH se pueden agregar, por ejemplo, las sales del ácido ortofosfórico ó ácido pirofosfórico. La polimerización se puede realizar a valores pH entre aproximadamente 2 y 11; preferentemente se trabaja a un pH de 7 - 11.

La temperatura de polimerización puede ascender a unos 20 -, 100°C, preferentemente 40 - 90°C.

15. La adición de los glicoles polipropilénicos a los componentes de polimerizado mixto a emplear según el presente procedimiento y los componentes de polimerizado mixto de tapón elastómeros se puede efectuar en sí según distintos procedimientos.

20. 1) Es posible mezclar el glicol polipropilénico en el coagulado de la mezcla de latex de los componentes A y B, con lo que el poliéter mismo se absorbe relativamente bien en presencia de agua.

25. 2) Los glicoles polipropilénicos se pueden elaborar por los efectos de grupos mezcladores adecuados, por ejemplo extrusoras de husillo simple o doble, o mezcladores Banbury, en el polvo seco de la mezcla de polimerizado mixto, convenientemente bajo la adición simultánea de pigmentos, etc.

30. 3). Según una forma de ejecución preferente de



301970¹

la presente invención se mezcla una emulsión del glicol polipropilénico (como se indica másadelante) con la mezcla de los látices de los componentes A y B, conveniente a temperatura ambiente, y ésta mezcla a continuación se

5. coagula en forma conocida. Ha demostrado ser especialmente ventajoso emplear emulsiones de glicol polipropilénico de partes lo más finas posible.

La preparación de la emulsión de glicol polipropilénico se puede efectuar introduciendo con ayuda de un

10. agitador de elevadas revoluciones. Las cantidades de agua a emplear ascienden convenientemente a 0,5 - 2 partes de agua por 1 parte de poliéter. Como emulsionadores entran los mismos en consideración que se emplean para la obtención del polimerizado de tapón y del polimerizado mixto

15. de estírol-nitriloacrílico (véase arriba). Sus cantidades ascienden convenientemente a 0,5 - 5 % referido al glicol polipropilénico.

La coagulación de las mezclas según el procedimiento preferente (véase 3) se puede efectuar según métodos conocidos, mezclando la mezcla de latex poliéter con

20. un electrolito, especialmente sales ó ácidos inorgánicos y en caso dado calentando a temperatura más elevada. La clase del medio de coagulación a emplear depende de los emulsionadores existentes en la mezcla. Con medios que actúen tanto en zona ácida, como también en la alcalina, como

25. emulsionadores (sulfatos y sulfonatos alcalinos) se emplean principalmente electrolitos, tales como por ejemplo, cbruro sódico, cloruro de calcio, sulfato de magnesio ó sulfato de aluminio. En los emulsionadores, que en la zona ácida ya

30. no poseen ningún efecto emulsionador basta para la coagu-

301970



lación. También es posible producir la coagulación enfriando la mezcla a temperaturas por debajo de 0°C ("Congelación").

- La elaboración de los coagulados se efectúa de forma análoga a los procedimientos conocidos para la elaboración de coagulados de mezclas de polimerizados mixtos elásticos-termoplásticos, es decir, separando los coagulados, lavando libre de electrolito o neutro y secando convenientemente en vacío a una temperatura que se encuentra por debajo de los 100°C. El material secado se condensa a continuación en grupos adecuados, tal como por ejemplo, laminadores a temperaturas entre unos 130°C y 180°C y se homogeniza, así como en caso dado a continuación se granula. Las masas compactas y simultáneamente antiestáticas, así obtenidas, se pueden someter en las máquinas de elaboración usuales, tal como por ejemplo, máquinas de inyección, a los procesos de moldeado conocidos.
- 5.
- 10.
- 15.

- Es posible agregarles a las masas termoplásticas, que se obtienen según el presente procedimiento, los materiales de relleno usuales, medios para la protección contra el envejecimiento, pigmentos o lubricantes, tal como por ejemplo, estearato de cinc, estearato de calcio o ceras.
- 20.

- Las masas obtenidas de acuerdo con la presente invención se caracterizan porque, además de buenas características mecánicas, es decir elevada dureza, elevada resistencia al entallamiento (también a temperaturas bajas) y buena elaboración, muestran una resistencia térmica muy buena y simultáneamente un comportamiento antiestático muy bueno. Esto resulta muy sorprendente ya que hasta
- 25.
- 30.

