

332072

P.- 33.234

Pos  
VGF 1261 Sp



MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de GLANZSTOFF AG, entidad alemana, establecida en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, República Federal Alemana, por:

\* UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PIEZAS MOLDEADAS POR INYECCION \*

5 El invento se ocupa de la fabricación de piezas de poli(tereftalato de etileno), moldeadas por inyección, especialmente resistentes al impacto, las cuales a causa de esta propiedad son especialmente apropiadas para ser empleadas en el sector tecnico.

10 Es conocido moldear, a partir de la masa fundida, poli(tereftalato de etileno) utilizando el procedimiento de moldeo por inyección. Sin embargo, piezas moldeadas por inyección a partir de este poliester han encontrado hasta ahora solo poco acceso a la tecnica ya que muestra-



ban determinados defectos en la estabilidad dimensional y una resistencia al impacto satisfactoria, especialmente después de una larga acción de temperatura por encima de aproximadamente 100°C. Ya se propuso, para mejorar la estabilidad dimensional en caliente, utilizar masas para moldeo por inyección que contienen hasta 10% en peso de propileno o 4-metilpenteno muy polimerizados. Mediante esta medida se podía lograr en efecto que los cuerpos moldeados mantuviesen prácticamente invariable su forma o aspecto incluso a temperaturas superiores al punto de transición de segundo orden del poliester, pero los valores de la resistencia al impacto de las piezas moldeadas por inyección a partir del poli(tereftalato de etileno) modificado de esta manera, resultan todavía más pequeños que los de los cuerpos moldeados a base del poli-(tereftalato de etileno) sin modificar. En un examen de la acción de una adición de 5% de polipropileno sobre la resistencia al impacto de piezas moldeadas por inyección a base de poli(tereftalato de etileno) con diferentes grados de polimerización, se encontraron después de la acción del calor valores de impacto claramente disminuidos en las piezas moldeadas a base de poliester modificado. Los datos de esta serie de ensayos están reunidos en la Tabla 1.

La medición de la resistencia al impacto se verifico utilizando la norma DIN 53.453 sobre barras pequeñas normalizadas, después que los cuerpos de ensayo habían sido sometidos durante 60 minutos a una temperatura de 140°C. La Tabla 1 siguiente contiene valores medios de cada 30 mediciones.



Tabla 1

	Viscosidad relativa del material de po- liester	Resistencia al impacto en cm. Kp/cm <sup>2</sup>	
		Poliester sin mo- dificar	Poliester modifi- cado
5			
	1,53	34,2	32,7
	1,57	58,7	51,3
	1,65	98,0	84,0
	1,80	197,0	151,0

10

Tal como se puede observar una adición según el pro-  
cedimiento conocido produce una disminución de la resisten-  
cia al impacto de los cuerpos moldeados, la cual de forma  
totalmente evidente aparece tanto mayor cuanto más alto se  
escoje el nivel, de resistencia al impacto del poliester.  
15 De forma enteramente similar, una adición de poli-(4-metil-  
penteno) produce solo una mejora de la resistencia de for-  
ma o estabilidad dimensional, y deja sin mejorar la resis-  
tencia al impacto. Por ello, ya no se podía esperar que la  
20 resistencia al impacto de piezas moldeadas por inyección  
a base de poli(tereftalato de etileno) pudiera ser eleva-  
da por adición de una olefina polimera a la masa para mol-  
deo por inyección.

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que se pue-  
den obtener piezas moldeadas por inyección a base de poli  
25 (tereftalato de etileno) con resistencias al impacto y re-  
sistencias al impacto con entalladura esencialmente mejora-  
das, de acuerdo con un procedimiento que se caracteriza por  
utilizarse masas para moldeo por inyección que contienen  
30 de 0,5 a 50% en peso de polietileno homogeneamente distri-



