

337351



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de masas
moldeables antiestáticas".

=====

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

=====

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

5. Las masas termoplásticamente modelables conoci

337351⁻² -



FEB 1967

5. das a base de mezclas de copolímeros de tampón de buta dieno, (met)acrilato, estireno y acrilonitrilo muestran como ventaja la combinación de una elevada resistencia al choque y al entallamiento, junto con una elevada du reza y resistencia a la tracción. Estos materiales, en si conocidos, poseen sin embargo una resistencia oléc- trica superficial muy elevada, que afecta el comporta- miento 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 ade cuados para muchas finalidades de aplicación.

10. Para evitar, o bien para reducir, la carga elec- troestática de las masas modelables termoplásticas, ta- les como el acetato de celulosa y el propionato de celu losa 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
15. cuerpos modelados de manera que ya no presenten un em- polvamiento 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 hua- nas.

20. Otra posibilidad para reducir la carga electroes- tática, por ejemplo en las poliolefinas, consiste en que la superficie de los cuerpos modelados fabricados con tales materiales se trata ulteriormente con agen- tes y mediante el desarrollo de una película de conduc
25. 30.



tibilidad se reduce la carga electroestática. 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.

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, 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.

En todas estas sustancias conocidas de efecto antiestático consiste el efecto antiestático en resúmenes cuentas en que en la superficie de la pieza modelada 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 los cuerpos,

337351

- 4 -



5. 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 electrostática se reduce mediante la adición de tales polialquilenglicoles solubles en agua -
10. 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
15. práctica - están durante un tiempo largo en contacto con agua o humedad.

20. También es conocido por la patente belga 650391, que mediante la incorporación de polipropilenglicoles prácticamente insolubles en agua, en las mezclas de copolímeros 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.

25. Se han descubierto ahora masas modelables con un comportamiento antiestático considerablemente mejor a base de copolímeros mixtos de tampón de estireno y acrilonitrilo, o bien de sus derivados alquílicos sobre un polímero elastómero de una diolefina conjugada, de-
30. biendo sin embargo estar tamponada solo una parte de la



28 FEB. 1961

mezcla de estireno-acrilonitrilo. Estas se caracterizan por una adición de cantidades correspondientes de una mezcla sinérgica de

5. a) copolímeros de una diolefina conjugada con los ésteres y/o nitrilos de ácidos carboxílicos, etilénicamente insaturados, pudiendo una parte de los ésteres o de los nitrilos estar sustituida por ácido acrílico o bien ácido metacrílico, y
10. b) polipropilenglicoles, cuyos radicales hidroxilo en posición final pueden estar, en caso dado, eterados o esterificados.

15. Diolefinas adecuadas para la preparación de los mencionados polímeros son especialmente el butadieno y el isopreno, pero también se pueden emplear otros dienos.

20. Los ésteres y los nitrilos adecuados para la preparación de los copolímeros de la diolefina con los ésteres y/o los nitrilos de los ácidos carboxílicos, etilénicamente insaturados, son especialmente los ésteres y los nitrilos del ácido acrílico, del ácido metacrílico y/o del ácido fumárico. El componente esterificante es aquí preferentemente un alcohol alifático con 1 - 10 átomos de carbono.

25. Polipropilenglicoles adecuados, que en combinación con los copolímeros de arriba actúan sinérgicamente son los propilenglicoles prácticamente insolubles en agua, o bien los éteres y ésteres derivados de ellos, encontrándose el grado de polimerización de estos compuestos entre 10 y 1000, preferentemente entre 15 y

30. 200. Los componentes esterificantes y eterificantes son

357351

- 6 -



preferentemente los ácidos carboxílicos alifáticos con 1 - 18 átomos de carbono o bien los alcoholes con 1 - 20 átomos de carbono.

5. El efecto antiestático de estas sustancias evidentemente no se basa en la formación de una película de agua sobre la superficie de los cuerpos modelados fabricados del material, tal y como esto es conocido de las otras sustancias de efecto antiestático. Los aditivos antiestáticos de esta invención no se hidrolizan al almacenarlos en agua, y esto es debido a su insolubilidad en agua.

Masas termoplásticamente modelables, preferentes, con propiedades destacadamente antiestáticas están constituidas de

15. A) 5 - 98 % en peso, preferentemente 5 - 60 % en peso, de un copolímero de tampón, preparado por polimerización de tampón de
- a) 10 - 95 % en peso, preferentemente 10 - 80 % en peso de una mezcla de
20. 1) 50 - 90 % en peso de estireno y
- 2) 50 - 10 % en peso de acrilonitrilo, pudiendo estar estos dos componentes sustituidos total o parcialmente por sus correspondientes derivados de alquilo, sobre
25. b) 90 - 5 % en peso, preferentemente 90 - 20 % en peso de un polímero de una diolefina conjugada con una parte de por lo menos 80 % en peso de diolefina incorporada por polimerización y máximo 20 % de estireno y/o acrilonitrilo o bien sus derivados de alquilo y
- 30.

357351 - 7 -



- B) 0 - 93 % en peso, preferentemente 10 - 91 % en peso de un copolímero termoplástico de
- a) 50 - 95 % en peso de estireno y
 - b) 50 - 5 % en peso de acrilonitrilo, o bien los de rivados de alquilo de estos dos componentes monomeros, no debiendo la suma de acrilonitrilo y estireno, o bien sus derivados de alquilo, en los componentes A y B superar juntos el 50 % en peso y
- 5.
- C) 1 - 35 % en peso de un copolímero de
- a) 90 - 10 % en peso, preferentemente 85 - 15 % en peso de una diolefina conjugada y
 - b) 10 - 90 % en peso, preferentemente 15 - 85 % en peso de un éster y/o nitrilo de un ácido carboxí lico etilénicamente insaturado, pudiendo una par te del éster o del nitrilo estar sustituida por ácido acrílico o bien ácido metacrílico, y
- 15.
- D) 1 - 10 % en peso de un polipropilenglicol, cuyo gra do de polimerización sea como mínimo de 10 y máximo de 1000, y cuyo radical OH, en posición final, pue de estar total o parcialmente eterado o esterifica do.
- 20.

De la anteriormente expuesto se aprecia que los monómeros formadores de resinas (es decir, por ejemplo el estireno y el acrilonitrilo) se mezclan pre ferentemente en parte en forma de un copolímero B con el componente del polímero de tampón A. La proporción entre el estireno-acrilonitrilo tamponado y el agrega do por mezcla, que se emplea preferentemente, está in dicado arriba. Además, en principio también es posible

25.

30.

337351

- 8 -



- incorporar por tanponación los monómeros formadores de resina desde un principio en su totalidad sobre las bases de tampón, en cuyo caso se puede prescindir de una mezcla especial con un componente de resina-copolímero
5. B, como también se desprende de la condición de que la suma de acrilonitrilo y estireno en los componentes A y B juntos no debe quedar por debajo del 50 % en peso.
- Según una variante de la presente invención se pueden emplear en lugar de polibutadieno como base de
10. tampón para la preparación del copolímero de tampón A los copolímeros de diolefinas conjugadas entre sí, tales como por ejemplo los copolímeros del butadieno con isopreno y otros 1,3-dienos, así como copolímeros de diolefinas conjugadas con una parte de hasta un 20 %
15. de otro compuesto monovinílico copolimerizable, tales como por ejemplo el estireno y/o el acrilonitrilo. De especial interés como bases de tampón son los polímeros con un contenido mínimo de un 80 % de butadieno incorporado por polimerización que contienen un contenido de gel, es decir, una parte insoluble en tolueno
20. de más del 80 %. También es posible sustituir el estireno y/o el acrilonitrilo a incorporar como tampón componente de tampón total o parcialmente por los derivados de alquilo de estos compuestos, especialmente el α -metilestireno, o los estirenos alquilados en el núcleo,
25. o bien el metacrilonitrilo. Según otra forma de ejecución preferente se emplea como 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 40, preferentemente 55 has-
- 30.

ta 80. 337351



- En el 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 α -metilestireno y/o estireno alquilado en el núcleo o bien metacrilonitrilo. De especial interés son dentro del margen presente todos los copolímeros termoplásticos de 95 - 60 % en peso de estireno y 5 - 40 % en peso de acrilonitrilo, pudiendo estar el estireno totalmente sustituido por el α -metilestireno.
- 5.
- 10.

- Según una forma de ejecución preferente de la presente invención se compone el componente C de un copolímero del butadieno con un éster y/o un nitrilo del ácido acrílico, metacrílico o bien fumárico, en el cual una parte del éster o del nitrilo puede estar sustituida por ácido acrílico o bien metacrílico. El contenido de los mencionados copolímeros en ácidos a incorporar por polimerización puede ascender a 1 - 20% en peso. En el caso de los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo se da preferencia a los copolímeros con ácido acrílico o bien metacrílico incorporado por polimerización. Los acrilatos, metacrilatos o bien fumaratos del componente C son, según una forma de ejecución preferente de la invención, ésteres del ácido acrílico, metacrílico o bien fumárico con alcoholes con 1 - 10 átomos de carbono y pueden emplearse individualmente o en mezcla entre sí.
- 15.
- 20.
- 25.