301970



- ahora se suponía generalmente que las propiedades anti-estáticas de una substancia estaban directamente ligadas con el desarrollo de una película de humedad en la superficie de la pieza moldeada. Además era de esperar que
5. por la adición del componente de poliéster se redujeran considerablemente la dureza y la resistencia al calor de tales mezclas de polimerizado. Sorprendentemente en las masas moldeadas según la presente invención no se presenta un efecto de esta clase tal y como se puede apreciar
10. muy fácilmente de los ejemplos mencionados a continuación.

Las partes indicadas en los ejemplos siguientes son partes en peso, siempre que no se indique otra cosa.

- EJEMPLO 1.- 23.170 g de un latex al 30,3 % de un polimerizado de tapón de 36 partes de estirolo y
15. 14 % de nitrilo acrílico sobre 50 partes de polibutadieno (tamaño medio de la partícula en el latex 0,4 - 0,6 μ medido con la ultra-centrifuga), se mezclan con 29.410 g de un latex al 44,2 % de un polimerizado mixto de 72 partes de estirolo y 28 partes de nitrilo acrílico con un valor K de 59,3 y una viscosidad intrínseca de 0,80 η 0,71
20. y 3353 g de una emulsión al 30 % acuosa de un glicol polipropilénico lineal con un peso molecular medio de 2000 (\pm 100). La proporción entre el polimerizado de tapón y la resina y el glicol polipropilénico asciende entonces a
35. 35 : 65 : 5. La mezcla de polimerizado-poliéster así obtenida se coagula con ayuda de un ácido acético al 2 %, el coagulado se separa, se lava neutro y a 70 - 80°C se seca en vacío. El material secado se condensa en un laminador calentado a 165°C y se homogeniza y se desmuza en
40. un molino de golpeo. Del granulado se preparan, por el



301970

proceso de inyección, barras pequeñas normalizadas de las cuales se determinan los valores mecánicos mencionados en la tabla 1 bajo 1 y los valores eléctricos mencionados en la tabla 2 bajo 1.

5. EJEMPLO DE COMPARACION A.- Análogo al ejemplo 1 se mezclan 3 270 g de latex al 29,2% de polimerizado de tapón de 36 partes de estirolo y 14 partes de nitrilo acrílico por 50 partes de polibutadieno (con un diámetro medio de partícula de 0,4 - 0,6 μ medido con ayuda de la ultra-centrífuga) con 4580 g de un latex al 44% de un polimerizado mixto de 72 partes de estirolo y 28 partes de nitrilo acrílico con un valor K de 59,3 y una viscosidad intrínseca de 0,80 - 0,71. La proporción del polimerizado de tapón : resina, asciende entonces a 35 : 65.
10. La elaboración y el ulterior tratamiento de la mezcla de polimerizado se efectúa como en el ejemplo 1. Muestra las características mecánicas y eléctricas indicadas en las tablas 1 bajo A y en la tabla 2 bajo A.
15. EJEMPLO 2.- 8680 g de un latex al 28,8 % de un polimerizado de tapón de 36 partes de estirolo y 14 partes de nitrilo acrílico sobre 50 partes de polibutadieno (tamaño medio de partícula en el latex 0,4 - 0,6 μ , medido con ayuda de la ultra-centrífuga) se mezclan con 16 970 g de un latex al 44,2 % de un polimerizado mixto de 72 partes de estirolo y 28 partes de nitrilo acrílico con un valor K de 59,3 y una viscosidad intrínseca de 0,80 - 0,71 y 1676,5 g de una emulsión acuosa al 30 % de un glicol polipropilénico lineal con un peso molecular medio de 2000 (\pm 100). La proporción del polimerizado de tapón:resina: poliéster asciende entonces a 25:75:5. La elaboración y ul
- 20.
- 25.
- 30.



301970

terior preparación de la mezcla de polimerizado-poliéster se efectúa en forma idéntica a como descrito en el ejemplo 1. Las masas obtenidas muestran las características mecánicas y eléctricas mencionadas en la tabla 1 bajo 2

5. y en la tabla 2 bajo 2.

