



PATENTE DE INVENCIÓN

=====  
Le A 9607-Sp.

329969

# Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para la obtención de masas modelables antiestáticas".

.....

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

.....

La presente invención se refiere a masas modelables a base de mezclas termoplásticas de copolímero de tampón con propiedades destacadamente antiestáticas.

5. Las masas termoplásticamente modelables co-



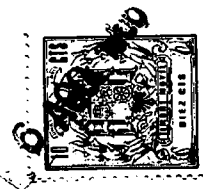
- nocidas, a base de mezclas de copolímero de tampón de butadieno, (met) acrilato, estireno, y acrílonitrilo muestran como ventaja la combinación de una elevada resistencia al choque y al entallamiento, junto con una elevada dureza y resistencia a la tracción. Estos materiales, en si conocidos, poseen sin embargo una resistencia superficial eléctrica muy elevada que afecta el comportamiento electroestático de estos productos. Por ejemplo los objetos de uso fabricados de tales masas modelables se empolvan muy rápidamente y por lo tanto son poco adecuados para muchas finalidades de aplicación.
- 5.
- 10.

- Para evitar o bien para reducir la carga electroestática de las masas modelables termoplásticas, tales como el acetato de celulosa y el propionato de celulosa ya se han propuesto distintos procedimientos. Asi por ejemplo se exponen los cuerpos modelados fabricados de tales materiales a una atmósfera saturada de humedad. Mediante absorción de una cantidad determinada de vapor de agua se reduce la resistencia superficial de estos cuerpos modelados de manera que ya no presenten un empolvamiento y ensuciamiento. El inconveniente esencial de este método consiste en que los cuerpos modelados, al estar en el aire seco, pierden muy rápidamente de nuevo sus propiedades antiestáticas inicialmente buenas.
- 15.
- 20.
- 25.

- Otra posibilidad para reducir la carga electroestática, por ejemplo en las poliolefinas, consiste en que la superficie de los cuerpos modelados fabricados con tales materiales se trata ulteriormente con
- 30.



- agentes y mediante el desarrollo de una película de conductividad se reduce la carga electrostática. Este método tiene el inconveniente de que una película de este tipo se desgasta muy rápidamente por el frote o manipulación durante el uso, de que el agente antiestático empleado frecuentemente es muy higroscópico y por lo tanto afecta la superficie de la pieza modelada o, sin embargo, que el agente antiestático frecuentemente no es fisiológicamente inocuo.
- 5.
10. También se ha propuesto el introducir en las masas modelables, antes de su elaboración, sustancias de efecto antiestático, tales como por ejemplo aminas, amidas, sales básicas de amonio cuaternario, ácidos sulfónicos, sulfonatos, aril-alquílicos, ácidos fosfóricos, fosfatos aril-alquílicos, poliglicoles y sus derivados, ésteres poliglicólicos de ácido graso, éter arílico y alquílico de poliglicoles, así como también polialcoholes. Para obtener un efecto antiestático suficiente se habrían de introducir estas sustancias,
- 15.
20. sin embargo, en tales cantidades que las propiedades mecánicas de los cuerpos modelados fabricados de estos materiales ya no cumplirían con las exigencias, es decir, que sería inevitable una considerable disminución en la dureza, la rigidez y la estabilidad térmica.
25. En todas estas sustancias conocidas de efecto antiestático consiste el efecto antiestático en resumidas cuentas en que en la superficie de la pieza modelada se desarrolla una película de humedad que mejora la conductibilidad superficial.
30. En la patente francesa 1 250 926 se describe,



- para evitar la carga electroestática de cuerpos modelados, fabricados de poliolefinas, la adición de polialquilenglicoles con un peso molecular de 200 hasta 1200 como agente de efecto antiestático. Los polialquilenglicoles empleados, que se aplican en una concentración de 0,01 hasta 0,5% en peso, poseen sin embargo solo un efecto suficiente 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 modeladas, cuya carga electroestática se reduce mediante la adición de tales polialquilenglicoles solubles en agua - desarrollo de una película de agua en la superficie - pierden sus propiedades antiestáticas sin embargo en todos los casos en los cuales los cuerpos modelados fabricados de ellas - como sucede frecuentemente en la práctica - están durante un tiempo largo en contacto con agua o humedad.
- 5.
- 10.
- 15.

- También es conocido por la patente belga 650 391, que mediante la incorporación de polipropilenglicoles prácticamente insolubles en agua, en las mezclas de copolímero de tampón de polímeros de tampón de estireno y acrilonitrilo sobre polibutadieno y copolímeros termoplásticos a base de estireno-acrilonitrilo se pueden fabricar materiales sintéticos termoplásticamente modelables con buenas propiedades antiestáticas.
- 20.
- 25.

- Se ha descubierto ahora sorprendentemente que se obtienen masas modelables con un comportamiento antiestático considerablemente mejor si a un polimerizado de tampón de un copolimerizado de un dieno y de un carboxilato etilénicamente insaturado y a una mezcla
- 30.



de estireno acrílonitrilo o bien sus derivados alquílicos como componente de tampón, en lo cual sin embargo solo una parte de la mezcla de estireno-acrílonitrilo ha de estar tamponada, se le agrega una pequeña cantidad de polipropilénglicoles cuyos grupos hidróxilo en la posición final pueden estar en caso dado eterados o esterificados.

5. Carboxílatos etilénicamente insaturados, que son adecuados para la obtención de una base de tampón, son especialmente los acrílatos, metacrílatos y/o fumaratos. El componente ésterificador es aquí preferentemente un alcohol alifático con 1 hasta 10 átomos de carbono.

10. Polipropilénglicoles adecuados para el procedimiento son los polipropilénglicoles prácticamente insolubles en agua o bien los éteres o ésteres derivados de ellos, encontrándose el grado de polimerización de estos compuestos entre 5 y 1000, preferentemente entre 100 y 200.

15. Los componentes eterificadores o ésterificadores son preferentemente alcoholes alifáticos con 1 hasta 20 átomos de carbono o bien ácidos carboxílicos con 1 hasta 18 átomos de carbono.

20. Dienes adecuados para el procedimiento son especialmente el butadieno e isopreno, pero también se pueden emplear otros dienos.

25. El efecto antiestático de estas substancias aparentemente no se basa en la formación de una película de agua sobre la superficie de los cuerpos modelados fabricados de este material, tal y como se conoce de

30.