- Según una ulterior variante de la presente invención se puede emplear en lugar del butadieno, en
- 30.

337351 - 10 -



la preparación del componente C, también mezclas del butadieno con isopreno y otros 1,3-dienos. De especial interés son los copolímeros con un contenido en gel, es decir, una parte insoluble en tolueno, de más del 60 %.

5.

Dentro del margen de la presente invención se emplean como componente D los polipropilenglicoles que tienen un grado de polimerización de por lo menos 10 y máximo 1000 y cuyos radicales OH en posición final pueden estar total o parcialmente eterados 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.

10.

15.

Aquí se pueden emplear polipropilenglicoles lineales o ramificados, así como polipropilenglicoles cuya cadena polipropilenglicólica está interrumpida por radicales éster o uretano. Según una forma de ejecución preferente de la presente invención se emplean como componente

20.

D los polipropilenglicoles totalmente lineales con un grado de polimerización de por lo menos 10 y máximo 200.

25.

La preparación del componente A se puede realizar en forma en sí conocida mediante polimerización de los monómeros a incorporar en presencia de la base de tampón como polimerización de emulsión, suspensión o solución. Ventajosamente se efectúa la polimerización de tampón en emulsión cuando la correspondiente base de tampón ya se encuentra en emulsión.

30.

La preparación de la base de tampón para el com

337357¹¹ -



ponente A se puede realizar asimismo según los procedimientos conocidos de polimerización de emulsión o solución. Ventajosamente se efectúa la polimerización en emulsión. La preparación del componente copolímero C se efectúa asimismo según forma conocida como polimerización de emulsión o solución. Ventajosamente se efectúa la copolimerización de emulsión.

5. Para la preparación de la base de tampón para el componente de polímero de tampón A así como de el componente de polímero de tampón A mismo y el componente de copolimerización C se pueden emplear, dentro de los límites allí indicados, los agentes de emulsión, reguladores, catalizadores de polimerización, electrolitos, etc. descritos para la obtención de los componentes de copolimerización B.

10. La preparación de los 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.

15. Como emulsionadores utilizables sean mencionados como ejemplo: las sales sódicas, potásicas o amónicas de ácidos grasos de cadena larga con 10 - 20

20. Como emulsionadores utilizables sean mencionados como ejemplo: las sales sódicas, potásicas o amónicas de ácidos grasos de cadena larga con 10 - 20

25. Como emulsionadores utilizables sean mencionados como ejemplo: las sales sódicas, potásicas o amónicas de ácidos grasos de cadena larga con 10 - 20

30. 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 alquílicos con 10 -20 átomos de carbono, los sulfonatos alquílicos con 10-20 átomos de carbono, los sulfonatos alquilarfílicos con 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.
- 10.
- 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.
- 15.
- 20.
- 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 benzoilperóxido, el terc.butilperbenzoato, el acetilciclohexansulfonilperóxido, el isopropilpercarbato, el azodiisobutironitrilo. 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 formaldehidosulfoxilato sódico, la trietanolamina, la tetraetilenpentamina y otros. Como reguladores del pH se pueden utilizar por ejemplos las sales del ácido ortofosfórico o pirofosfórico. La polimerización se puede realizar a un pH entre aproximadamente 2 y 11. La temperatura de polimerización asciende a aproximadamente 20 - 100^o, preferentemente 40-90^oC.
- 25.
- 30.



28 FEB 1967

337351

La adición de los polipropilenglicoles al componente de polímero de tampón A y a los componentes de los copolímeros B y C, a emplear según la presente invención, 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, B y C, con lo cual el poliéster 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 explica mas adelante) con la mezcla de los látices de los componentes A, B y C, convenientemente a temperatura ambiente, y esta mezcla se coagula a continuación en forma en sí conocida. Ha demostrado ser especialmente ventajoso emplear emulsiones de polipropilenglicol dividido en partes lo más finas posible.
20. La preparación de la emulsión de polipropilenglicol se puede efectuar mediante la introducción y agitación del poliéster correspondiente en una solución acuosa del emulsionador, con ayuda de un mecanismo agitador muy revolucioonado. Las cantidades de agua a emplear ascienden convenientemente a 0,5 - 2 partes de
- 25.
- 30.

337351



5. agua por una parte de poliéster. Como emulsionadores entran en consideración los mismos que se emplean para la obtención de los polímeros de tampón y del copolímero de estireno-acrilonitrilo (véase arriba). Sus cantidades ascienden convenientemente a 0,5 - 5 % referido al polipropilenglicol.

10. La coagulación de las mezclas se puede realizar según métodos en si conocidos mezclando la mezcla de latex-poliéster 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 actúan 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 emulsificador, basta para coagulación la adición de ácido, por ejemplo de ácido clorhídrico, ácido acético.

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 los coágulos de mezclas de copolímeros termoplásticos, es decir, separando los coágulos, liberándolos del electrolito por lavado o bien lavado

25.

30.

337351¹⁵



neutro, y secando en vacío a una temperatura que se encuentra por debajo de los 100°C.

- El material secado se condensa a continuación en aparatos adecuados tales como laminadores, amasadoras o grupos de actuación similar, 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 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.
- 15.

- Las masas modeladas obtenidas según la presente invención se caracterizan por un destacado efecto antiestático. Esto era muy sorprendente, ya que con el empleo de los componentes individuales C o bien D de la mezcla sinérgica no se pueden lograr ningún o bien ningún efecto tan excelentemente mejorado del comportamiento antiestático de los polímeros de tampón de estireno y acrilnitrilo sobre polímeros elastómeros de diolefinas conjugadas o bien las mezclas de estos polímeros de tampón con copolímeros de estireno-acrilnitrilo.
- 20.
- 25.

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

30. Ejemplo 1 - 2.780 g de un latex al 28,8 % de un políme



337351

- ro de tampón de 36 partes de estireno y 14 partes de acrilonitrilo sobre 50 partes de homopolímero de butadieno y 5.635 g de un latex al 42,6 % de un copolímero (Componente de copolímero B) de 72 partes de estireno y 28 partes de acrilonitrilo con un valor K de 61,2 se mezclan con 2300 g de latex al 34,8 % de un copolímero (Componente de copolímero C) de 50 % de butadieno y 50 % de acrilato de butilo y 667 g de una emulsión al 30 % de un polipropilenglicol lineal con un grado medio de polimerización de 37 ± 2 y un índice OH de 56 ± 3 . La proporción entre polímero de tampón : Copolímero B : Copolímero C : Poliéster asciende entonces a 20:60:20:5. La mezcla de polímero-poliéster así obtenida se coagula con una solución al 2 % de sulfato de magnesio, se separa el coágulo, se libra de la sal mediante lavado y se seca a $70 - 80^{\circ}\text{C}$ en vacío.
- 5.
- 10.
- 15.

El material secado se condensa en un laminador calentado a 165°C y se homogeniza, se extrae en tiras y se desmenuza en un molino de percusión. Del granulado se preparan, por inyección, discos redondos en los cuales se encontraron los datos mencionados en la tabla 1.

20.

Ejemplo 2

- 2.780 g del latex al 28,8 % del polímero de tampón de 36 partes de estireno y 14 partes de acrilonitrilo sobre 50 partes de un homopolímero de butadieno y 6.100 g de un latex al 42,6 % del copolímero (Componente de copolímero B) de 72 partes de estireno y 28 partes de acrilonitrilo con un valor K de 61,2 se mezclan con 1.740 g de un latex al 34,5 % de un copolíme-
- 25.
- 30.

337351⁻¹⁷⁻



ro (Componente de copolímero C) de 50 % de butadieno y 50 % de acrilato de etilo y 667 g de la emulsión al 30 % del polipropilenglicol lineal con un grado medio de polimerización de 37 ± 2 y un índice OH de 56 ± 3 .

5. La proporción entre polímero de tampón : Copolímero B : Copolímero C : Poliéster asciende entonces a 20:65:15:5.

La elaboración y el ulterior tratamiento de la mezcla polímero-poliéster se efectúa en igual forma a como descrito en el ejemplo 1. Los datos determinados en los discos redondos están señalados en la Tabla 1.

10.

Ejemplo comparativo A

2.780 g del latex al 28,8 % del polímero de tampón de 36 partes de estireno y 14 partes de acrilonitrilo

15.

sobre 50 partes de un homopolímero de butadieno y 6.100 g del latex al 42,6 % del copolímero (Componente de copolímero B) de 72 partes de estireno y 28 partes de acrilonitrilo con un valor K de 61,2 se mezclan con 1.740 g del latex al 34,5 % del copolímero (Componente de copolímero C) de 50 % de butadieno y 50 % de acrilato

20.

de butilo, no agregándose ningún poliéster. La proporción entre el Polímero de tampón : Copolímero B : Copolímero C : Poliéster asciende entonces a 20:65:15:0.

25.

La elaboración y ulterior tratamiento de la mezcla de polímero se efectúa como en el ejemplo 1. Muestra los datos eléctricos señalados en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo B

4.860 g del latex al 28,8 % del polímero de tampón de 36 partes de estireno y 14 partes de acrilonitrilo sobre 50 partes de homopolímero de butadieno y 6.100 g del latex al 42,6 % del copolímero (Componente

30.



337351

23 FEB. 1967

5. de copolímero B) de 72 partes de estireno y 28 partes de acrilonitrilo con un valor K de 61,2 se mezclan con 667 g de la emulsión al 30 % del polipropilenglicol lineal con un grado medio de polimerización de 35 ± 2 y un índice OH de 56 ± 2 . La proporción entre Polímero de tampón : Copolímero B : Copolímero C : Poliéter asciende entonces a 35:65:0:5.

10. La elaboración y el ulterior tratamiento de la mezcla de polímero-poliéter se efectuó en la forma descrita en el ejemplo 1. Los valores eléctricos determinados en los discos redondos están indicados en la tabla 1.

T A B L A 1

Comparación de las mezclas de polímero-poliéter según la presente invención con las mezclas que solo contienen uno de los componentes de la combinación de efecto sinérgico.

	Polímero de tampón A	Copolímero B	Copolímero C	Poliéter	Resistencia superficial (Δ)	Participante en la fricción Policaprolactama		Participante en la fricción Poliacrilonitrilo	
						Carga límite de valor medio ($V.cm^{-1}$)	Tiempo de valor medio (seg.)	Carga límite de valor medio ($V.cm^{-1}$)	Tiempo de valor medio (seg.)
Ejemplo 1	20	60	20	5	$9 \cdot 10^{12}$	+ 300	41	+ 700	75
Ejemplo 2	20	65	15	5	$9 \cdot 10^{12}$	+ 410	38	+ 920	61
Ejemplo comparativo A	20	65	15	-	$>10^{14}$	-2800	>3600	+3600	>3600
Ejemplo comparativo B	35	65	-	5	$4 \cdot 10^{13}$	+1400	550	+1600	730

337351

- 19 -



28 FEB 1954

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

Complemento a la tabla 1 y a todas las demás tablas:

5. 1) La resistencia superficial se mide según DIN 53482 o bien VDE 0303. 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 frota con una frecuencia de 1 HZ un brazo montado con el participante en la fricción. Con ayuda del aparato de medición de la intensidad del campo según 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
15. cerca al extremo positivo negativo de la serie de tensión triboeléctrica, tal como por ejemplo los
20. tejidos de policaprolactama o bien poliacrilonitrilo.

Para evitar errores de medición por cambio de

337351²⁰ -



28 FEB. 1967

material del participante en la fricción sobre la prueba de material sintético se emplea para cada medición una nueva prueba.

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

5.

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 de valor medio).

10.

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.

15.

Ejemplo 3

4.170 g del latex al 28,8 % del polímero de tampón de 36 partes de estireno y 14 partes de acrilonitrilo sobre 50 partes de homopolímero de butadieno y 5.635 g del latex al 42,6 % del copolímero (Componente de copolímero B) de 72 partes de estireno y 28 partes de acrilonitrilo con un valor K de 61,2 se mezclan con 810 g de un latex al 48,9 % de un copolímero (Componente de copolímero C) de 50 % de butadieno y 50 % de fumarato de dibutilo y 667 g de la emulsión al 30 % del polipropilenglicol lineal con un grado medio de polimerización de 37 ± 2 y un índice OH de 56 ± 3 . La proporción entre Polímero de tampón : Copolímero B : Copolímero C : Poliéster asciende entonces a 30:60:10:5.

20.

25.

30.



La mezcla de polímero-poliéster se elabora como en el ejemplo 1. La elaboración a los discos redondos se efectuó asimismo como en el ejemplo 1. Los valores eléctricos determinados en los discos redondos están indicados en la tabla 2.

5.

Ejemplo de comparación C

En forma análoga al ejemplo 3 se mezclan 4.170 del latex al 28,8 % del polímero de tampón allí empleado. 5.635 g del latex al 42,6 % del copolímero B allí empleado y 810 g del latex al 48,9 % del copolímero C allí empleado, no agregándose sin embargo ningún polipropilenglicol. La mezcla de latex se elabora como se ha indicado en el ejemplo 1 y se elabora a discos redondos. Los datos eléctricos determinados en los discos redondos están indicados en la tabla 2.