EJEMPLO DE COMPARACION B:- Análogo al ejemplo 2 se mezclan

- 10. 2670 g de un latex al 29,0 % de un polimerizado de tapón de 36 partes de estírol y 14 partes de nitrilo acrílico sobre 50 partes de polibutadieno (tamaño de partícula medio en el latex 0,4 - 0,6 μ , medido con ayuda de la ultra-centrífuga) con 5340 g de un latex al 43,6 % de un polimerizado mixto de 72 partes de estírol y 28 partes de nitrilo acrílico con un valor K de 59,3 y una viscosidad intrínseca de 0,80 - 0,71. La proporción del polimerizado de tapón:resina asciende entonces a 25 : 75. La elaboración y/ulterior preparación se efectúa en igual forma como ya se ha descrito en el ejemplo 1. La mezcla de polimerizado muestra los datos mecánicos y eléctricos indicados en las tablas 1 y 2 bajo B.
- 15.
- 20.

T A B L A 1

Comparación de las mezclas de polimerizado-glicol polipropilénico según la presente invención con mezclas de polimerizado puras.

25.	<u>Ejemplos de ensayo.</u>		<u>Ejemplos de comparación.</u>	
	<u>(1)</u>	<u>(2)</u>	<u>(A)</u>	<u>(B)</u>
Parte de polimerizado de tapón	35	25	35	25
Parte de polimerizado mixto Estírol:Nitrilo acrílico 72:28 Valor K 59,3.....	65	75	65	75
30. Glicol polipropilénico Peso molecular: 2000 (\pm 100)	5	5	-	r

301970



		Ejemplos de ensayo.		Ejemplos de comparación	
		(1)	(2)	(A)	(B)
Resistencia al entallamiento kg/cm/cm ² según DIN 53453.					
	a 20°C	15,0	12,5	13,1	4,4
5.	a 0°C	13,8	6,9	9,4	4,4
	a -20°C	8,8	5,0	5,6	4,4
Dureza a la presión de bola kg/cm ² según DIN 53456					
		850	955	905	1060
Consistencia al calor seg. Martens °C.....					
		70	73-76	70	72-74
10.	Consistencia al calor seg. Vicat °C.....	113	120-121	113	120

15. Al comparar los resultados de los ejemplos de ensayo 1 y 2 con los ejemplos de comparación A y B se observa que las características mecánicas de los productos según la presente invención corresponden totalmente a las características mecánicas de las mezclas de polimerizado puras, es decir, que la dureza y la resistencia al calor no se han variado.

- - - - -



T A B L A 2

301970

COMPARACION DE LAS MEZCLAS DE POLIMERIZADO-POLIEER SEGUN LA PRESENTE INVENCIÓN CON MEZCLAS DE POLIMERIZADO FUERAS-CARACTERISTICAS ELECTRICAS.

EJEMPLOS	Parte de polimeri- zado de tapón.	Parte de Polimeri- zado mi- cular.	Parte de poliéter, peso mole- cular.	Resistencia superficial.	R en Ω	Participante de fricción poliacrolactam.		Participante de fricción nitrilo poliacrílico.	
						Carga límite V cm	Tiempo valor medio seg.	Carga límite V cm	Tiempo valor medio seg.
Ejemplo 1	35	5	2000	4	10^{13}	+ 1400	550	+ 1600	730
Ejemplo A	35	-	-	>	10^{14}	- 4000	> 3600	+ 7100	> 3600
Ejemplo 2	25	5	-	2	10^{13}	+ 960	280	+ 1000	480
Ejemplo B	25	-	-	>	10^{14}	- 2300	> 3600	+ 4500	> 3600

Al comparar los ejemplos de ensayo 1 y 2 según la presente invención con los correspondientes ejemplos de comparación A y B se aprecia claramente que no solo es inferior el valor de la correspondiente resistencia superficial, sino también la carga límite y el tiempo de valor medio están fuertemente reducidos.

POOR QUALITY

301970



Complemento a la tabla 2 y a todas las demás tablas que contienen datos eléctricos:

1) La resistencia superficial se mide según DIN 53482 o VDE 0303.

5. La resistencia de superficie y la carga se miden cada vez con igual clima.

Los valores indican la resistencia entre dos electrodos de 10 cm de longitud colocados a una distancia de 1 cm.