buido en el poli(tereftalato de etileno). La elección de esta olefina polimera como agentes de modificación para el poli(tereftalato de etileno) conduce a piezas moldeadas por inyección inesperadamente resistentes al impacto. Es posible sin más triplicar la resistencia al impacto de las piezas inyectadas de poliéster. Frecuentemente la resistencia al impacto de los cuerpos moldeados alcanza valores tan altos, que en un ensayo según la norma DIN 53.453 ya citada, incluso con series de ensayo con gran número de cuerpos para ensayo, todas las barras de ensayo permanecen sin romperse. Las piezas moldeadas por inyección fabricadas según el invento son sobresalientemente apropiadas para su empleo en el sector técnico. Pueden ser empleadas donde quiera que sea necesaria una resistencia al impacto y una resistencia al impacto con entalladura especialmente altas, tal como por ejemplo en envolventes protectoras sometidas a grandes sollicitaciones o en partes de máquinas que transmiten fuerza. Evidentemente, el procedimiento según el invento es también apropiado para la fabricación de artículos domésticos de alta calidad. También, a causa de la fuerte acción del agente de modificación sobre las propiedades de impacto de las piezas inyectadas, es posible sin más tratar poli(tereftalato de etileno) incluso con una viscosidad en solución relativamente baja para obtener valiosos artículos de consumo. La adición según el invento proporciona además la ventaja de que con una adición dosificada creciente se puede disminuir la temperatura de inyección y de esta manera se puede tratar de manera claramente más cuidadosa a la masa para moldear por inyección.

La adición del polietileno se puede efectuar ya en



la fabricación del poli(tereftalato de etileno). Por ejemplo, la adición puede tener lugar al comienzo de la policondensación del tereftalato de di-glicol para obtener el poliéster muy polimerizado. Algo más sencillo de realizar es un mezclado de ambos componentes del poli(tereftalato de etileno) en forma de granulado o de polvo. Convenientemente se une esta operación de mezcla con medidas que disminuyen el contenido en agua de los polímeros. Se obtiene una distribución especialmente homogénea de ambos componentes entre sí cuando se funde la mezcla de granulados o polvos con un extrusor, cuyas altas fuerzas de cizallamiento aseguran un mezclado intenso del material fundido. La masa fundida homogeneizada puede ser inyectada directamente o llevada de nuevo a la forma de granulado. Si se elige el último camino, se habla también de re-granulación. En la fabricación y en el tratamiento de las masas para moldeo por inyección a utilizar según el invento, y especialmente cuando la masa está presente en estado fundido se debe tener la precaución de excluir la entrada de humedad y de oxígeno.

La fabricación de los cuerpos moldeados según el procedimiento de moldeo por inyección no precisa por lo demás ninguna medida especial. Sin limitación, pueden transcurrir todas las etapas y variantes del procedimiento de moldeo por inyección ya conocidas. Tanto el polietileno como el poli(tereftalato de etileno) pueden contener naturalmente los aditivos usuales de mateado y estabilizadores, por ejemplo estabilizadores frente al calor. Naturalmente, tales aditivos deberán estar presentes en los polímeros lo más finamente distribuidos y con el menor tamaño de partículas po-



sible.

Una forma de realización preferida del procedimiento según el invento, mediante la cual se logran valores de resistencia al impacto especialmente altos con muy buena estabilidad dimensional de los cuerpos moldeados, se caracteriza porque se utilizan masas para moldeo por inyección que contienen de 10 a 30% en peso de polietileno. Era sorprendente el hecho de que las buenas propiedades de impacto de los cuerpos moldeados que ya se obtienen con adiciones de polietileno por debajo de 10% pudieran crecer considerablemente de nuevo mediante cantidades de adición superiores al 10% en peso, y que también estas mayores cantidades de agente de modificación pudieran ser introducidas en el poliéster, sin tendencia a fenómenos de separación en los componentes y son medidas especiales, de manera tan homogénea, que fuese posible un inmejorable moldeo por inyección. Solo por encima del margen de cantidades preferido para la adición de polietileno pueden aparecer ocasionalmente dificultades en la homogeneización de la masa para moldeo por inyección. Sin embargo con dispositivos de mezclado de acción correspondientemente intensa se pueden introducir satisfactoriamente también cantidades de polietileno incluso superiores a 50% en peso.

Se encontró además que no solamente la correspondiente cantidad de adición del polietileno propiamente dicho proporciona la medida de la mejora en la resistencia al impacto de las piezas moldeadas por inyección, sino que también hay que tener en cuenta el peso específico del polietileno utilizado en cada caso. Polietilenos que difieren en esta magnitud influyen sobre la resistencia al impacto de las piezas



moldeadas por inyección de manera muy diferente. De manera especialmente favorable se comportan los polimeros de polietileno con una baja densidad.