15.

T A B L A 2

Polí- mero de tampón	Copo líme ro B	Copo líme ro C	Poli- éster	Resig tencia super ficial (Ω)	Participante en la fricción Po- licaprolactama		Participante en la fricción Po- liacrilonitrilo		
					Carga límite ($V.cm^{-1}$)	Tiempo de valor medio (seg.)	Carga límite ($V.cm^{-1}$)	Tiempo de valor medio (seg.)	
Ejem- plo 3	30	60	10	5	$6 \cdot 10^{12}$	+360	43	+710	55
Ejem- plo compa- rativo C	30	60	10	-	$>10^{14}$	-2400	>3600	+3900	>3600

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

337351

Ejemplo 4



5. 3.890 g del latex al 28,8 % del polímero de tampón de 36 partes de estireno y 14 partes de acrilonitrilo sobre 50 partes de homopolímero de butadieno y 5.820 g del latex al 42,6 % del copolímero (Componente de copolímero B) de 72 partes de estireno y 28 partes de acrilonitrilo con un valor K de 61,2 se mezclan con 1.090 g de un latex al 36,6 % de un copolímero (Componente de copolímero C) de 50 % de butadieno y 50 % de metacrilato de metilo y 667 g de la emulsión al 30 % del polipropilenglicol lineal con un grado medio de polimerización de 37 ± 2 y un índice OH de 56 ± 3 . La proporción entre Polímero de tampón: Copolímero B : Copolímero C : Poliéster asciende entonces a 26:62:10:5.
- 10.
- 15.

- La mezcla así obtenida se coagula con solución al 2 % de sulfato de magnesio, se separa el coágulo, se libra de la sal mediante lavado y se seca en vacío a $70 - 80^{\circ}\text{C}$. A continuación se granula el material secado y condensado y homogenizado en un laminador a 165°C y se elabora según el procedimiento de inyección a discos redondos, cuyos datos eléctricos se reflejan en la tabla 3.
- 20.

Ejemplos 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:

337351²³ -

<u>Ejemplo</u>	<u>Grado de polimerización</u>	<u>Indice OH</u>
5	42 ± 2	56 ± 3
6	52 ± 3	56 ± 3
7	70 ± 4	42 ± 3

y elaborando la mezcla de polímero-poliéster en igual forma como en el ejemplo 4 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 bien esterificados de la siguiente composición:
- Ejemplo 8: Eter polipropilenglicolmonometílico con un grado medio de polimerización de 36 ± 2 y un indice OH de 28 ± 2;
- Ejemplo 9: Polipropilenglicoldiacetato con un grado medio de polimerización de 30 ± 2 y un indice OH de aproximadamente 0,
10. y elaborando la mezcla de polímero-poliéster en la forma descrita en el ejemplo 4 se obtienen los valores eléctricos mencionados en la tabla 3.
- 15.

337351

T A B L A 3



Partes de polímero de tampón	Partes de copolímero B	Partes de copolímero C	Poliéster			Resistencia superficial (Ω)	Participante en la fricción Po-licaprolactama		Participante en la fricción Po-liacrilonitrilo		
			Grado de polimerización	Índice OH	Partes		Carga límite (V.cm ⁻¹)	Tiempo de valor medio (seg.)	Carga límite (V.cm ⁻¹)	Tiempo de valor medio (seg.)	
Ejemplo 4	28	62	10	37	56	5	6.10 ¹²	+340	32	+820	67
Ejemplo 5	28	62	10	42	56	5	7.10 ¹²	-820	41	+1200	94
Ejemplo 6	28	62	10	52	56	5	8.10 ¹²	-670	50	+1000	82
Ejemplo 7	28	62	10	70	42	5	7.10 ¹²	+600	49	+1310	95
Ejemplo 8	28	62	10	36	28	5	6.10 ¹²	-580	39	+790	45
Ejemplo 9	28	62	10	30	0	5	9.10 ¹²	-940	75	+1180	98

Ejemplo 10

3.890 g del latex al 28,8 % del polímero de tampón de 36 partes de estireno y 14 partes de acrilonitrilo sobre 50 partes de homopolímero de butadieno y

5. 6.005 g del latex al 42,6 % del copolímero (Componente de copolímero B) de 72 partes de estireno y 28 partes de acrilonitrilo con un valor K de 61,2 se mezclan con 892 g de un latex al 35,9 % de un copolímero (Componente de copolímero C) de 50 % de butadieno, 40 % de metacrilato de metilo y 10 % de ácido metacrílico y 667 g

10. de la emulsión al 30 % del polipropilenglicol lineal con un grado medio de polimerización de 37 ± 2 y un índice OH de 56 ± 3 . La proporción entre Polímero de

337351



tampón : Copolímero B : Copolímero C : Poliéter asciende entonces a 28:64:8:5.

5. La elaboración y el ulterior tratamiento de la mezcla de polímero-poliéter se efectúa como se ha descrito repetidas veces. Los datos eléctricos obtenidos en los discos redondos se indican en la tabla 4.

Ejemplo 11

10. 3.890 g del latex al 28,8 % del polímero de tampón de 36 partes de estireno y 14 partes de acrilonitrilo sobre 50 partes de homopolímero de butadieno y 6,005 g del latex al 42,6 % del copolímero (Componente de copolímero B) de 72 partes de estireno y 28 partes de acrilonitrilo con un valor K de 61,2 se mezclan con 900 g de un latex al 35,6 % de un copolímero (Componente de copolímero C) de 55 % de butadieno, 40 % de metacrilato de metilo, 3 % de acrilonitrilo y 2 % de ácido metacrílico y 667 g de la emulsión al 30 % del polipropilenglicol lineal con un grado medio de polimerización de 37 ± 2 y un índice OH de 56 ± 3 . La proporción entre Polímero de tampón : Copolímero B : Copolímero C : Poliéter asciende entonces a 28:64:8:5. Después de laminar, granular^e/inyectar muestra la mas modelable así obtenida los valores eléctricos indicados en la tabla 4.

25. Ejemplo 12

30. 4.170 g del latex al 28,8 % del polímero de tampón de 36 partes de estireno y 14 partes de acrilonitrilo sobre 50 partes de un homopolímero de butadieno y 5.820 g del latex al 42,6 % del copolímero (Componente de copolímero B) de 72 partes de estireno y 28 par-

28 FEB. 1954

337351

- tes de acrilonitrilo con un valor K de 61,2 se mezclan con 955 de un latex al 33,5 % de un copolímero (Componente de copolímero C) de 70 % de butadieno, 10 % de acrilonitrilo y 20 % de ácido metacrílico y 667 g de la emulsión al 30 % del polipropilenglicol lineal con un grado medio de polimerización de 37 ± 2 y un índice OH de 56 ± 3 . La proporción entre Polímero de tampón : Copolímero B : Copolímero C : Poliéster asciende entonces a 30:62:8:5. La elaboración y el ulterior tratamiento de la mezcla se efectúa en igual forma a como se ha descrito repetidas veces. Los datos eléctricos encontrados en los discos redondos se indican en la tabla 4.

Ejemplo 13

- 3.195 g del latex al 28,8 % del polímero de tampón de 36 partes de estireno y 14 partes de acrilonitrilo sobre 50 partes de homopolímero de butadieno y 7.860 g de un latex al 34,1 % de un copolímero (Componente de copolímero B) de 70 partes de α -metilestireno y 30 partes de acrilonitrilo con un valor K de 60,0 se mezclan con 1.090 g del latex al 36,6 % del copolímero (Componente de copolímero C) de 50 % de butadieno y 50% de metacrilato de metilo y 667 g de la emulsión al 30 % del polipropilenglicol lineal con un grado medio de polimerización de 37 ± 2 y un índice OH de 56 ± 3 . La proporción entre Polímero de tampón : Copolímero B : Copolímero C : Poliéster asciende entonces a 23:67:10:5.

- La elaboración y ulterior tratamiento de la mezcla de polímero-poliéster se efectuó en igual forma a como se describió repetidas veces. Los valores eléctricos determinados en los discos redondos se mencionan en



337351

28 FEB 1961

la tabla 4.

Ejemplo 14

- 2.770 g de un latex al 28,9 % de un polímero de tampón de 36 partes de estireno y 14 partes de acrilonitrilo sobre 50 partes de un copolímero de 90 % de butadieno y 10 % de estireno y 5.635 g del latex al 42,6 % del copolímero (Componente de copolímero B) de 72 partes de estireno y 28 partes de acrilonitrilo con un valor K de 61,2 se mezclan con 2.285 g de un latex al 35,0 % de un copolímero (Componente de copolímero C) de 40 % de butadieno y 60 % de acrilato de butilo y 667 g de la emulsión al 30 % del polipropilenglicol lineal con un grado medio de polimerización de 37 ± 2 y un índice OH de 56 ± 3 . La proporción entre Polímero de tampón : Copolímero B : Copolímero C : Poliéter asciende entonces a 20 : 60 : 20 : 5.

- La elaboración y el ulterior tratamiento de la mezcla de polímero-poliéter se efectúa como se ha descrito repetidas veces. Los datos eléctricos encontrados en los discos redondos se indican en la tabla 4.

337351

T A B L A 4

28 FEB. 1967

Polí- mero de tam- pón A	Copo líme ro B	Copo líme ro C	Poli- éter	Resisten- cia su- perficial (Ω)	Participante en la fricción Po- licaprolactama		Participante en la fricción Po- liacrilonitrilo		
					Carga límite ($V.cm^{-1}$)	Tiempo de valor medio (seg.)	Carga límite ($V.cm^{-1}$)	Tiempo de valor me- dio (Seg.)	
Ejem- plo 10	28	64	8	5	7.10^{12}	-740	30	+800	51
Ejem- plo 11	28	64	8	5	8.10^{12}	-1050	57	+630	50
Ejem- plo 12	30	62	8	5	7.10^{12}	-860	38	+690	43
Ejem- plo 13	23	67	10	5	6.10^{12}	+540	30	+850	18
Ejem- plo 14	20	60	20	5	8.10^{12}	+490	37	+730	62

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 corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 5 de marzo de 1966, Nº F 48 595

5. IVc/39b; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido in-

10.

337351



vento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS MOLDEABLES ANTIESTATICAS"; caracte rizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- "Procedimiento para la obtención de masas moldeables antiestáticas", caracterizado porque un po límero de tampón de estireno y acrilonitrilo, o bien sus derivados de alquilo, sobre un polímero de una di olefina conjugada con una parte mínima de un 80 % de
10. diolefina incorporada por polimerización y una parte máxima de un 20 % de estireno y/o acrilonitrilo o bien sus derivados de alquilo, debiendo encontrarse sin em bargo tamponada solo una parte de la mezcla de estire no-acrilonitrilo, se mezcla con a) un copolímero de
15. una diolefina conjugada con los ésteres y/o nitrilos de ácidos carboxílicos, etilénicamente insaturados, pudiendo una parte de los ésteres o de los nitrilos estar sustituida por el ácido acrílico o metacrílico y b) un polipropilenglicol, que en caso dado puede
20. estar eterado o esterificado, y que tiene un grado de condensación entre 10 y 1000.
25. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa la mezcla de A) 5 -98% en peso, preferentemente 5 - 60 % en peso, de un copo límero de tampón, preparado por polimerización de tam pón de a) 10 - 95 % en peso, preferentemente 10 - 80% en peso, de una mezcla de 1) 50 - 90 % en peso de es tireno y 2) 50 - 10 % en peso de acrilonitrilo, pu diendo estos dos componentes estar total o parcialmen te
30. sustituidos por sus correspondientes derivados de



- alquilo, sobre b) 90 - 5 % en peso, preferentemente 90 - 20 % en peso, de un polímero de una diolefina conjugada con una parte de por lo menos un 80 % en peso de diolefina incorporada por polimerización y un máximo de un 20 % de estireno y/o acrilonitrilo, o bien sus derivados de alquilo y B) 0 - 93 % en peso, preferentemente 10 - 91 % en peso, de un copolímero termoplástico de a) 50 - 95 % en peso de estireno y b) 50 - 5 % en peso de acrilonitrilo o bien de los derivados de alquilo de estos componentes monómeros, no debiendo la suma del estireno y acrilonitrilo 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 - 35 % en peso de un copolímero de a) 90 - 10 % en peso, preferentemente 85 - 15 % en peso de una diolefina conjugada y b) 10 - 90 % en peso, preferentemente 15 - 85 % en peso de un éster y/o nitrilo de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, pudiendo una parte del éster o del nitrilo estar sustituida por ácido acrílico o bien metacrílico, y D) 1 - 10 % en peso de un polipropilenglicol, cuyo grado de polimerización sea como mínimo de 10 y como máximo de 1000, preferentemente 10 - 200, y cuyos radicales OH en la posición final pueden estar total o parcialmente esterados o esterificados.
5. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el componente A contiene como base de tampón un polímero de butadieno y/o isopreno.
10. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque el componente C contiene incorporado por polimerización como éster y/o nitrilo de un
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