6 AGO. 1968



otras sustancias de efecto antiestático. Los aditivos antiestáticos de esta invención no se hidrolizan tampoco al almacenar los cuerpos modelados en agua, y esto es debido a su insolubilidad en agua.

5. Masas termoplásticamente modelables preferentes con propiedades antiestáticas están constituidas de:
- A) 5 - 99 % en peso, preferentemente 5 - 60 % en peso de un copolimero de tampón, obtenido por polimerización de tampón de
10. a) 10 - 95 % en peso, preferentemente 10 - 80 % en peso, de una mezcla de
- 1) 50 - 90 % en peso de estireno y
- 2) 50 - 10 % en peso de acrílonitrilo, pudiendo estos componentes estar sustituidos totalmente por sus correspondientes derivados alquílicos, con
15. b) 90 - 5 % en peso, preferentemente 90 - 20 % en peso, de un copolimero de
- 1) 85 - 5% en peso, preferentemente 85 - 15% en peso de una diolefina conjugada y
20. 2) 15 - 95 % en peso, preferentemente 15 - 85 % en peso de un éster de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado.
- B) 0 - 94 % en peso, preferentemente 10 - 92% en peso, de un copolímero termoplástico, de
25. a) 50 - 95 % en peso de estireno
- b) 50 - 5% en peso de acrílonitrilo o bien de los derivados alquílicos de estos componentes monomeros, no debiendo la suma del acrílonitrilo y estireno, o bien de sus derivados alquílicos en los componentes A y B reunidos ser inferior al 50% en peso, y
- 30.



5. c) 1- 10 % en peso de un polipropilenglicol, cuyo grado de polimerización ascienda por lo menos a 5 y como máximo a 1000, y cuyos radicales OH en la posición final pueden estar total o parcialmente eterados o esterificados.

10. De lo anterior se aprecia que los monómeros formadores de resina ( es decir por ejemplo el estireno y el acrílonitrilo preferentemente se tamponan sobre la base de tampón y en parte se mezclan en forma de un copolimero B con el componente de polimerización de tampón A. La proporción entre el estireno acrílonitrilo tamponado y el mezclado, que se emplea preferentemente, está indicada más arriba. Sin embargo en principio también es posible tamponer los monómeros formadores de resina en su totalidad sobre la base de tampón.

15. En todos los casos, sin embargo, la suma de la cantidad de acrílonitrilo y de estireno debe ascender por lo menos al 50% en peso de todo el polímero.

20. Según una forma de ejecución preferente de la presente invención se compone la base de tampón, es decir el copolímero de una diolefina conjugada con un éster de un ácido carboxílico insaturado, de un copolímero de butadieno-acrilato o bien metacrilato.

25. Según una variante de la presente invención se pueden emplear, en lugar del butadieno en la base de tampón, también mezclas del butadieno con isopreno y otros dienos. El acrilato o bien el metacrilato de la base de tampón son, según una forma preferente de ejecución, los acrílatos o bien los metacrílatos de alcoholes con 1-10 átomos de carbono y se pueden emplear in-

30.



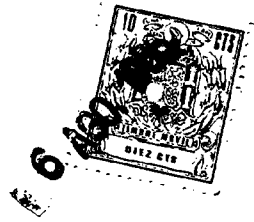
dividualmente o en mezcla entre sí.

5. Según otra variante de la presente invención se pueden sustituir los acrilatos o bien los metacrilatos de la base de tampón total o parcialmente por fumaratos, empleándose como fumaratos los fumaratos de alcoholes con 1- 10 átomos de carbono.

10. Además, también es en principio posible emplear en la polimerización del butadieno con los acrilatos, metacrilatos y/o fumaratos, para la preparación de la base de tampón, del componente de polímero de tampón A, pequeñas cantidades de compuestos de efectos humectantes con doble enlace polimerizable por radicales, tal como por ejemplo divinilbenceno, glicoldiacrilato, butandiol-diacrilato y otros compuestos radicalmente polimerizables en mezcla con butadieno y los acrilatos, metacrilatos y/o fumaratos, tales como por ejemplo el estireno, acrilonitrilo, metacrilato, metilviníleter, etc. También es posible sustituir los componentes estireno, así como acrilonitrilo, a incorporar en la base de tampón del componente de polimerización de tampón A, total o parcialmente por derivados de alquilo de estos compuestos, especialmente por  $\alpha$ -metilestireno o alquilestireno en el núcleo, o bien metacrilonitrilo.

25. Según otra forma de ejecución preferente se emplea como componente de copolímero B un copolímero termoplástico de estireno y acrilonitrilo, que tenga un valor K (según Fikentscher, Cellulose Chemie 13, (1932), 58) de por lo menos 45, preferentemente 55 hasta 80.

30. En los componentes de copolímero termoplástico B se pueden sustituir igualmente el estireno y el



acrilonitrilo total o parcialmente por los derivados de alquilo de estos componentes, especialmente por  $\alpha$ -metilestireno y/o alquilestireno en el núcleo y/o metacrilonitrilo. De especial interés son dentro del margen presente ante todo los copolímeros termoplásticos de 95-60 % en peso de estireno y 5 - 40 % en peso de acrilonitrilo, pudiendo el estireno estar totalmente sustituido por  $\alpha$ - metilestireno.

- 5.
10. Dentro del margen de la presente invención se emplean como componente C los polipropilenglicoles que tienen un grado de polimerización de por lo menos 5 y máximo 1000 y cuyos radicales OH en posición final pueden estar total o parcialmente eterado o esterificados, utilizándose como componente alcohólico formador del éter los alcoholes con 1 - 20 átomos de carbono y como componente ácido formador del éster los ácidos monocarboxílicos con 1 -18 átomos de carbono. Aquí se pueden emplear polipropilenglicoles lineales o ramificados así como polipropilenglicoles cuya cadena polipropilenglicolica está interrumpida por radicales éster. Según una forma de ejecución preferente de la presente invención se emplean como componente C los polipropilenglicoles totalmente lineales con un grado de polimerización de por lo menos 10 y máximo 200.
- 15.
- 20.
- 25.

La preparación del componente de copolímero de tampon A se puede realizar en forma en si conocida mediante polimerización de los monomeros a incorporar en presencia de la base de tampón como polimerización de emulsión, suspensión o solución. Ventajosamente

30.



se efectua la polimerización de tampón en emulsión cuando el copolímero de 1,3-diolefina con el acrilato, metacrilato o fumarato, que sirve como base de tampón ya se encuentra en emulsión.