10. 2) La placa de material sintético a medir se monta mediante un anillo sobre un soporte elástico. Sobre la placa frota con una frecuencia de 1 Hz un brazo montado con el participante en la fricción. Con el aparato de medición del campo según Schwenkhagen se mide y registra la fuerza del campo entre la placa de prueba cargada por fricción y el cabezal de medición. Como participante en la fricción se emplearon tejidos que están cerca al extremo positivo y negativo de la serie de tensión triboeléctrica, tal como por ejemplo tejidos de policaprolactam o nitrilo poliacrílico.

15. 20. Para evitar errores de medición por cambio del material del participante en la fricción sobre la prueba de material sintético se emplea para cada medición una nueva prueba.

Se miden:

25. A.- El nivel de la carga según un número fijado de fricciones (duración de la fricción 30 segundos).

B.- El valor límite al que tiende la carga con mayor fricción.

C.- El tiempo en el que la carga, terminada la fricción,

30. ha bajado a la mitad de su valor (Tiempo de valor medio)



301970

Todas las mediciones se efectúan después de un suficiente acondicionamiento en un armario acondicionador. Para comparar se utiliza cada vez una prueba de comportamiento conocido.

5. EJEMPLOS 3, 4 y 5.-

El polimerizado de tapón que se emplea en los ejemplos 3 - 5 consistió asimismo de 36 partes de estirolo y 14 partes de nitrilo acrílico, que se taponaron sobre 50 partes del polibutadieno repetidas veces descrito.

10. Como componente resinoso se empleó nuevamente un polimerizado mixto de 72 partes de estirolo y 28 partes de nitrilo acrílico con un valor K de 60 y una viscosidad intrínseca de 0,93 - 0,87. Como glicol polipropilénico se empleó uno que tenía un peso molecular medio de 2000 (\pm 100) y un índice OH sw 56.

15. La obtención, elaboración y ulterior preparación de la mezcla de polimerizado-poliéster se efectuó en igual forma como ya antes descrito en el ejemplo 1. La proporción de polimerizado de tapón:polimerizado mixto de estirolo nitrilo acrílico:poliéster se varió en la forma siguiente:

Ejemplo	Polimerizado de tapón.	Polimerizado mixto.	Poliéster MG 2000
3	35	65	2
4	35	65	4
5	35	65	6

Los valores mecánicos y eléctricos de las masas moldeadas así obtenidas están representados en la tabla 3 y en la tabla 4 bajo 3, 4, y 5.



301970

11

T A B L A 3

		<u>Ejemplo de ensayo</u>		
		<u>(3)</u>	<u>(4)</u>	<u>(5)</u>
5.	Parte de polimerizado de tapón....	35	35	35
	Parte de polimerizado mixto esti- rol-nitrilo-acrílico 72:28 valor K 60, $\mu = 0,93-0,87$	65	65	65
	Glicol polipropilénico, Peso mole- cular 2000 (± 100)	2	4	6
10.	Resistencia al entallamiento kg/cm/ cm ² seg. DIN 53453:			
	a 20°C	14,4	14,4	15,5
	a 0°C	11,9	12,5	13,4
	a -20°C	8,1	10,-	10,-
	Dureza a la presión de bola kg/cm ² según DIN 53456, 60 seg.....	880	805	800
15.	Consistencia al calor seg. Martens °C... ..	72	72	72
	Consistencia al calor seg. Vicat °C 112-114	114	114	113



T A B F A 4

301970

CARACTERISTICAS ELECTRICAS EN PRESENCIA DEL CONTENIDO DE POLIEMER DE LA
MEZCLA DE POLIMERIZADO-POLIEMER.

EJEMPLOS.	Parte de polimerizado de tapón.	Parte de polimerizado de peso molecular.	Parte de polímero, peso molecular.	Resistencia superficial, R en Ω .	Participante de fricción poliacrílico.		Participante de fricción polipropilactam.	
					Carga límite V cm	Tiempo valor medio seg.	Carga límite V cm	Tiempo valor medio seg.
3	35	Valor K 60	2000	10^{14}	+ 880	3600	+ 2900	3600
4	35		4	$7 \cdot 10^{13}$	+ 1300	1000	+ 1700	1700
5	35		6	$2 \cdot 10^{13}$	+ 1700	490	+ 1700	450

POOR
QUALITY



301970

11 JUN

EJEMPLO 6.- 2000 g de una mezcla homogénea de 35 partes de polimerizado de tapón de 36 partes

de estírol y 14 partes de nitrilo acrílico sobre 50 partes de polibutadieno y 65 partes de un polimerizado mixto de 72 partes de estírol y 28 partes de nitrilo acrílico con un valor K seg.^m Finkentscher de 59,3 se mezclan intensamente con 40 g de estearato de cinc y 100 g de un glicol polipropilénico ramificado del peso molecular 4000 y un índice OH de 42, y se condensa en un laminador de 2 cilindros durante 10 minutos a 160° a una piel.

Después de enfriar se granula la piel en un molino cortador y del granulado así obtenido se fabrican por el procedimiento de inyección barras pequeñas normalizadas o discos redondos. Las características mecánicas y eléctricas determinadas en estos cuerpos de ensayo están mencionados en la tabla 4 bajo 5 y 6.

EJEMPLO 7, 8 y 9.-

Sustituyendo en el ejemplo 6 el glicol polipropilénico del peso molecular 4000 y un índice OH de 42 por glicoles polipropilénicos de la siguiente composición:

Ejemplo	Peso molecular	Índice OH
7	3000	56
8	2500	56
9	4000	60

y elaborando la mezcla de polimerizado-poliéster-medio deslizante en igual forma a como indicado en el ejemplo 6, se obtienen los valores mecánicos y eléctricos indicados en la tabla 4 y 5 bajo 7, 8 y 9.



301970

EJEMPLO DE COMPARACION C.- Si en lugar del glicol poli-
propilénico descrito en el ejemplo 6 del peso
molecular 4000 y un índice OH de 42 se emplea un glicol
polipropilénico del peso molecular 2000 y un índice OH de
56 y se elabora y prepara en igual forma a como descrito
5. en el ejemplo 6, entonces se obtienen las características
mecánicas y eléctricas mencionadas en la tabla 5 y 6 bajo
C.

T A B L A 5

10.

	Ejemplo de ensayo.		Ejemplo de ensayo.		Ejemplo de comparación.
	(6)	(7)	(8)	(9)	(C)

15.

Parte de polimerizado de tapón.....	35	35	35	35	35
-------------------------------------	----	----	----	----	----

Parte de polimerizado mixto.....	65	65	65	65	65
----------------------------------	----	----	----	----	----

Glicol polipropilénico.

20.

A. Peso molecular 2000, Índice OH 56.....	5	-	-	-	-
---	---	---	---	---	---

B. Peso molecular 2500, Índice OH 56.....	-	5	-	-	-
---	---	---	---	---	---

C. Peso molecular 4000, Índice OH 60.....	-	-	5	-	-
---	---	---	---	---	---

D. Peso molecular 4000, Índice OH 42.....	-	-	-	-	-
---	---	---	---	---	---

E. Peso molecular 2000..	-	-	-	-	5
--------------------------	---	---	---	---	---

25.

Resistencia al entallamiento kg/cm/cm² según DIN 53453

a 20°C	16,6	11,9	13,1	10,6	15,0
--------	------	------	------	------	------

a 0°C	6,9	6,3	6,3	6,3	13,8
-------	-----	-----	-----	-----	------

a -20°C	5,0	5,0	5,0	4,4	8,3
---------	-----	-----	-----	-----	-----

30.

Dureza a la presión de bola kg/cm² seg. DIN 53456, 60 seg.

920	920	915	930	900
-----	-----	-----	-----	-----

301979



Ejemplo de

Ejemplo de ensayo. comparación.

	(6)	(7)	(8)	(9)	(C)
Consistencia al calor seg. Martens 2C....	77	76	77	76	70
Consistencia al calor seg. Vicat 2C....	114	112	113	114	114

=====



301970

CARACTERISTICAS ELECTRICAS DE DISTINTAS MEZCLAS DE POLIMERIZADO-POLIETER EN DEPENDENCIA DEL PESO MOLECULAR DEL COMPONENTE DE POLIETER.

EJEMPLOS.	Parte de polimerizado de tapón.	Parte de polimerizado peso molecular.	Resistencia superficial. R en Ω	Participante de fricción poliacrolactam.		Participante de fricción nítrico poliacrílico.	
				Carga límite y cm.	Tiempo seg. valor medio	Carga límite y cm.	Tiempo seg. valor medio
6	35	65	7. 10 ¹³	+ 1700	630	+ 3100	920
7	35	65	4. 10 ¹³	+ 1300	540	+ 2100	800
8	35	65	3. 10 ¹³	+ 2300	570	+ 3600	690
9	35	65	3. 10 ¹³	+ 2600	730	+ 4000	1100
0	35	65	4. 10 ¹³	+ 1400	550	+ 1600	730

301970



EJEMPLO 10.- 8940 g de un latex al 30,2 % del polimerizado de tapón ya varias veces descrito se mezclan con 21500 g de un latex al 34 % de un polimerizado mixto de 70 partes de metiloestirolo y 30 partes de nitrilo-acrílico (valor K 60, viscosidad intrínseca 0,90 - 0,87) así como con 3353 g de una emulsión acuosa de un glicol polipropilénico lineal con un peso molecular medio de 2000 (\pm 100) y se elabora. La proporción del polimerizado de tapón : componente resinoso : poliéster asciende entonces a 27:73:5.

10. Después de laminar y granular muestra la masa moldeada, así obtenida, las características mecánicas y eléctricas mencionadas en la tabla 7 y tabla 8 bajo 10.

EJEMPLO DE COMPARACION D.- Si el componente de poliéster del ejemplo 10 no se agrega a la mezcla del polimerizado de tapón entonces se obtiene después de la elaboración y preparación ulterior una masa moldeada que tiene las características mecánicas y eléctricas indicadas en las tablas 7 y 8 bajo D.

T A B L A 7

	<u>Ejemplo de ensayo.</u>	<u>Ejemplo de comparacion.</u>
	<u>Ejemplo 10.</u>	<u>Ejemplo D.</u>
20. Parte en polimerizado de tapón.....	27	27
Parte de polimerizado mixto \sphericalangle -metiloestirolo-nitrilo acrílico, Valor K 60.	73	73
25. Parte de glicol polipropilénico Peso molecular 2000	5	-
Resistencia al entallamiento kg/cm/cm ²		
a 20°C.....	11,9	11,9
a 0°C.....	9,4	8,1
a -20°C.....	5,6	6,3

30.



301970

Ejemplo de ensayo.	Ejemplo de comparacion
Ejemplo 10.	Ejemplo D.

	Dureza a la presión de bola kg/cm^2 después de 60 seg.....	920	1040
	Consistencia al calor seg. Martens 20C.	80	82
5.	Consistencia al calor seg. Vicat 20C.	131	128



- 28 -

T A B U A 8



301970

DAOS ELECTRICOS DE DISTINTAS MEZCLAS DE POLIMERIZADO-POLIETER EN COMPARACION CON MEZCLAS DE POLIMERIZADO PURO.

EJEMPLOS.	Parte de polimerizado de tapón.	Parte de polimerizado de -metilacrilico.	Parte de polimerizado de polieter acular. 2000	Resistencia superficial. R en Ω	Participante de fricción poliisprolactem.		Participante de fricción nitrilo poliacrílico.	
					Carga límite V	Tiempo valor medio seg.	Carga límite V	Tiempo valor medio seg.
Ejemplo 10	27	73	5	2. 10 ¹³	- 1800	340	+ 1100	370
Ejemplo D	27	73	-	> 10 ¹⁴	- 3600	> 3600	+ 5100	> 3600



301970

- EJEMPLO 11.- 2340 g de un latex al 29 % de un polimerizado de tapón de 14 partes de estírol y 6 partes de nitrilo acrílico sobre 80 partes de polibutadieno (obtenido según el procedimiento de la patente alemana ...solicitud F 37972 IVD/39b) por taponado sobre un latex de botadieno con un tamaño de partícula medio inferior a $0,1 \mu$ (medido con ayuda de la ultracentrífuga) se mezclan con 5590 g de un latex al 43,6 % de un polimerizado mixto de 72 partes de estírol y 28 partes de nitrilo acrílico con un valor K de 60 y una viscosidad intrínseca de 0,93 - 0,87 así como con 508,2 g de una emulsión acuosa de un glicol polipropilénico lineal con un peso molecular de 2000. La proporción polimerizado de tapón:resina:poliéster asciende entonces a 22:78:5. La elaboración y ulterior preparación se efectúa en igual forma a como ya se ha descrito varias veces. Las masas moldeadas obtenidas muestran las características mecánicas y eléctricas indicadas en las tablas 9 y 10 bajo 11.
- EJEMPLO DE COMPARACION E.- En lugar de la mezcla de polimerizado-poliéster descrita en el ejemplo 11 se empleó aquí solo una mezcla de polimerizado de tapón-estírol-nitrilo acrílico-polimerizado mixto, como ya descrita en el ejemplo 11, en proporción 22:78. La masa de moldeo obtenida después de la elaboración y preparación muestra los valores mecánicos y eléctricos mencionados en las tablas 9 y 10 bajo E.

T A B L A 301970¹



	<u>Ejemplo de ensayo.</u>	<u>Ejemplo de comparación.</u>	
	Ejemplo 11.	Ejemplo E.	
	Parte de polimerizado de tapón	22	22
5.	Parte de polimerizado mixto es tirol-nitrilo acrílico 72:28	78	78
	Glicol polipropilénico, peso molecular 2000	5	-
	Resistencia al entallamiento kg/cm ² según DIN 53453		
	a 20°C.....	24,5	21,2
10.	a 0°C.....	20,0	18,1
	a -20°C.....	17,5	16,3
	Dureza a la presión de bola kg/cm ² según 53456.....	750	830
	Consistencia al calor seg. Martens °C.....	71	71

÷ ÷ - - - - -



- 31 -

T A B L A 10

COMPARACION DE LAS MEZCLAS DE POLIMERIZADO-POLIMER SEGUN LA PRESENTE
INVENCION CON MEZCLAS DE POLIMERIZADO PURAS.-CARACTERISTICAS ELECTRICAS.

301970



EJEMPLOS.	Parte de polimerizado de tapón.	Parte de polimerizado de peso molecular.	Resistencia superficial R en $\sqrt{\text{cm}}$	Participante de fricción poliacrolactam.		Participante de fricción nitropoliacrílico.	
				Carga límite V cm.	Tiempo valor medio seg.	Carga límite V cm.	Tiempo valor medio seg.
Ejemplo 11	22	78	3. 10 ¹³	+ 1100	430	+ 1000	600
Ejemplo E	22	78	> 10 ¹⁴	- 3500	> 3600	+ 3100	> 3600

**POOR
QUALITY**



301970

- EJEMPLO 12.- 8680 g de un latex al 28,8 % de un polimerizado de tapón de 36 partes de estírol y 14 partes de nitrilo acrílico sobre 50 partes de polibutadieno (tamalo de partícula medio en el latex 0,4 - 0,5 μ , medido con ayuda de la ultracentrífuga) se mezclan con 16970 g de un latex al 44,2 % de un polimerizado mixto de 72 partes de estírol y 28 partes de nitrilo acrílico con un valor K de 59,3 y una viscosidad intrínseca de 0,81 - 0,83 así como 1676,5 g de una emulsión acuosa al 30 % de un glicol polipropilénico lineal. La proporción entre polimerizado de tapón:resina:poliéster asciende entonces a 25:75:5. La elaboración y ulterior preparación de la mezcla de polimerizado-poliéster se efectúa en igual forma como ya anteriormente descrito. Las masas de moldeo obtenidas muestran los valores mecánicos indicados en la tabla 11.
- 5.
- 10.
- 15.

- EJEMPLO DE COMPARACION F.- En lugar del polimerizado mixto de estírol-nitrilo acrílico descrito en el ejemplo 12 de 72 partes de estírol y 28 partes de nitrilo acrílico y un valor K de 59,3 y una viscosidad intrínseca de 0,83 - 0,81 se empleó aquí un polimerizado mixto de estírol-nitrilo acrílico del valor K 50,7 y una viscosidad intrínseca de 0,67 - 0,62. La proporción entre polimerizado de tapón:resina:poliéster asciende también aquí a 25:75:5. La masa de moldeo obtenida después de elaboración y ulterior preparación muestra las características mecánicas indicadas en la tabla 11.
- 20.
- 25.

T A B L A 11

- Comparaciones de las mezclas de polimerizado-poliéster según la presente invención con mezclas de polimerizado-poliéster donde el componente de polimerizado mixto mues
- 30.

301970



tra en el ejemplo de comparación F un valor K de 50,7

	<u>Ejemplo de ensayo 12</u>	<u>Ejemplo de comparación F</u>
Parte de polimerizado de tapón	25	25
5. Parte de polimerizado mixto estirolo-nitrilo acrílico 72:28 , valor K 59,3	75	-
Parte de polimerizado mixto estirolo-nitrilo acrílico 72:28, valor 50,7 K	0	75
10. Parte de poliéster Peso molecular del poliéster:2000	5	5
Resistencia al entallamiento kg/cm ² según DIN 53453.		
a 20°C	12,5	3,1
a 0°C	6,9	3,1
15. a -20°C	5,0	2,5
Resistencia al golpe kg/cm ² ..	82,5	37,2
Dureza a la presión de bola kg/cm ²	955	850

De la tabla se aprecia claramente que las masas cuyo componente de resina muestra un valor K de 50 tienen unas características mecánicas muy malas.

20.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se ha de constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha 11 de julio de 1963

30. nº F.40:209 IVc/39b, acogiéndose por lo tanto a los benefi



301970

cios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE MASAS ELASTICO-TERMOPLASTICAS CON PROPIEDADES ANTIESTATICAS"; ca

5. racterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento de obtención de masas elástico-termoplásticas con propiedades antiestáticas, caracterizado porque se mezclan polimerizados mixtos de un polimerizado elástomero de butadieno y un polimerizado mixto termoplástico a base de estírol, nitrilo acrílico, a los cuales se añaden pequeñas cantidades de glicoles polipropilénicos, de caracter prácticamente insoluble en agua y con un peso molecular medio de 2000 a 5000.

15. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque se efectúa la mezcla de (A) 5-99% en peso de un polimerizado mixto de tapón, obtenido por polimerización mixta de (a) 10-95% en peso de una mezcla de 1) 50-90% en peso de estírol y 2) 50-10% en peso de nitrilo acrílico, ó sus derivados alquílicos sobre b) 90-5% en peso de un polimerizado de una diolefina conjugada con una parte de por lo menos 80% en peso de diolefinas conjugadas polimerizadas como base de tapón, y B) 0-94% en peso de un polimerizado mixto termoplástico, obtenido por polimerización de a) 50-95% en peso de estírol y b) 50-5% en peso de nitrilo acrílico ó los derivados alquílicos de éstos dos componentes monómeros, no debiendo la suma de nitrilo acrílico y estírol en los componentes A y B juntos quedar por debajo del 50% en peso, a la que se añade de 1 -10% en peso de un glicol polipropilénico con un peso molecular me-

20.

25.

30.



dio entre 2.000 y 5.000. **301970**

- 3^a.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se efectúa la mezcla de A) 5-60% en peso de un polimerizado mixto de tapón, obtenido por polimerización mixta de a) 10-80% en peso de una mezcla de 1) 50-90% en peso de estírol y 2) 50-10% en peso de nitrilo acrílico ó en caso dado sus derivados alquílicos, sobre b) 20-90% en peso de un polimerizado de una diolefina conjugada con una parte de por lo menos 90% en peso de diolefina copolimerizada, con B) 30-94% en peso de un polimerizado mixto termoplástico obtenido por polimerización de a) 50-95% en peso de estírol y b) 50-5% en peso de nitrilo acrílico ó los derivados alquílicos de éstos dos componentes monómeros, a la cual se le añade de 1-10% en peso de un glicol polipropilénico con un peso molecular medio de 2.000 a 5.000.
5.
10.
15.

- 4^a.- Procedimiento, según reivindicación 3^a, caracterizado porque como base de tapón del polimerizado mixto A) se emplean 20-80% en peso de un polimerizado de por lo menos 90% en peso del butadieno y 0-10% en peso de otro compuesto monovinílico copolimerizable.
- 20.

- 5^a.- Procedimiento, según reivindicación 3^a, caracterizado porque como polimerizado mixto termoplástico se emplea 1) con un valor K, según Fikentscher, superior a 58.
- 25.

- 6^a.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como componente de glicol polipropilénico, se emplea un glicol polipropilénico totalmente lineal con un peso aproximado de 2.000.

30. 7^a.- Procedimiento de obtención de masas elás -



301970

tico-termoplásticas con propiedades antiestáticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

11 JUL 1964

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ AZEBO Y MODEY
S.R.