5 Según una nueva realización del invento se añaden según esto a las masas para moldeo por inyección polimeros de polietileno con un peso específico de 0,915-0,930.

10 Tal como dejan observar ya los datos de la Tabla 1, la resistencia al impacto después del tratamiento termico incluso del poli(tereftalato de etileno) sin modificar crece continuamente con un peso molecular medio creciente y alcanza los valores más altos, para una viscosidad relativa del poliester superior a 1,8. Una nueva forma de realización del procedimiento de acuerdo con el invento aprovecha este fenómeno y se caracteriza por la utilización de poli(tereftalato de etileno) con una viscosidad relativa de 1,8 a 15 2,1.

20 La adición de polietileno prevista según el invento mejora casi siempre tambien la estabilidad dimensional del poli(tereftalato de etileno) en la medida en que los objetos inyectados a partir de este material, junto con la excelente resistencia al impacto muestran también una suficiente estabilidad dimensiona. Sin embargo puede ser muy ventajoso en determinados casos utilizar masas para moldeo por inyección que contienen homogéneamente distribuidos en el poli(tereftalato de etileno), además del polietileno, adicionalmente 1 a 5% en peso de polipropileno o poli(4-metilpenteno). Según es conocido, la adición de estos polimeros actua favorablemente sobre el comportamiento de la estabilidad dimensional de las piezas inyectadas. Pueden estar ya 25 contenidas en el poliester antes de la adición del polieti- 30



lenc. Sin embargo también pueden ser añadidos dosificada-  
mente al poli(tereftalato de etileno) como una mezcla ya  
existente con polietileno. Sin embargo es posible también  
cualquier otro modo de adición. Una disminución de la resis-  
tencia al impacto, tal como puede producirla una adición  
5 de polipropileno o de poli(4-metilpenteno) al poli(teref-  
talato de etileno) sin modificar, no se observó nunca en  
piezas moldeadas por inyección a base de poli(tereftalato  
de etileno) modificado con polietileno, de forma que pare-  
ce presentarse una determinada sinergia de las acciones  
10 de ambas adiciones.

La utilización de esta forma de realización del pro-  
cedimiento según el invento se aconseja cuando se deban fa-  
bricar piezas de moldeo por inyección de perfiles muy acu-  
sados.  
15

Todos los valores indicados dentro del marco del in-  
vento para la viscosidad relativa, también denominada fre-  
cuentemente viscosidad en solución, del poli(tereftalato de  
etileno), fueron medidas a 25°C en soluciones al 1% del po-  
20 limero en m-cresol. La determinación de la viscosidad rela-  
tiva del polietileno tiene lugar en una solución al 0,1% de  
la poliolefina en decalina a 135°C. Los datos de densidad  
se refieren a una temperatura de medición de 20°C.

Los siguientes ejemplos deben explicar mas aun el in-  
25 vento.

Ejemplo 1.- Varias muestras cada una de 9,5 kg de  
poli(tereftalato de etileno) secado y de viscosidad relati-  
va diferente, fueron mezcladas en forma de granulado con  
500 g cada vez de granulado de polietileno secado con una  
30 densidad de 0,960, y subsiguientemente fueron coladas por

extrusión mediante un extrusor de tornillo sin fin a 270-280° C para obtener un cordón, y después de enfriar en agua se cortó para obtener un granulado. Mediante moderado calentamiento bajo vacío y bajo atmósfera de nitrógeno se  
5 llevo el contenido en agua de las mezclas de polímeros hasta por debajo de 0,01%. Con ayuda de una máquina de moldeo por inyección de pistón, las masas para moldeo por inyección acabadas fueron inyectadas para obtener barras pequeñas normalizadas con las dimensiones de 4 mm x 6 mm x 50 mm,  
10 que fueron sometidas a los siguientes ensayos. Como comparación se inyectó poli(tereftalato de etileno) sin modificar.

Primersamente se determinó la resistencia al impacto y la resistencia al impacto con entalladura según la norma  
15 DIN 53.453 mediante el péndulo de impacto 0,4 según la norma DIN 51.222, en las barras de ensayo recientemente fabricadas. Este examen dió en todos los casos una resistencia al impacto que estaba por encima de 210 cm. Kp/cm<sup>2</sup> de manera que todas las barras salieron del ensayo sin ro-  
20 tura.