5. Aquí se pueden emplear en principio los reguladores, los catalizadores de la polimerización, los electrolitos, etc. utilizados para la preparación de B y esto dentro de los límites allí indicados.

10. Como emulsionadores adecuados sean mencionados como ejemplo el sulfato de alquilo con 10 - 20 átomos de carbono, los sulfonatos de alquilo con 10 - 20 átomos de carbono o los productos de reacción del óxido de etileno con alcoholes grasos de cadena larga o fenoles.

15. La preparación de componentes copolímeros termoplásticos B se puede realizar en forma en si conocida, asimismo como polimerización de emulsión, suspensión solución o precipitación. Preferentemente se efectúa la polimerización del componente B asimismo en emulsión acuosa, empleándose las cantidades de agua, emulsionadores, reguladores, catalizadores de la polimerización reguladores del pH y otros aditivos usuales. Por ejemplo asciende la concentración de los monómeros o bien polímeros a 20 - 50 %, es decir, por 100 partes en peso de monómeros se emplean 400 - 100 partes en peso de agua. Como emulsionadores utilizables sean mencionados como ejemplo: las sales sódicas, potásicas o amónicas de ácidos grasos de cadena larga con 10 -20 átomos de carbono, los sulfatos de alquilo con 10 - 20 átomos de carbono, los sulfonatos de alquilo con 10 - 20 átomos de carbono, los sulfonatos de alquilarilo con
- 20.
- 25.
- 30.



- 10-20 átomos de carbono, los ácidos de resinas (por ejemplo los derivados del ácido abiético), los productos de reacción del óxido etilénico con alcoholes grasos de cadena larga o fenoles. Se emplean preferentemente aquellos emulsionadores que por debajo del pH 7, mediante formación de los ácidos libres, pierden su efecto emulsionador.
- 5.
- Como reguladores se pueden emplear para regular el peso molecular y con ello para graduar el valor K deseado, por ejemplo mercaptanos de cadena larga, tales como el dodecilmercaptano.
- 10.
- Como catalizadores de la polimerización se pueden emplear compuestos per y azo, inorgánicos u orgánicos, tales como por ejemplo el persulfato potásico o amónico, el terc.butilhidroperóxido, el cumolhidroperóxido, el terc.butilperbenzoato, el isopropilpercarbonato, el azodiisobutíronitrilo. También es posible emplear los sistemas Redox de los mencionados compuestos per y agentes de reducción, tales como el piro-sulfito o bisulfito sódicos, el formaldehidosulfóxilato sódico, la trietanolamina, la tetraetilenpentina y otros. Como reguladores del pH se pueden utilizar por ejemplos las sales del ácido ortofosfórico o pirofosfórico. La polimerización se puede realizar a valores del pH entre aproximadamente 2 y 11. La temperatura de polimerización asciende a aproximadamente 20 - 100°, preferentemente 40 - 90°C.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- La adición de los polipropilenglicoles en los componentes de copolimero y a los componentes de copolimero de tampón a emplear según la presente inven



ción se puede realizar según distintos procedimientos en sí:

5. 1) Es posible incorporar mezclando el polipropilenglicol en el coágulo de la mezcla de latex de los componentes A y B, con lo cual el poliéter mismo se absorbe relativamente bien en presencia de agua.

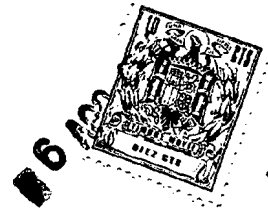
10. 2) Los polipropilenglicoles se pueden incorporar mediante la acción de aparatos mezcladores adecuados, tales como por ejemplo extrusoras de husillo sencillo o doble, o mezcladores Banbury, en el polvo seco de la mezcla de polímero, convenientemente bajo la adición simultánea de pigmentos.

15. 3) Según una forma de ejecución preferente de la presente invención se mezcla una emulsión del polipropilenglicol (como se ha explicado más adelante) con la mezcla de los látices de los componentes A y B, convenientemente a temperatura ambiente y esta mezcla se coágula a continuación en forma en si conocida. Ha demostrado ser especialmente ventajoso emplear emulsiones de polipropilenglicol de partes lo más finas posible.

20. La preparación de la emulsión de polipropilenglicol se puede efectuar mediante la introducción y agitación del poliéter correspondiente en una solución acuosa del emulsionador, con ayuda de un mecanismo agitador muy revolucionado. Las cantidades de agua a emplear ascienden convenientemente a 0,5 - 2 partes de agua por una parte de poliéter. Como emulsionadores entran en consideración los mismos que se emplean para la obtención de los polímeros de tampón y del copolímero de estireno-acrilonitrilo (vease arriba). Sus cantidades ascienden convenientemente a 0,5 - 5 %, referido al polipropilenglicol.

25.

30.



- La coagulación de las mezclas se puede realizar según métodos en si conocidos mezclando la mezcla de latex-poliéter con un electrolito, especialmente sales o ácidos inorgánicos y en caso dado calentando a temperatura más elevada. La clase del agente de coagulación a emplear depende de los emulsionadores existentes en la mezcla. Con medios que actuen tanto en zona ácida como también en la alcalina como emulsionadores (sulfatos alcalinos, sulfonatos alcalinos y sulfonatos alquilarílicos) se emplean principalmente electrolitos, tales como por ejemplo el cloruro sódico, el cloruro de calcio, el sulfato de magnesio o el sulfato de aluminio. En los emulsionadores que en la zona ácida ya no poseen ningún efecto emulsionador, basta para la coagulación la adición de ácido, por ejemplo de ácido clorhídrico, ácido acético.
- 5.
- 10.
- 15.

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

20.

La elaboración de los coágulos se efectúa en forma análoga a los procedimientos conocidos para la elaboración de coágulos de mezclas de copolímeros termoplásticos, es decir, separando los coágulos, liberándolos del electrolito por lavado o bien neutro, y secando en vacío a una temperatura que se encuentra por debajo de los 100°C.

25.

El material secado se condensa a continuación en aparatos adecuados tales como laminadores, amasadoras o aparatos de actuación similar, a tempe-

30.



- raturas entre unos 130°C y 180°C, y se homogeniza, así como en caso dado a continuación se granula. Las masas compactas y simultáneamente estabilizadas al calor y a la luz se pueden someter en las máquinas de elaboración usuales, tales como por ejemplo máquinas de inyección o extrusionadoras, a los procesos de modelado conocidos. Es posible agregarles a las masas termoplásticas que se obtienen según el presente procedimiento, los materiales de relleno usuales, pigmentos y lubricantes, tales como estearatos o ceras.
- 5.
- 10.

- En comparación con las masas modelables, en las cuales como base de tampón para la preparación del componente copolímero A se empleo un homopolímero de butadieno, se caracterizan las masas modelables termoplásticas obtenidas bajo el empleo simultaneo de una base de tampón de un copolímero del butadieno con acrilato, metacrilato o fumarato, porque en combinación con los polipropilenglicoles muestran sorprendentemente un comportamiento antiestático considerable mejor.
- 15.
- 20.

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

25. Ejemplo 1

- 5.340 g de un latex al 32,8 % de un polímero de tampón de 36 partes de estireno y 14 partes de acrilonitrilo sobre 50 partes de copolímero de 50% de butadieno y 50% de acrilato de butilo se mezclan con 7,940 g de un latex al 43,4% de un copolímero de
- 30.



- 72 partes de estireno y 28 partes de acrilonitrilo con un valor K de 60,3 y 834 g de una emulsión al 30 % de polipropilenglicol lineal con un grado medio de polimerización de  $37 \pm 2$  y un índice OH de  $56 \pm 3$ . La proporción entre Polímero de tampón : Resina : Polipropilenglicol asciende a 35 : 65 : 5. La mezcla de polímero-poliéster así obtenida se coagula con ayuda de una solución al 2 % de cloruro de calcio, el coágulo se separa, se lava hasta quedar libre de sal y se seca en vacío a 70-80°C. El material secado se condensa en un lamiador calentado a 165°C y se homogeniza, se extrae en tiras y se desmenuza en un molino de percusión. Del granulado se preparan unos discos redondos según el proceso de inyección, en los cuales se determinaron los datos mencionados en la tabla 1.
- 5.
- 10.
- 15.

#### Ejemplo 2

- 5.070 g de un latex al 34,5 % de un polímero de tampón de 14 partes de estireno y 6 partes de acrilonitrilo sobre 80 partes de un copolímero de 50% de butadieno y 50 % de metacrilato de metilo se mezclan con 7,490 g de un latex al 43,4 % de un copolímero de 72 partes de estireno y 28 partes de acrilonitrilo con un valor K de 60,3 y 834 g de una emulsión al 30 % de un polipropilenglicol con un grado medio de polimerización de  $37 \pm 2$  y un índice OH de  $56 \pm 3$ . La proporción entre Polímero de tampón : Resina : Polipropilenglicol asciende entonces a 35 : 65 : 5. La elaboración y el ulterior tratamiento de la mezcla de polímero-poliéster se efectuó en igual forma que la descrita en el ejemplo 1.
- 20.
- 25.
- 30.
- Los datos eléctricos encontrados en los discos



redondos se reflejan en la tabla 1.

Ejemplo comparativo A

5. 5.800 g de un latex al 30,2 % de un polímero de tampón de 36 partes de estireno y 14 partes de acrilonitrilo sobre 50 partes de polibutadieno se mezclan con 7.490 g de un latex al 43,4 % de copolímero de 72 partes de estireno y 28 partes de acrilonitrilo con un valor K de 60,3 y 834 g de una emulsión acuosa al 30 % de un polipropilenglicol lineal con un grado medio de polimerización de  $37 \pm 2$  y un índice OH de  $56 \pm 3$ . La proporción entre Polímero de tampón: Reina : Polipropilenglicol asciende entonces a 35 : 65 : 5. La mezcla de polímero-poliéter así obtenida se coágula con ayuda de un ácido acético al 2 %, se separa el coágulo, se lava neutro y se seca en vacío a 70 - 80°C. La ulterior elaboración de la mezcla de polímero se efectuó como en el ejemplo 1. Muestra los datos eléctricos indicados en la tabla 1.

T A B L A 1

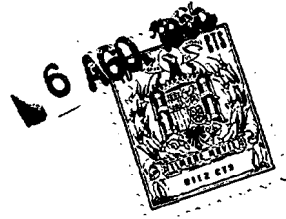
Comparación de las mezclas de polímero-poliéster según la presente invención con una mezcla de poliéster con un polímero cuya base de tampón se compone de un homopolímero de butadieno.

Polímero de tampón	Base de tampón	Partes de copolímero	Partes de polímero poliéster	Resistencia superficial	[ $\sigma$ ]	Participantes en la fricción		Participante en la fricción
						Policaprolactama	Poliacrilonitrilo	
						Carga límite (v.cm <sup>-1</sup> ) (seg.)	Carga límite (v.cm <sup>-1</sup> ) (seg.)	Tiempo de valor medio (seg.)
Ejemplo 1	Butadieno-acrilato de butilo (50:50)	65	5	2.10 <sup>13</sup>	-300	25	+650	30
Ejemplo 2	Butadieno-metacrilato de metilo (50:50)	65	5	7.10 <sup>12</sup>	-1300	16	+510	21
Ejemplo comparativo A	Butadieno	65	5	4.10 <sup>13</sup>	+1400	550	+1600	730

Al comparar los ejemplos 1 y 2 según la presente invención con el ejemplo comparativo A se aprecia claramente que no solo se ha reducido considerablemente en tiempo de valor medio, sino también la resistencia superficial y también la carga límite.



17 Bida



Complemento a la tabla 1 y a todos los demás tablas:

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

5. La resistencia superficial 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 frontal con una frecuencia de 1 HZ un brazo montado con el participante en la fricción. Con aparato de medición de la intensidad del campo según

15. Schwenkhagen se mide y registra la intensidad 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 o bien negativo de la serie de tensión triboeléctrica, tal como por ejemplo los tejidos de policaprolactama o bien poliacrilonitrilo.

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

25. Se miden: A) El nivel de la carga según un número fijado de fricciones (Duración de la fricción 30 segundos).

30. B) El valor límite al que tiende la carga en una fricción de mayor duración.



C) El tiempo en el que la carga, terminada la fricción, ha bajado a la mitad de su valor (Tiempo valor medio)

5. 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.

### Ejemplo 3

10. 4.450 g de un latex al 39,7 % de un polímero de tampón de 22 partes de estireno y 8 partes de acrilonitrilo sobre 70 partes de un copolímero de 30% de butadieno, 69,5% de acrilato de butilo y 0,5 % de divinílbenceno se mezclan con 8060 g de un latex al 43,4 % de un copolímero de 72 partes de estireno y 28 partes de acrilonitrilo con un valor K de 60,3 y 834 g de una emulsi3n al 30% de un polipropilenglicol lineal con un grado medio de polimerización de  $37 \pm 2$  y un índice OH de  $56 \pm 3$ . La proporción entre Polímero de tampón: Resina: Poliéter asciende entonces a 30: 70: 5.

20. La elaboración y el ulterior tratamiento se efectuó como en el ejemplo 1. La masa modelable obtenida tenía los valores eléctricos mencionados en la tabla 2.

### Ejemplos comparativo B

25. En forma análoga al ejemplo 4 se mezclan 4.450 g del latex de polímero de tampón al 33,7 % allí empleado y 8.060 g del latex del copolímero de estireno-acrilonitrilo al 43,4%, no agregándose ningún poliéter. La mezcla de latex se elabora como en el ejemplo 1. La ulterior elaboración a discos redondos se efectuó asimismo

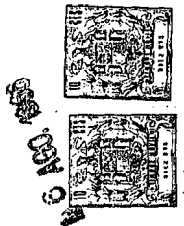
30.



según en el ejemplo 1. Los valores eléctricos determinados en los discos redondos se reflejan en la tabla 2.

T A B L A 2

21/1954



Ejemplo	Partes de tampón	Partes de copolímero	Partes de poliéster	Resistencia superficial [σ]	Participante en la fricción		Participante en la fricción	
					Policaprolactama	Poliacrilonitrilo	Carga límite (V, cm <sup>-1</sup> )	Tiempo de valor medio (seg.)
Ejemplo 3	30	70	5	2.10 <sup>12</sup>	-1400	3	+100	7
Ejemplo comparativo B	30	70	-	> 10 <sup>14</sup>	-5200	2800	+4700	2100

Al comparar el ejemplo 3 según la presente invención con el ejemplo comparativo B se aprecia claramente que no solo se ha reducido considerablemente el tiempo de valor medio, sino también la resistencia superficial y la carga límite.



Ejemplo 4

5. 4.490 g de un latex al 33,4 % de un polímero de tampón de 14 partes de estireno y 6 partes de acrilonitrilo sobre 80 partes de un copolímero de 50% de butadieno y 50 % de acrilato de butilo se mezclan con 8.060 g de un latex al 43,4 % de un copolímero de 72 partes de estireno y 28 partes de acrilonitrilo con un valor K de 60,3 y 834 g de una emulsión al 30% de un polipropilenglicol lineal con un grado medio de polimerización de 37  $\pm$  2 y un índice OH de 56  $\pm$  3. La proporción entre Polímero de tampón: Resina: Polipropilenglicol asciende entonces a 30 : 70 : 5. La mezcla así obtenida se coagula con una solución al 2% de cloruro de calcio, el coágulo se separa, se lava libre de sal y se seca en vacío a 70 - 80°C. A continuación se granuló el material secado y condensado y homogenizado en un laminador a 165°C según el procedimiento de inyección a discos redondos, en los cuales se determinaron los datos eléctricos que se mencionan en la tabla 3.

10.

15.

20.

Ejemplo 5,6,y 7

25. Sustituyendo en el ejemplo 4 el polipropilenglicol lineal del grado medio de polimerización 37 por polipropilenglicoles ramificados de la siguiente composición

<u>Ejemplo</u>	<u>Grado de polimerización</u>	<u>Indice OH</u>
5	42	56
6	52	56
7	70	42

30. y elaborando la mezcla de polímero-poliéter en igual



forma que la descrita en el ejemplo 5, se obtienen los valores eléctricos mencionados en la tabla 3.

Ejemplos 8 y 9

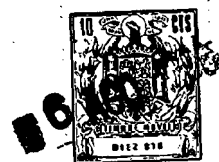
5. Sustituyendo en el ejemplo 4 el polipropilenglicol lineal del grado medio de polimerización 37 por polipropilenglicoles lineales eterados o ésterificados de la siguiente composición.
10. Ejemplo 8: Polipropilenglicol-monometiléter con un grado medio de polimerización de  $36 \pm 2$  y un índice OH de  $28 \pm 2$
15. Ejemplo 9: Polipropilenglicoldiacetato con un grado medio de polimerización de  $30 \pm 2$  y un índice OH de aproximado 0
- y elaborando la mezcla de polímero-poliéter en igual forma que la descrita en el ejemplo 4 se obtienen los valores eléctricos mencionados en la tabla 3.

T A B L A 3

24 B.20



Ejemplo	Parte de polí- mero de tampón	Parte de copolímero	Foliéter - Grado de po limerización	Foliéter - Indice OH	Foliéter - Parté	Resistencia superficial ( $\sigma$ )	Participante en la fricción	Participante en la fricción	Policaprolactama	Poliacrilonitrilo	Carga	Tiempo de límite ( $V \cdot cm^{-1}$ )	Tiempo de valor medio (seg.)	límite ( $V \cdot cm^{-1}$ )	valor medio (seg.)
4	30	70	37	56	5	$5 \cdot 10^{12}$	-700	11	+800	17	+800	17			
5	30	70	42	56	5	$9 \cdot 10^{12}$	+500	87	+1200	64	+1200	64			
6	30	70	52	56	5	$9 \cdot 10^{12}$	-1000	61	+1300	69	+1300	69			
7	30	70	70	42	5	$1 \cdot 10^{13}$	+700	72	+1600	58	+1600	58			
8	30	70	36	28	5	$8 \cdot 10^{12}$	-400	26	+650	19	+650	19			
9	30	70	30	0	5	$2 \cdot 10^{13}$	+600	83	+1900	98	+1900	98			



Ejemplo 10

5. 6.800 g de un latex al 33,1 % de un polímero de tampón de 14 partes de estireno y 6 partes de acrilonitrilo sobre 80 partes de un copolímero de 30% de butadieno y 70 % de metacrilato de metilo se mezclan con 6,340 g de un latex al 43,4% de un copolímero de 72 partes de estireno y 28 partes de acrilonitrilo con un valor K de 60,3 y 834 g de una emulsión al 30% de un polipropilenglicol lineal con un grado medio de polimerización de  $37 \pm 2$  y un índice OH de  $56 \pm 3$ . La proporción entre Polímero de tampón: Resina: polipropilenglicol asciende entonces a 45 : 55 : 5. La elaboración y el ulterior tratamiento de la mezcla de polímero-poliéster se efectuó como se ha descrito ya varias.
10. Los datos eléctricos encontrados en los discos redondos se mencionan en la tabla 4.
- 15.

Ejemplo 11

20. 4.190 g de un latex al 33, 4% de un polímero de tampón de 14 partes de estireno y 6 partes de acrilonitrilo sobre 80 partes de un copolímero de 50% de butadieno y 50% de acrilato de butilo se mezclan con 10.560 g de un latex al 34, 1 % de un copolímero de 70 partes de  $\alpha$ -metilestireno y 30 partes de acrilonitrilo con un valor K de 60,0 y 834 g de una emulsión al 30 % de un polipropilenglicol lineal con un grado medio de polimerización de  $37 \pm 2$  y un índice OH de  $56 \pm 3$  y se elabora como ya se ha descrito varias veces. La proporción entre Polímero de tampón: Resina: Polipropilenglicol asciende entonces a 28 : 72 : 5. Des-

30.



· pues de laminar, granular e inyectar mostró la masa modelable así obtenida los valores eléctricos mencionados en la tabla 4.

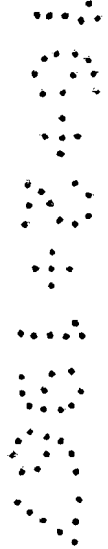


TABLA 4

27 (50)



Ejemplo	Parte de polímero de tampón	Parte de co-polímero	Parte de polímero	Resistencia superficial	Participante en la fricción	
					Participante en la fricción	Participante en la fricción
					Poliacaprolactama	Poliacrilonitrilo
					Carga límite (V.cm <sup>-1</sup> )	Carga límite (V.cm <sup>-1</sup> )
					Tiempo de valor medio (seg.)	Tiempo de valor medio (seg.)
10	45	55	5	1.10 <sup>13</sup>	-620	+800
11	28	72	5	7.10 <sup>12</sup>	-600	+850



Ejemplo 12

- 2.380 g de un latex al 31,45 % de un polímero de tampón de 14 partes de estireno y 6 partes de acrilonitrilo sobre 80 partes de un copolímero de 50% de butadieno y 50 % de fumarato de dibutilo se mezclan con 5.400 g de un latex al 41,6 % de un copolímero de 72 partes de estireno y 28 partes de acrilonitrilo con un valor K de 60,0 y 500 g de una emulsión al 30 % de un polipropilenglicol lineal con un grado medio de polimerización de  $37 \pm 2$  y un índice OH de  $56 \pm 3$ . La proporción entre Polímero de tampón : Resina : Polipropilenglicol asciende entonces a 25 : 75 : 5. La elaboración y el ulterior tratamiento de la mezcla de polímero - poliéter se efectuó como ya se ha descrito varias veces. Los datos eléctricos encontrados en los discos re don dos se reflejan en la tabla 5.
- 5.
- 10.
- 15.

T A B L A 5

019 (60)



	Parte de polímero de tampón	Parte de co-polímero	Parte de polímero	Resistencia super-ficial	Participante en la fricción Policaprolactama Carga límite (V.cm <sup>-1</sup> )	Participante en la fricción Poliacrilonitrilo Carga límite (V.cm <sup>-1</sup> )
Ejemplo				[2]		

12	25	75	5	6.10 <sup>12</sup>	-610	10	+410	5
----	----	----	---	--------------------	------	----	------	---



- 30 -

N O T A

- 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.
5. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el número F 46.817 IVd/39b de 6 de agosto de 1965, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, 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 PARA LA OBTENCIÓN DE MASAS MODELABLES ANTIESTÁTICAS", caracterizándose por lo siguiente:
10. 1.- Procedimiento para la obtención de masas modelables antiestáticas, caracterizado porque un polímero de tampón de un copolímero de un dieno con un carboxilato etilénicamente insaturado, como base de
20. tampón, y una mezcla de estireno y acrilonitrilo, o bien de sus derivados de alquilo, como componente de tampón, en la cual sin embargo solo puede estar incorporada por tamponación una parte de la mezcla de estireno-acrilonitrilo, se mezcla con un polipropilenglicol, que en caso dado puede estar eterado o esterificado y que contiene un grado de condensación entre 5
25. y 1000.
30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa la mezcla de A) 5 hasta 99 % en peso, preferentemente 5 hasta 60 partes



- en peso de un copolímero de tampón, preparado por polimerización de tampón de a) 10 hasta 95 % en peso, preferentemente 10 hasta 80 % en peso, de una mezcla de 1) 50 hasta 90 % en peso de estireno y 2) 50 hasta 10 % en peso de acrilonitrilo, pudiendo éstos dos componentes estar sustituidos totalmente por sus correspondientes derivados de alquilo, sobre b) 90 - 5 % en peso, preferentemente 90 hasta 20 % en peso, de un copolímero de 1) 85 hasta 5 % en peso, preferentemente 85 hasta 15 % en peso de una diolefina conjugada y 2) 15 hasta 95% en peso, preferentemente hasta 15 hasta 85 % en peso de un carboxilato, etilénicamente insaturado y B) 0 hasta 94 % en peso, preferentemente 10 hasta 92 % en peso de un copolímero termoplástico de a) 50 hasta 95 % en peso de estireno y b) 50 hasta 5 % en peso de acrilonitrilo, o bien de los derivados de alquilo de estos dos componentes monómeros, no debiendo sin embargo quedar la suma del acrilonitrilo y del estireno, o bien de sus derivados de alquilo, en los componentes A y B, tomados juntos, quedar por debajo del 50% en peso, y C) 1 hasta 10 % en peso de un polipropilenglicol, cuyo grado de polimerización ascienda como mínimo a 5 y como máximo a 1000, y cuyos radicales OH en posición final pueden estar, total o parcialmente, eterados o esterificados.
- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se efectúa la mezcla de A) 5 hasta 99 % en peso, preferentemente 5 hasta 60% en peso de un copolímero de tampón, preparado por polimerización de tampón de a) 10 hasta 95 % en peso, pre-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- ferentemente 10 hasta 80% en peso de una mezcla de
- 1) 50 hasta 90% en peso de estireno y 2) 50 hasta 10% en peso de acrilonitrilo, pudiendo estos dos componentes estar sustituidos totalmente por sus derivados de alquilo correspondientes, sobre b) 90 hasta 5% en peso, preferentemente 90 hasta 20 % en peso, de un copolímero de 1) 85 hasta 5 % en peso, preferentemente 85 hasta 15% en peso de butadieno y 2) 15 hasta 95 % en peso, preferentemente 15 hasta 85 % en peso, de un acrilato y/o metacrilato, pudiendo estar el acrilato y/o metacrilato sustituido total o parcialmente por fumarato, y B) 0 hasta 94 % en peso, preferentemente 10 hasta 92 % en peso de un copolímero termoplástico de a) 50 hasta 95 % en peso de estireno y b) 50 hasta 5 % de acrilonitrilo o bien de los derivados de alquilo de estos dos componentes monómeros, no debiendo, sin embargo quedar la suma del acrilonitrilo y del estireno, o bien de sus derivados de alquilo, en los componentes A y B, tomados juntos, quedar por debajo del 50% en peso y C) 1 hasta 10 % en peso de un polipropilenglicol cuyo grado de polimerización asciende como mínimo a 5 y como máximo a 1000, y cuyos radicales OH en posición final pueden estar total o parcialmente esterados o esterificados.
5. 10. 15. 20. 25. 30.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el polipropilenglicol tiene un grado de polimerización entre 10 y 200 y en el cual los radicales OH en la posición final pueden estar total o parcialmente esterados o esterados.
- 5.- " Procedimiento para la obtención de masas



modelables antiestáticas", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria

Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a maquina por una sola cara.

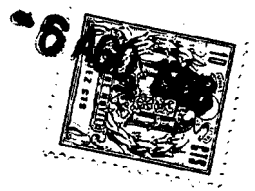
Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

p. p. Firmado: F. Hernandez Ruiz

6 AGO 1968



PATENTE DE INVENCION  
=====

Le A 9607-Sp.

52990

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de masas modelables antiestáticas a base de mezclas termoplásticas de polimerizado mixto de tampón".

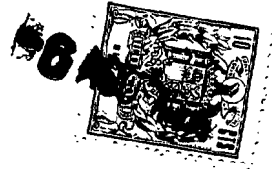
---

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

=====

La presente invención se refiere a masas modelables a base de mezclas termoplásticas de polimerizado mixto de tampón con propiedades destacadamente antiestáticas.

5. Las masas termoplasticamente modelables



5. conocidas a base de mezclas de polimerizado mixto de tam-  
pón de butadieno, éster del ácido (met) acrílico, esti-  
rol y nitrilo acrílico muestran como ventaja la combina-  
ción de una elevada resistencia al choque y al choque en  
pieza entallada con elevada dureza y resistencia superfi-  
cial eléctrica muy elevada que afecta el comportamiento  
electroestático de éstos productos. Por ejemplo los ob-  
jetos de uso fabricados de tales masas modelables se em-  
polvan muy rápidamente y por lo tanto son poco adecuados  
10. para muchas finalidades de aplicación.

15. Para evitar ó bien para reducir la carga elec-  
troestática de las masas modelables termoplásticas, ta-  
les como acetato de celulosa y propionato de celulosa ya  
se han propuesto distintos procedimientos. Así por ejem-  
plo se exponen los cuerpos modelados fabricados de tales  
materiales a una atmósfera saturada de humedad. Mediante  
absorción de una cantidad determinada de vapor de agua se  
reduce la resistencia superficial de éstos cuerpos modela-  
dos de manera que ya no se presente un empolvamiento y en-  
suciamiento. La desventaja esencial de éste método con-  
siste en que los cuerpos modelados al estar en aire se-  
co pierden muy rápidamente de nuevo sus propiedades anti-  
estáticas inicialmente buenas.  
20.

25. Otra posibilidad para reducir la carga electro-  
estática, por ejemplo, en las poliolefinas, consiste en  
que la superficie de los cuerpos modelados fabricados con  
tales materiales se trata ulteriormente con agentes y me-  
diante el desarrollo de una película de conductibilidad  
se reduce la carga electroestática. Este método tiene la  
desventaja de que una película de éstas se desgasta muy  
30.



rápida-mente por el frote ó manipulación durante el uso, de que el agente antiestático empleado frecuentemente es muy higroscópico y por lo tanto afecta la superficie de la pieza modelada ó sin embargo que el agente antiestático frecuentemente no es fisiológicamente inocuo.

5.

También se ha propuesto el introducir en las masas modelables, antes de su elaboración, substancias de efecto antiestático, tales como por ejemplo aminas, amidas, sales de bases amónicas cuaternarias, ácidos sulfónicos, sulfonatos aril-alquílicos, ácidos fosfóricos, fosfatos aril-alquílicos, poliglicoles y sus derivados, ésteres del ácido graso de poliglicoles, éter arílico y alquílico de poliglicoles así como también polialcoholes.

10.

Para obtener un efecto antiestático suficiente se habrían de introducir éstas substancias sin embargo en tales cantidades que las propiedades mecánicas de los cuerpos modelados fabricados de éstos materiales ya no cumplirían con las exigencias, es decir que sería inevitable un considerable retroceso en la dureza, la rigidez, la estabilidad térmica.

15.

20.

En todas éstas substancias conocidas de efecto antiestático consiste el efecto antiestático en resumidas cuentas en que en la superficie de la pieza modelada se desarrolla una película de humedad que mejora la conductibilidad superficial.

25.

En la Patente francesa 1.250.926 se describe para evitar la carga electroestática de cuerpos modelados, fabricados de poliolefinas, la adición de glicoles polialquílicos con un peso molecular de 200 hasta 1200 como agente de efecto antiestático. Los glicoles polialquílicos

30.



nicos empleados, que se aplican en una concentración de 0,01 hasta 0,5 % en peso, poseen sin embargo solo un efecto suficiente 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 modeladas 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 sus propiedades antiestáticas sin embargo en todos los casos en los cuales los cuerpos modelados fabricados de ellas - como sucede frecuentemente en la práctica - están durante un tiempo largo en contacto con agua ó humedad.

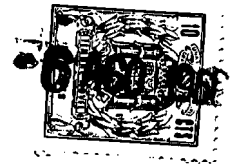
5. También es conocido (véase la Patente belga 650.391) que mediante la elaboración de glicoles polipropilénicos prácticamente insolubles en agua, en las mezclas de polimerizado mixto de tampón de polimerizados mixtos de tampón elastómeros de estírol y nitrilo acrílico sobre polibutadieno y copolimerizados termoplásticos a base de estírol-nitrilo acrílico, se pueden fabricar materiales sintéticos termoplásticamente modelables con buenas propiedades antiestáticas.

10. Se ha descubierto ahora sorprendentemente que se obtienen masas modelables con un comportamiento antiestático considerablemente mejor si a un polimerizado de tampón de un copolimerizado de un dieno y de un éster de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado y a una mezcla de estírol y nitrilo acrílico ó bien sus derivados alquílicos como componente de tampón, en lo cual sin embargo solo una parte de la mezcla de estírol-nitrilo acrílico ha de estar tamponada, se le agrega una pequeña can-



tividad de glicoles polipropilénicos cuyos grupos hidroxílicos en la posición final pueden estar en caso dado ete rados ó esterificados.

5. Esteres de ácidos carboxílicos etilénicamen-  
te insaturados, que son adecuados para la obtención de una base de tampón, son especialmente los ésteres del ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido fumárico. El componente éster es aquí preferentemente un alcohol alifático con 1 hasta 10 átomos de carbono.
10. Glicoles polipropilénicos adecuados para el procedimiento son los glicoles polipropilénicos práctica mente insolubles en agua ó bien los éteres ó ester<sup>es</sup> derivados de ellos, encontrándose el grado de polimerización de estos compuestos entre 5 y 1000, preferentemente entre 100 y 200.
15. Los componentes de éter ó éster son preferen-  
temente alcoholes alifáticos con 1 hasta 20 átomos de carbono ó bien ácidos carboxílicos con 1 hasta 18 áto-  
mos de carbono.
20. Dienos adecuados para el procedimiento son especialmente el butadieno é isopreno, pero también se pueden emplear otros dienos.
25. El efecto antiestático de estas sustancias aparentemente no se basa en la formación de una película de agua sobre la superficie de los cuerpos modelados fabricados de este material, tal y como se conoce de otras sustancias de efecto antiestático. Los aditivos anties táticos de esta invención no se sueltan por disolución tampoco al almacenar los cuerpos modelados en agua, y és-  
to debido a su insolubilidad en agua.
- 30.



Masas termoplásticamente modelables preferentes con propiedades antiestáticas están constituidas de:

5. A) 5 - 99 % en peso, preferentemente 5 - 60 % en peso de un polimerizado mixto de tampón, obtenido por polimerización de tampón de
- a) 10 - 95 % en peso, preferentemente 10 - 80 % en peso de una mezcla de
- 1) 50 - 90 % en peso de estirol y
- 2) 50 - 10 % en peso de nitrilo acrílico, pudiendo estos componentes estar sustituidos totalmente por sus correspondientes derivados alquílicos, con
10. b) 90 - 5 % en peso, preferentemente 90 - 20 % en peso de un copolimerizado de
15. 1) 85 - 5 % en peso, preferentemente 85 - 15 % en peso de una diolefina conjugada y
- 2) 15 - 95 % en peso, preferentemente 15 - 85 % en peso de un éster de un ácido carboxílico atlénicamente insaturado.
20. B) 0 - 94 % en peso, preferentemente 10 - 92 % en peso de un polimerizado mixto, termoplástico, de
- a) 50 - 95 % en peso de estirol
- b) 50 - 5 % en peso de nitrilo acrílico ó bien de los derivados alquílicos de estos componentes monómeros, no debiendo la suma de nitrilo acrílico y estirol, ó bien de sus derivados alquílicos en los componentes A y B reunidos ser inferior al 50 % en peso, y
25. c) 1 - 10 % en peso de un glicol polipropilénico, cuyo grado de polimerización asciende por lo
- 30.



menos a 5 y como máximo a 1000, y cuyos radicales OH en la posición final pueden estar total ó parcialmente esterados ó esterificados.

De lo anterior se aprecia que los monómeros formadores de resina (es decir por ejemplo, el estírol y el nitrilo acrílico) preferentemente se tamponen sobre la base de tampón y en parte se mezclan en forma de un copolimerizado B con el componente de polimerización de tampón A. La proporción entre el estírol-nitrilo acrílico tamponado y el mezclado, que se emplea preferentemente, está indicada más arriba. Sin embargo en principio también es posible tamponar los monómeros formadores de resina en su totalidad sobre la base de tampón.

En todos los casos, sin embargo, la suma de la cantidad de nitrilo acrílico y de estírol debe ascender por lo menos al 50 % en peso de todo el polimerizado.

Según una forma de ejecución preferente de la presente invención se compone la base de tampón, es decir el copolimerizado de una diolefina conjugada con un éster de un ácido carboxílico insaturado, de un copolimerizado de butadieno éster del ácido acrílico ó bien del ácido metacrílico.

N O T A

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 hace constar que el invento se refiere a una

6 AGO.



- solicitud de patente presentada en Alemania, el día 6 de agosto de 1965, nº F 46.817 IVd/39b, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la
5. esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España, sobre:
- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS MODELABLES ANTIESTATICAS A BASE DE MEZCLAS TERMOPLASTICAS DE POLIMERIZADO MIXTO DE TAMPON"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 1.- Procedimiento para la obtención de masas modelables antiestáticas a base de mezclas termoplásticas de polimerizado mixto de tampón, caracterizado porque a un copolimerizado de un dieno con un éster de
15. un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, como base de tampón, y a una mezcla de estírol y nitrilo acrílico, ó bién de sus derivados alquílicos como componente de tampón, en la cual, sin embargo, sólo una parte de la mezcla de estírol-nitrilo acrílico ha de estar tamponada, se le agrega una cantidad pequeña de glicoles polipropilénicos, cuyos grupos hidroxílicos en la posición
20. final pueden estar, en caso dado, eterados ó esterificados y que posee un grado de condensación entre 5 y 1000.
- 2.- Procedimiento, según la reivindicación
25. 1, caracterizado porque el glicol polipropilénico tiene un grado de polimerización entre 10 y 200 y cuyos radicales OH en la posición final pueden estar total ó parcialmente esterificados ó eterados.
- 3.- "Procedimiento para la obtención de masas modelables antiestáticas a base de mezclas termoplas
- 30.



ticas de polimerizado mixto de tampón", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

6 ABO. 1966

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

  
J. GOMEZ ACEBO Y MORA  
P. P. Firmado: A. GARCIA BRAVO