

330.992

AKU 1021



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud de
 P A T E N T E D E I N V E N C I O N
 formulada el día 8 de Septiembre de 1966 con el nº 330.992
 en
 E S P A Ñ A
 por VEINTE años

a nombre de ALGEMENE KUNSTZIJD E UNIE, N.V., entidad holan-
 desa, establecida en Velperweg 76, Arnhem, Holanda, por:
 "UN PROCEDIMIENTO PARA EL MOLDEO POR INYECCION DE ARTICU-
 LOS A PARTIR DE MATERIALES DE MOLDEO QUE TIENEN UNA BASE
 DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)".

=====
 El presente invento se refiere a artículos mol-
 deados por inyección que tienen una base de poli(teref-
 talato de etileno) y a procedimientos para la fabrica-
 ción de tales artículos.

5 Se conocen en general artículos y procedimien-
 tos del tipo anteriormente indicado.

10 En el tratamiento de poli(tereftalato de etile-
 no) por el método de moldeo por inyección, se ha visto
 que a temperaturas relativamente altas los artículos re-
 sultantes están sometidos a deformación.



Se sabe ya que dicha deformación puede contrarrestarse si el material de moldeado por inyección que tiene una base de poli(tereftalato de etileno) se mezcla con no más del 10% en peso de polipropileno o de poli-4-metil penteno. Se supone que en el artículo moldeado por inyección, el polímero añadido forma una especie de esqueleto que dá lugar a la estabilidad de forma.

Se han encontrado ahora diferentes métodos por los que pueden obtenerse artículos moldeados por inyección que tienen una base de poli(tereftalato de etileno) que, al ser expuestos a temperaturas relativamente altas, muestran una estabilidad de forma y de dimensiones que es suficiente para los fines prácticos.

Debe añadirse que por estabilidad de forma ha de entenderse una retención de la misma forma al aumentar la temperatura y por estabilidad de dimensiones una retención sustancial de las dimensiones al aumentar la temperatura seguida por una disminución correspondiente de la misma.

Dicha estabilidad de forma y de dimensiones es exhibida por los artículos moldeados por inyección que tienen una base de poli(tereftalato de etileno) que no ha sido mezclada con polipropileno o con poli-4-metil penteno, si, de acuerdo con el invento, estos artículos tienen una cristalinidad de al menos el 25%, midiendo en general el cristal no más de 5 micras y teniendo el poli(tereftalato de etileno) una viscosidad relativa de al menos 1,65.

La cristalinidad, el tamaño del cristal y el valor de la viscosidad relativa gobiernan no solo la es-



5 tabilidad de forma y dimensiones, sino también la fragilidad de los artículos. Esta fragilidad es menor a medida que son más altos los valores de cristalinidad y la viscosidad y es menor el tamaño del cristal. En lo que a este factor últimamente mencionado se refiera, se pretenderá, por tanto, utilizar un tamaño de cristal de 1 a 2 micras o menor.

10 Las propiedades anteriormente mencionadas se obtendrán especialmente si los artículos antes descritos contienen 0,001 a 0,5% en peso de una sustancia inorgánica sólida sin disolver de un tamaño de partículas de no más de 2 micras.

15 Se ha visto que mientras se están formando los artículos a partir de la masa fundida, la materia inorgánica sólida sin disolver de un tamaño de partículas de no más de 2 micras actúa como núcleo que inicia y acelera la cristalización.

20 Ejemplos de sustancias inorgánicas sólidas de un tamaño de partículas no mayor de 2 micras, que son núcleos particularmente adecuados de cristalización, son: el óxido de titanio, el grafito, el negro de humo, los óxidos de los metales ligeros, tales como el óxido de magnesio, las sales de los metales alcalino-térreos, tales como el carbonato de calcio, el sulfato de calcio, los
25 metales en un estado finamente dividido, tales como el cobre dividido muy finamente, el antimonio dividido muy finamente, el polvo de talco, el polvo de vidrio y el trióxido de antimonio. Si se desea, puede hacerse uso de mezclas de estas sustancias.

30 La cantidad en que se utiliza la sustancia que



actúa como núcleo de cristalización, depende en gran manera de la naturaleza de dicha sustancia, del tamaño de las partículas y de la distribución del tamaño de las partículas, así como de la viscosidad del poli(tereftalato de etileno) a moldear por inyección.

En general, la cantidad en que se utiliza dicha sustancia debe estar comprendida preferiblemente en el margen de 0,05 a 0,2% en peso. Cantidades mayores conducen a una mayor fragilidad, que resulta inadmisibile si se hace uso de cantidades mayores del 0,5% en peso.

El grado de fragilidad del artículo moldeado por inyección depende también aquí del tamaño del cristal y es menor a medida que son más pequeños los cristales.

Estos cristales relativamente pequeños pueden obtenerse mediante una elección apropiada de la cantidad de materia inorgánica y del tamaño de partículas de la misma. Cantidades relativamente grandes de materia inorgánica de pequeño tamaño de partículas dentro del margen anteriormente indicado conducen a cristales pequeños.

La etapa de preparación en la que puede añadirse la sustancia formadora de los núcleos de cristalización, puede diferir. Por ejemplo, esto puede hacerse en la primera etapa de la preparación del poliéster. Alternativamente, puede recubrirse un poli (tereftalato de etileno) granular con el material formador de núcleos, después de lo cual el material recubierto es plastificado sucesivamente en un extrusor de tornillo y es fragmentado otra vez en forma de gránulos. Si se hace uso de máquinas de inyección de tornillo de movimiento alternativo,



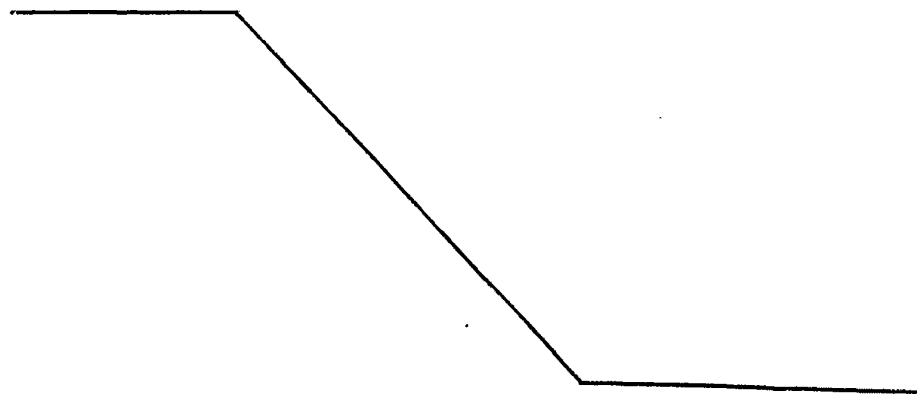
puede prescindirse de la operación últimamente mencionada.

5 Aplicando los métodos usuales de moldeo por inyección, los artículos moldeados por inyección anteriormente descritos que contienen una materia inorgánica sólida reciben una cristalinidad que está en general considerablemente por encima del límite mínimo antes mencionado.

10 La cristalinidad de los artículos obtenidos de acuerdo con el invento puede calcularse a base del peso específico a 25°C del poli(tereftalato de etileno) en el artículo moldeado por inyección.

15 En el tratamiento de un material de moldeo que, además de los catalizadores y de la sustancia inorgánica formadora de los núcleos de cristalización, contiene algunos otros productos aditivos, el peso específico del material del artículo moldeado por inyección habrá de convertirse en el peso específico del poliéster sin mezclar.

20 La relación entre el peso específico y el grado de cristalinidad aparece ilustrada en la tabla siguiente:





	<u>Peso específico a 25°C</u>	<u>Cristalinidad</u>
	1,336	5%
	1,342	10%
	1,348	15%
5	1,354	20%
	1,360	25%
	1,366	30%
	1,372	35%
	1,378	40%
10	1,384	45%
	1,390	50%
	1,396	55%
	1,402	60%

15 Se sigue que de los artículos de acuerdo con el invento, el peso específico del material de moldeo tiene que ser de al menos 1,360.

20 De los núcleos de cristalización anteriormente mencionados, se prefiere hacer uso de los compuestos de calcio, más en particular, del carbonato de calcio o del trióxido de antimonio.

25 En lo que concierne al tamaño de las partículas de los núcleos de cristalización, debe apreciarse que pueden utilizarse ventajosamente sustancias, cuyo tamaño de partícula se encuentre en el lado bajo dentro de dicho margen y sea, preferiblemente, de 1 micra o menos.

La viscosidad relativa es también de importancia esencial en relación con la fragilidad del artículo moldeado por inyección. Se ha visto que la fragilidad



es menor a medida que la viscosidad específica del poli
(tereftalato de etileno) tiene un valor más alto. Se ha
visto que por debajo de una viscosidad específica de 1,65
los artículos obtenidos no tienen valor práctico algu-
no.

5

La viscosidad relativa del poli(tereftalato de
etileno) se determinó a 25°C en una solución de 1 g de
polímero en 100 g de metacresol.

10

El invento se refiere también a procedimientos
para la fabricación de artículos moldeados por inyección
que tienen la cristalinidad y la viscosidad requeridas de
acuerdo con el invento.

Estos procedimientos pueden llevarse a cabo de
diversas maneras.

15

Si al material de moldeo a tratar no se añaden
sustancias inorgánicas sólidas que permanezcan sin di-
solver durante el tratamiento, entonces el procedimien-
to de acuerdo con el invento se caracteriza porque un
material de moldeo que tiene una base de poli(terefta-
lato de etileno) de una viscosidad relativa de al menos
1,75 y un contenido de humedad no mayor de 0,01% en pe-
so es tratado por el método de moldeo por inyección, man-
teniéndose la temperatura del molde a un valor de al me-
nos 120°C. Como se desprende de lo que antecede, al lle-
var a cabo este procedimiento hay una pluralidad de fac-
tores de importancia esencial.

20

25

30

Con respecto a la resistencia al impacto del
poliéster, es necesario que se haga uso de un material
de moldeo de una viscosidad relativa de al menos 1,75.
El procedimiento de moldeo por inyección debe llevarse



a cabo además de manera que dicha viscosidad no disminu-
ya a un valor considerablemente más bajo; en otras pa-
labras, de manera que en el producto final el valor de
la viscosidad relativa no se encuentre por debajo de 1,65.
5 A este fin, es de suprema importancia que el contenido de
humedad del material de moldeo sea bajo y que durante el
procedimiento de moldeo por inyección se impida la entra-
da de humedad, por ejemplo, haciendo pasar nitrógeno a
través de la tolva de alimentación de la máquina de mol-
10 deo por inyección y/o cargando la tolva de alimentación
con gránulos previamente calentados.

Además, es necesario que el artículo moldeado
por inyección permanezca en el molde durante un tiempo su-
ficientemente largo a una temperatura a la que tiene lu-
15 gar la cristalización del poli(tereftalato de etileno).
La temperatura no debe ser entonces inferior a 120°C.
Pero se prefiere utilizar temperaturas más altas. Como
normal, se obtienen resultados satisfactorios a tempera-
turas en el margen de 125°C a 130°C.

20 El valor de esta temperatura no solo incluye
en las velocidades de nucleación y de cristalización, si-
no también en la velocidad de degradación de poli(terefta-
lato de etileno).

25 La degradación del poli(tereftalato de etileno)
tiene una considerable influencia sobre la calidad de los
artículos fabricados.

30 Con objeto de que pueden obtenerse propiedades
óptimas, es necesario que se preste atención a las condi-
ciones de la zona de plastificación de la máquina de mol-
deo por inyección.



Debido a la degradación del poli(tereftalato de etileno), el tiempo de permanencia en dicha zona del material de moldeo no debe ser demasiado largo y la temperatura debe mantenerse lo más baja posible.

5 Para el procedimiento de acuerdo con el invento, es ventajoso que el material de moldeo sea tratado a una temperatura en la máquina de moldeo por inyección no superior a 30°C por encima del punto de fusión del poli(tereftalato de etileno) y que el tiempo de permanencia en el citado cilindro de fusión de la máquina no sea de más de algunos minutos.

Además, debe asegurarse que cuando el material de moldeo es inyectado en el molde, se encuentre en un estado homogéneamente plastificado.

15 Otras operaciones favorables y preferidas consisten en utilizar un material de moldeo de una viscosidad relativa de al menos 1,90.

Como resultado, se reduce aún más la fragilidad.

20 Con objeto de que pueda activarse la cristalización y limitarse el ciclo de moldeo por inyección, el procedimiento anteriormente descrito puede incluir algunas operaciones especiales que pueden tomarse por separado o en combinación.

25 Como primera etapa puede mencionarse la adición en una cantidad de 0,001 a 0,5% en peso de sustancias inorgánicas de un tamaño de partículas de no más de 2 micras. De estas sustancias, se han descrito ya anteriormente la naturaleza y la manera en que se añaden.

30



Una operación diferente consiste en que antes de ser tratado, el material de moldeo sea sometido a intensas fuerzas de cizallamiento.

5 Por otra parte, calentando el material de moldeo en la máquina de moldeo por inyección a solo unos pocos grados por encima del punto de fusión pueden retenerse los núcleos de cristalización.

10 Finalmente, los artículos amorfos moldeados por inyección pueden ser tratados con coadyuvantes de cristalización, tales como acetona, nitrometano, benceno, tolueno, hidrocarburos clorados y alcoholes inferiores.

15 Por razones de economía, que constituyen un factor muy importante en el moldeo por inyección, es deseable, si se añade una sustancia inorgánica, que el tamaño de partículas, la distribución de las partículas y la temperatura del molde se escojan de modo que el tiempo de permanencia en el moldeo sea de menos de 1 minuto y de preferencia de menos de 30 segundos.

20 El invento se describirá adicionalmente en los ejemplos siguientes, a los cuales no está limitado el invento.

Ejemplo I

25 Se voltearon 1000 partes en peso de poli(tereftalato de etileno) con un contenido en humedad de 0,01% en peso y una viscosidad relativa de 1,78, con una parte en peso de carbonato cálcico durante una hora en una atmósfera de nitrógeno seco.

Los gránulos así revestidos fueron homogenei-



zados en un extrusor de tornillo a una temperatura de 275°C, extruídos en forma de hilos en agua y reducidos a gránulos.

5 Subsiguientemente, los gránulos fueron secados de manera conocida hasta un contenido en humedad 0,01%.

10 Para la fabricación de artículos moldeados por inyección, los gránulos fueron alimentados a una máquina de moldeo por inyección del tipo de émbolo, a través de cuya tolva de alimentación fué hecho pasar nitrógeno seco. La temperatura del cilindro de la máquina de moldeo por inyección era de 270°C y el tiempo de permanencia del material de moldeo en dicho cilindro era de aproximadamente 2 minutos. El molde se mantuvo a 125°C.

15 Se hizo uso de un molde tal que se obtuvieron barras de 50 x 6 x 4 milímetros de dimensiones.

20 La estabilidad de forma de estas barras se determinó poniéndolas sobre dos soportes de forma de cuchillas que estaban espaciados 40 milímetros. En su centro, se sometió la barra a un esfuerzo de flexión de 81,8 kg/cm².

25 Se calentaron las barras en aire hasta 120°C, con un aumento de temperatura de 50°C por hora. A intervalos de 3°C se midió la desviación y se comparó con la de una barra formada en un molde frío.

Después de dos minutos a 79°C, las dos barras mostraron una desviación de 0,33 milímetros y una desviación "total", respectivamente.

30 Se comparó la resistencia al impacto de las barras obtenidas de acuerdo con este ejemplo con la de



una barra diferente hecha de la misma manera a partir de poli(tereftalato de etileno) de una viscosidad relativa de 1,54.

5 La resistencia al impacto de la primera barra fué de 10,3 kg cm/cm² frente a 1,1 kg cm/cm² de la última barra, habiendo las dos barras sido ensayadas por métodos idénticos.

10 La cristalinidad de las barras de ensayo con contenido de CaCO₃ hechas de acuerdo con este ejemplo fué del 35%.

Ejemplo II

De la manera descrita en el Ejemplo I, se preparó un material de moldeo granular con un contenido de una parte en peso de sulfato de calcio con $\frac{1}{2}$ H₂O por 15 1000 partes en peso de poli(tereftalato de etileno). El contenido de humedad de este material de moldeo era de 0,01 y la viscosidad relativa de 1,95.

20 El material de moldeo fué tratado de la manera descrita en el Ejemplo I, manteniéndose la temperatura del molde en 140°C. El tiempo de permanencia en el molde fué de 60 segundos. El molde estaba configurado de tal manera que se obtuvieron barras de 120 x 15 x 4 milímetros de dimensiones.

25 En este caso, se determinó la estabilidad de forma de las barras poniendo una barra con su lado de 15 milímetros sobre dos soportes en forma de cuchillas. La distancia entre los soportes era de 25 milímetros. En su centro se sometió la barra de ensayo a una carga de flexión de 18,5 kg/cm².



Se calentaron las barras en aceite mineral hasta 135°C, con un aumento en la temperatura de 2°C por minuto. A 135°C, la desviación era de 0,25 milímetros. En comparación, una barra de la misma dimen-
5 sión formada en un molde frío mostró "desviación total" ya a 70°C.

El valor de la cristalinidad era del 29%.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 9 de Septiembre de 1965, bajo el número 65.11744, se acoge a los beneficios del Artículo 51
10 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan a continuación para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por
15 VEINTE años, son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos moldeados por inyección que tienen una base de poli(tereftalato de etileno) que no ha sido mezclada con polipropileno o poli-4-metil penteno, caracteriza-
20 das porque estos artículos tienen una cristalinidad de al menos 25%, midiendo en general los cristales no más de 5 micras y teniendo el poli(tereftalato de etileno)



una viscosidad relativa de al menos 1,65.

5 2.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque dichos artículos contienen 0,001 a 0,5% en peso de una sustancia inorgánica sólida sin disolver de un tamaño de partículas de no más de 2 micras.

10 3.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizadas porque el compuesto inorgánico es un compuesto de calcio, y de preferencia carbonato de calcio.

4.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizadas porque la materia inorgánica sólida es trióxido de antimonio de un tamaño de partícula de 1 micra.

15 5.- Un procedimiento para el moldeo por inyección de artículos a partir de materiales de moldeo, que tienen una base de poli(tereftalato de etileno), caracterizado porque un material de moldeo que tiene una base de poli(tereftalato de etileno) de una viscosidad relativa de al menos 1,75 y un contenido en humedad no superior al 0,01% en peso, es tratado por el método de moldeo por inyección, manteniéndose la temperatura del molde en un valor de al menos 120°C.

20

25 6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque se inyecta un material de moldeo por inyección que contiene 0,001 a 0,5% en peso de una sustancia inorgánica sólida sin disolver de un tamaño de partícula de no más de 2 micras.

30 7.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado porque la viscosidad



relativa del material de moldeo es de 1,90.

8.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizado porque la sustancia inorgánica está contenida en el material de moldeo en una cantidad de 0,05 a 0,2% en peso.

9.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6, 7 u 8, caracterizado porque la cantidad y el tamaño de las partículas de la sustancia inorgánica sólida se escogen de manera que el tiempo de permanencia en el molde sea de menos de 1 minuto y, de preferencia, de menos de 30 segundos.

10.- Un procedimiento para el moldec por inyección de artículos a partir de materiales de moldeo que tienen una base de poli(tereftalato de etileno).

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

6 OCT. 1966
Alberto de Ezabura
For. 10/11

20