La tabla 2 contiene los valores de la resistencia al impacto con entalladura.

Se sometieron cada vez 60 barras de ensayo durante 60 minutos, a una temperatura de 60° C y, después, se midió  
25 en 30 barras la resistencia al impacto con entalladura y en 30 barras la resistencia al impacto. Los datos resultantes están recogidos también en la siguiente Tabla 2. Los datos de esta tabla representan así la media aritmética de cada 30 mediciones. Para barras sin romper se supuso un va-  
30 lor de 210 cm.Kp/cm<sup>2</sup>.

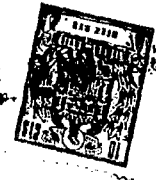
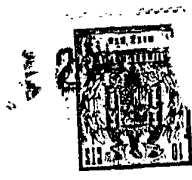


TABLA 2

5	Viscosidad relativa del material de poliester	Resistencia al impacto después del tratamiento térmico en cm Kp/cm <sup>2</sup>			
		Poliester sin modificar	Poliester con polietileno		
	1,53	34,2	48,2		
	1,57	58,7	99,2		
	1,65	98,0	177,0		
	1,80	197,0	≥ 210,0		
10	Viscosidad relativa del material de poliester.	Resistencia al impacto con entalladura en cm Kp/cm <sup>2</sup>			
		Antes del tratamiento térmico	Después de 60 minutos a 140 <sup>o</sup> C		
		Poliester sin modificar.	Poliester con polietileno.	Poliester sin modificar.	Poliester con polietileno.
15	1,53	2,3	3,1	1,9	2,6
	1,57	2,3	3,7	2,1	3,3
	1,65	2,4	4,4	2,0	3,6
	1,80	2,6	6,4	2,2	4,1
20					

Los datos de estas tablas muestran con toda claridad la mejora esencial de la resistencia al impacto de piezas moldeadas por inyección a base de poli(tereftalato de etileno) que se puede lograr ya con una adición de polietileno de 5 % en peso.

Ejemplo 2.- De la misma manera descrita en el Ejemplo 1, se fabricaron masas para moldeo por inyección a base de poli(tereftalato de etileno), a las que se añadió polietileno en una cantidad de 5 % en peso. Se utilizó en este caso polietileno con una densidad de 0,918. Las barras de



ensayo fabricadas a partir del material para moldeo por inyección homogeneizado fueron sometidas a los ensayos y mediciones citados en el Ejemplo 1. La tabla 3 contiene los resultados. El número de las barras que permanecen sin romper en cada caso al ensayar la resistencia al impacto, está indicada entre parentesis detras del valor de medición encontrado.

Tabla 3

10	Viscosidad relativa del material de poliester	Resistencia al impacto con entalladura en cm Kp/cm <sup>2</sup>		Resistencia al impacto en cm Kp/cm <sup>2</sup>	
		Antes del tratamiento	Después de 60 min. a 140°C	Después de 60 min. a 140°C.	
15	1,54	4,2	2,8	95,8	(6)
	1,58	3,8	3,0	167,0	(21)
	1,63	4,4	4,1	196,0	(27)
	1,86	6,6	4,5	≥ 210,0	(30)

20 Si se comparan los valores de esta tabla con los valores de medición de la tabla 2, se muestra claramente la ventajosa utilización de un polietileno de densidad más pequeña. En comparación con los resultados de ensayo citados en la Tabla 2 con piezas inyectadas a base de poli(tereftalato de etileno) sin modificar, se comprueba parcialmente una triplicación del nivel de resistencia al impacto.

Ejemplo 3.- 16 kg de poli(tereftalato de etileno) de una viscosidad en solución de 1,75 fueron distribuidos homogeneamente en un dispositivo de mezclado usual con pistón de 2180 g. con 4 kg de polietileno de una viscosidad



en solución de 0,86 de una densidad de 0,918 y de un índice de fusión de 13,16 g/ 10 min. medido según la norma ASTM D 1.238-57 T a 230°C, y se secaron, tal como se describe en el ejemplo 1. Utilizando una maquina de moldeo por inyección de tornillo sin fin se inyectó la masa para moldeo por inyección acabada para obtener barras pequeñas normalizadas con las dimensiones descritas. Estas piezas moldeadas fueron sometidas a los mismos ensayos que se indican en el Ejemplo 1. Los valores obtenidos para la resistencia al impacto y para la resistencia al impacto con entalladura según la norma DIN 53.453 estan contenidos en la Tabla 4.

Tabla 4

Viscosidad relativa del material de políester	Resistencia al impacto con entalladura en cm Kp/cm <sup>2</sup>		Resistencia al impacto en cm Kp/cm <sup>2</sup>	
	Antes del tratamiento	Después de 60 min. a 140°C	Antes del tratamiento	Después de 60 min. a 140°C.
1,75	7,6	4,6	≥ 210 (30)	≥ 210 (30)

20

Según esto, en comparación con los datos medidos en artículos moldeados por inyección a base de poli(tereftalato de etileno) sin modificar, la resistencia al impacto en el producto presente se ha más que cuadruplicado practicamente, tal como hace evidente una comparación con los datos de la Tabla 2.

Ejemplo 4.- Varias muestras de recortes de poli(tereftalato de etileno) secados con una viscosidad relativa de 1,75 fueron mezcladas intimamente con cantidades variables entre 1 y 50% en peso, de un granulado de polietileno

30



con una densidad de 0,918, fueron fundidas en un extrusor de tornillo sin fin doble a 280° C, fueron llevadas a la forma de cordón y fueron granuladas de nuevo después de la solidificación. Los recortes secados hasta valores por debajo de 0,01% de contenido en agua fueron moldeados por inyección para obtener barras pequeñas, con una máquina de moldeo por inyección de pistón. Con una cantidad creciente de adición de polietileno se pudo hacer disminuir considerablemente la temperatura en el cilindro de la máquina de moldeo por inyección. Mientras que en el tratamiento de poli(tereftalato de etileno) sin modificar era necesaria una temperatura en el cilindro de 260°C, con un contenido en polietileno de la masa para moldeo por inyección de 2,5% se pudo escoger ya una temperatura disminuida hasta 250°C. Con una adición de 40% en peso de polietileno la temperatura necesaria de inyección fue de solamente 220° C.

Las barras pequeñas normalizadas acabadas fueron sometidas durante una hora a una temperatura de 140°C y se determinó subsiguientemente la resistencia al impacto con entalladura según la norma DIN 53.453, con el péndulo de impacto 0,4 de acuerdo con la norma DIN 51.222. La siguiente tabla 4 contiene los valores de medición de los datos de medición de cada 30 muestras.

25



Adición de polietileno a la masa para moldeo por inyección en % en peso

Resistencia al impacto con entalladura en cm Kp/cm<sup>2</sup> después de 60 min. a 140°C.

	0	2,0
	1	2,2
5	2,5	2,3
	10	4,1
	25	4,8
	30	4,1
10	40	3,4
	50	4,1

La tabla muestra de nuevo la superioridad del procedimiento según el invento. Otros ensayos dejaron ver que también se podían incorporar cantidades de polietileno todavía mayores. Sin embargo con piezas inyectadas con un contenido en polietileno superior al 50% en peso puede aparecer una fibrilación indeseable.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en la Republica Federal Alemana, el 25 de Noviembre de 1965, con el número V 29.798 IVc/39b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

N O T A

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

30

1ª.- Un procedimiento para la fabricación de piezas



moldeadas por inyección resistentes al impacto a base de poli(tereftalato de etileno) por adición de olefinas polimeras a la masa para moldeo por inyección, caracterizado, porque se utilizan masas para moldeo por inyección que contienen 0,5 a 50% en peso de polietileno homogeneamente distribuido en el poli(tereftalato de etileno).

2<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, porque se utilizan masas para moldeo por inyección que contienen de 10 a 30% en peso de polietileno.

3<sup>a</sup>.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utilizan masas para moldeo por inyección, que contienen polietileno con una densidad de 0,915 a 0,930.

4<sup>a</sup>.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utilizan masas para moldeo por inyección a base de poli(tereftalato de etileno) con una viscosidad relativa de 1,80 a 2,1.

5<sup>a</sup>.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utilizan masas para moldeo por inyección que contienen adicionalmente 1 a 5% en peso de polipropileno o de poli(4-metilpenteno)

6<sup>a</sup>.- Un procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas por inyección.

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



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

Madrid, 2 NOV. 1966

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder.