

345387

P.- 36.054

VGF 1291-1291/1



Memoria descriptiva

345387

para solicitar PATENTE DE INVENCIÓN

por 20 años

a nombre de GLANZSTOFF A.G.

entidad / ~~de~~nacionalidad: alemana

con domicilio en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, República Federal Alemana,

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PIEZAS DE COLADA POR INYECCION DE FORMA ESTABLE Y RESILIENTES DE TEREFALATO DE POLIETILENO " (Clase Internacional C08g)



Se conoce el fabricar piezas de colada por inyección de tereftalato de polietileno. El tereftalato de polietileno es fácilmente deformable, muy estable ante los productos químicos y tiene unas propiedades mecánicas excelentes. Por ello, el tereftalato de polietileno es especialmente adecuado para la fabricación de artículos de colada por inyección. Pero a pesar de sus propiedades favorables, hasta ahora no se utiliza en cantidades dignas de mención el tereftalato de polietileno como material para la fabricación de artículos de colada por inyección. Ocurre que se ha observado que los artículos de colada por inyección de tereftalato de polietileno puro no son todavía en medida suficiente estables en su forma a temperaturas por encima del punto de transformación de 2ª orden.

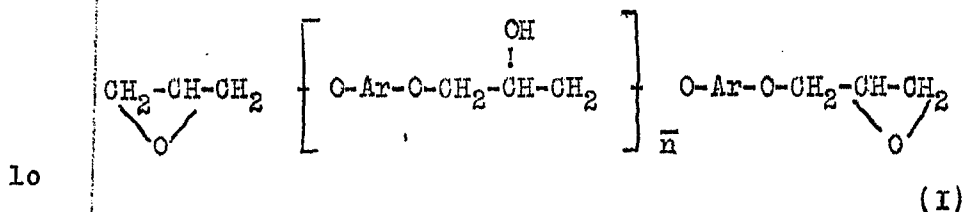
Ya se propuso el usar, para mejorar la estabilidad de forma de piezas de colada por inyección, unos poliésteres que contengan hasta un 10 por ciento en peso de propileno altamente polimerizado o de 4-metil-penteno altamente polimerizado en forma finamente subdividida. Por este procedimiento se obtienen sin duda artículos de colada por inyección con su estabilidad de forma mejorada. Pero ha resultado, que la estabilidad de los objetos fabricados según este procedimiento aún no es del todo satisfactoria. Así, tales artículos de colada por inyección presentan después de un tratamiento por calor puntos de compresión, si estaban colocados de modo que durante este proceso no pudiese repartirse de forma óptima el peso propio del artículo de colada por inyección.

Sorprendentemente se encontró ahora, que se obtienen artículos de colada por inyección de tereftalato de polie-

345387



tileno, que no presentan las desventajas arriba mencionadas y poseen una excelente estabilidad de forma y una buena resiliencia, cuando se emplean masas para colada por inyección, que contengan repartido homogéneamente en el tereftalato de polietileno, de 0,3 hasta 30 % en peso de éteres de diglicido con bajo y/o alto peso molecular de la fórmula general:



15 en la que Ar es un residuo aromático bivalente, que contiene uno o varios núcleos sustituidos o sin sustituir, que están unidos entre sí directamente o mediante átomos heterogéneos y/o miembros intermedios alifáticos y en la que \bar{n} significa el valor >0 . Preferiblemente asciende la adición de éter de diglicido a 1 hasta 10 % en peso.

20 Los éteres de diglicido que se emplean de acuerdo con el invento se obtienen, por ejemplo, por la condensación de epiclorohidrina con fenoles bivalentes. Empleando más de dos moles de epiclorohidrina por cada mol de difenol se obtiene un producto puro destilable de bajo peso molecular con el valor $n=0$. Disminuyendo la cantidad de la epiclorohidrina se obtienen progresivamente compuestos de mayores pesos moleculares, que como es conocido se presentan en la mayoría de los casos en forma polimolecular. En los productos que se pueden obtener en el comercio se indica usualmente un peso molecular medio, del que se puede deducir por un cálculo sencillo el valor \bar{n} . Según el grado de condensación y los productos de partida se trata de sustancias li-

25

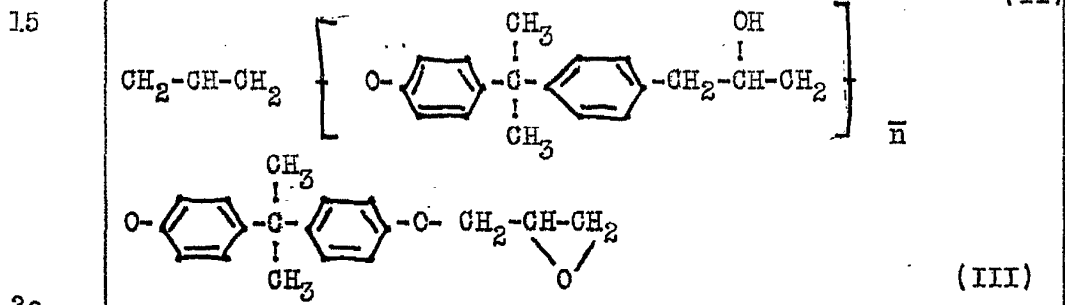
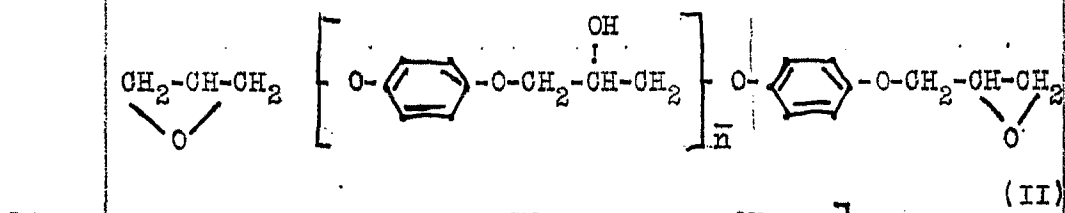
30

345387



quidas, semisolidas o solidas. Se pueden emplear tanto productos de condensación de bajo peso molecular, en los que $n=0$, como también productos de condensación más elevados. Como muy aprovechables han resultado los productos, en los que a \bar{n} corresponden valores entre 10 y 15. Sin embargo pueden emplearse sin más dentro del marco del invento productos con un \bar{n} mayor que $\bar{n}=0$.

Preferiblemente se emplean en el procedimiento según el invento, sueltos o mezclados, éteres de diglicido de las siguientes formulas:



Dentro del marco del invento pueden emplearse tereftalatos de polietileno tal como se pueden fabricar según los procedimientos usuales. El poliéster puede contener adiciones tales como catalizadores etc. condicionadas por el proceso de fabricación. Junto a ello también pueden existir las adiciones usuales, tales como estabilizadores contra la acción de calor o de radiación, productos antioxidantes, pigmentos y similares.

Preferiblemente se llega a emplear un tereftalato de polietileno, que posea una viscosidad relativa entre

345387

2.3: SEP 1967



1,7 y 2,1.

Todos los valores mencionados dentro del marco de este invento para la viscosidad relativa designada frecuentemente tambien viscosidad en disolución, del tereftalato de polietileno se midieron en soluciones al 1 % del polímero en m-cresol a 25° C.

La adición del éter de diglicido se efectua convenientemente de modo que tenga lugar un buen mezclado con el tereftalato de polietileno. Por ejemplo se puede mezclar íntimamente con el éter de diglicido un tereftalato de polietileno del grano lo más fino posible, fundir la mezcla así obtenida en una máquina de extrusión y modelarlo inmediatamente en artículos de colada por inyección. Tambien puede ser transformado primero en un granulado la masa fundida y ser empleada solo en un instante posterior para la fabricación de artículos de colada por inyección. Este último modo de trabajo se denomina regranulación. Las elevadas fuerzas cortantes que se presentan en la máquina de extrusión garantizan un buen entremezclado del producto fundido. Los artículos de colada por inyección fabricados según el invento se caracterizan sobre todo por el hecho de que aún son estables en su forma a temperaturas, que se hallen sustancialmente encima de la zona del punto de transformación de 2º orden. Así, aún con temperaturas por encima de 140° C se mantiene plenamente la estabilidad de forma de los artículos de colada por inyección.

Junto a la adición prevista de entre 0,3 y 30 % en peso de uno o varios éteres de diglicido, tambien pueden estar contenidos otros polímeros en el tereftalato de polietileno. Ventajosa resultó ser la adición de las poliolefinas



polipropileno y/o poli-4-metilpenteno en cantidad entre 0,5 y 20 % en peso. Pero una forma especial de realización del procedimiento según el invento prevé, que la masa de colada por inyección contenga adicionalmente entre 0,5 y 20 % en

5 peso de polietileno, preferiblemente con una densidad entre 0,915 y 0,930. Los cuerpos con forma fabricados de masas de colada por inyección de este tipo se caracterizan por una resiliencia especialmente elevada, junto a las propiedades ventajosas ya descri tas.

10 Según la cantidad del éter de diglicido añadido puede ser descendida la temperatura para la inyección hasta 30° C por debajo de las temperaturas que son necesarias para el trabajo con tereftalato de polietileno puro. Junto a un ahorro de energía en la máquina de colada por inyección

15 resulta en especial una descomposición menor del tereftalato de polietileno, que, como es conocido, tiende a la descomposición siempre que el polímero se halla en estado de masa fundida.

Las piezas de colada por inyección fabricadas de

20 acuerdo con el invento, muestran además un grado de cristalización relativamente elevado. Aún con ciclos de inyección rápidos se pueden alcanzar valores del 20 al 25 %; En conexión con ello resulta una dureza superficial satisfactoria para los requerimientos.

25 Entre las ventajas especiales del procedimiento según el invento cuenta el hecho de que los artículos de colada por inyección fabricados no necesitan ser recocidos para lograr una estabilidad de forma satisfactoria. Ya después de su fabricación la poseen en cantidad suficiente.

30 Además llama la atención la contracción mínima de los obje-

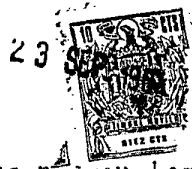


tos fabricados de acuerdo con el invento. Casi siempre se halla por debajo del 1 μ . Con ello resulta satisfactoria la permanencia de medidas de los objetos aún con temperaturas hasta 140° y superiores.

5 Puede resultar ventajoso que se utilicen en la fabricación de los artículos de colada por inyección, en especial al comienzo, moldes que hayan sido precalentados a 50 hasta 60° C. Esta temperatura se puede mantener también durante el resto de la colada por inyección.

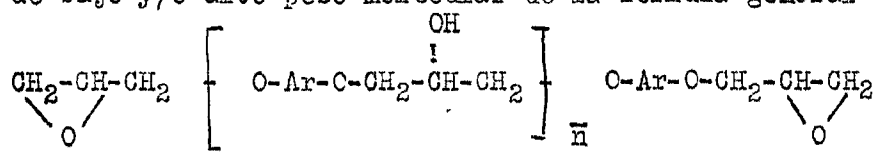
10 Se ha descrito ya un procedimiento para la fabricación de piezas de colada por inyección de forma estable y resilientes, de tereftalato de polietileno. Según este procedimiento se emplean para ello masas de colada por inyección que contienen, repartidos homogéneamente en el tereftalato de polietileno, éteres de diglicido de bajo y/o alto
15 peso molecular. Como componente adicional pueden estar presentes en las masas de colada por inyección polietileno, polipropileno y/o poli-4-metilpenteno. Los diversos componentes de las masas de colada por inyección se entremezclan
20 bien, se funden en una máquina de extrusión y frecuentemente se transforman entonces de nuevo en un granulado, que solo se emplea en un momento posterior para la fabricación de artículos de colada por inyección. Este modo de trabajo se denomina regranulación. Los cuerpos con forma fabricados de estas masas de colada por inyección se caracterizan
25 por una estabilidad de forma excelente aún a temperaturas por encima del punto de transformación de 2° orden del tereftalato de polietileno. Simultáneamente también son muy buenas otras propiedades mecánicas, como por ejemplo la resiliencia.
30

345387



Se ha encontrado ahora que se pueden lograr otras ventajas en la fabricación de piezas de colada por inyección de forma estable y resilientes de tereftalato de polietileno, si se emplean masas de colada por inyección que contengan repartidos homogéneamente en el tereftalato de polietileno de 0,3 a 30 % en peso de éteres de diglicido de bajo y/o alto peso molecular de la fórmula general

5



10

en la que Ar es un residuo aromático bivalente, que contiene uno o varios núcleos sustituidos o sin sustituir, que están conectados entre sí directamente o a través de heteroátomos y/o miembros intermedio alifáticos y en la que \bar{n} significa el valor $\gg 0$, y si se someten éstas después de la regranulación a un tratamiento térmico entre 150 y 230° C.

15

El post-tratamiento de la mezcla regranulada se efectúa ventajosamente a temperaturas entre 180 y 230° C. El tiempo de post-tratamiento se rige por la altura de la temperatura y las propiedades deseadas para el producto terminado. En la práctica se puede contar con tiempos de aproximadamente 5 a 20 horas. Para una masa de colada por inyección de una composición determinada disminuye la duración del tratamiento con temperaturas de tratamiento crecientes. Es ventajoso realizar el tratamiento térmico bajo vacío. Pero también es posible un trabajo a presión normal.

20

25

Para el moldeo en la máquina de colada por inyección resultan ser especialmente favorables masas de colada por inyección según el invento con valores de índice de fusión

30



de 0,9 hasta 1,2 gr/min. Pero tambien se pueden emplear productos con valores de índice de fusión de 0,2 hasta 7,0 gr/min.

Los granulos tratados de esta manera se pueden transformar sin dificultades en la máquina de colada por inyección en artículos de colada por inyección. Para ello se pueden variar dentro de más amplios límites las condiciones de colada por inyección, de lo que es posible con material no tratado posteriormente. Tiempos de permanencia mayores en el cilindro de la máquina de colada por inyección, como se pueden presentar por ejemplo con averias en el transcurso de la producción, no tienen consecuencias desfavorables sobre el proceso de inyección y la pieza moldeada. El trabajo se puede realizar además dentro de un campo más amplio de temperaturas. El procedimiento se caracteriza por lo tanto por un manejo especialmente fácil, poca sensibilidad ante influencia de averias así como por una buena seguridad de funcionamiento. Un bloqueo del husillo en la máquina de colada por inyección no se presenta en el procedimiento según el invento. Tambien existe mayor libertad, en la adecuación de las condiciones de colada por inyección a la composición de la masa de colada por inyección.

Otro efecto sorprendente es el de que con el procedimiento según el invento se logran ya con proporciones de éteres de diglicido menores los mismos o mejores resultados que con el método de trabajo ya mencionado. Así, por ejemplo, resulta posible según el invento, el fabricar artículos de colada por inyección de tereftalato de polietileno con un 1 % de éteres de diglicido, que practicamente manifiestan las mismas, o hasta mejores, propiedades mecáni-



cas que el tereftalato de polietileno con un 2 % de éteres de diglicido que no haya sido sometido a un tratamiento térmico.

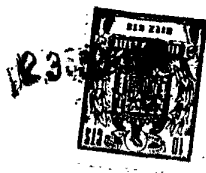
5 Probablemente tiene lugar con el tratamiento térmico según el invento, un proceso, en el que reaccione el éter de diglicido en amplio grado con el poliéster. Esto parece ser la causa por la que se puede funcionar con menos éter de diglicido que en el citado procedimiento. Es de suponer que se efectúa una prolongación de las cadenas
10 con formación parcial de cadenas laterales y reticulación, puesto que se puede observar un incremento de la viscosidad.

Con este crecimiento especialmente ventajoso de las moléculas parece estar conectada la formación de una
15 estructura cristalina muy favorable. A saber, los artículos de colada por inyección fabricados según el invento se caracterizan por unas propiedades superficiales muy buenas. La cristalinidad del material puede ser determinada, entre otras maneras, mediante mediciones de densidad.

20 Una ventaja adicional del invento es el que sea posible influir intencionadamente sobre las propiedades de las masas de colada por inyección, por variación de la duración del post-tratamiento y de la temperatura del post-tratamiento. En especial la viscosidad, que es de gran
25 importancia para la colada por inyección, se puede variar dentro de zonas determinadas y ajustar el valor deseado.

Como medida de la viscosidad se indica un valor de índice de fusión, que se midió como sigue en un viscosímetro de fusión Göttfert. Durante las mediciones tenía el ci-

345387



lindro del viscosímetro una temperatura de 290°C, el peso del émbolo ascendía a 4,32 kg y la tobera de salida tenía una diámetro de 2 mm. Después de un período de calentamiento de 2 min se deja fluir la masa fundida y se mide la cantidad de la masa fundida trasegada, después de 4 min, durante un periodo de 1 min. Como se mencionó ya mas arriba, son especialmente favorables para el moldeo en máquinas de colada por inyección los valores de índice de fusión entre 0,9 y 1,2 g/min.

5

10

El invento se explica más detalladamente mediante los ejemplos que siguen:

Ejemplo 1º.

15

20

25

9,8 kg de tereftalato de polietileno, granulado y secado, de una viscosidad relativa de 1,77 y 200 gr de un éter de diglicido comercia +) secado, con el peso molecular medio de 2.900, se mezclaron bien entre si y se colaron a continuación por extrusión en forma de una barra en una máquina de extrusión de doble husillo a 270 - 290°C, y se cortaron para dar un granulado, después de haber sido enfriados en agua. Por un calentamiento suave bajo vacio y atmósfera de nitrógeno se llevó el contenido en agua del granulado a un valor inferior a 0,01%. Con la ayuda de una máquina de colada por inyección se pudieron fabricar piezas de colada por inyección estables en su forma y resilientes como, por ejemplo, tazas, platos, vasos, peines, recipientes, cajas etc.

30

Mediciones sobre barras normalizadas de las dimensiones 4 x 6 x 50 mm dieron una resiliencia según la especificación DIN 53.453 de 197 kg.cm/cm². El material tenía

345387



un grado Martens de 59°C. Barras, ensayadas comparativamente, de tereftalato de polietileno sin la adición de acuerdo con el invento daban meramente un grado Martens de 50°C.

5 Ejemplo 2º.

Análogamente al ejemplo 1º se fabricó de 9 kg de tereftalato de polietileno y 1 kg de éter de diglicido +) un granulado, que se siguió transformando para dar piezas de colada por inyección de forma estable y resilientes. Una barra de 165 mm de longitud fabricada por colada por inyección de este granulado se recoció durante una hora a 140°C. Después de este tratamiento termico la longitud de la barra era de 164 mm. La contracción ascendía, por lo tanto, solo al 0,6%.

15

Ejemplo 3º.

9,4 kg de recortes secos de tereftalato de polietileno de una viscosidad relativa de 1,78 se mezclaron con 500 gr de un granulado de polietileno de una densidad de 0,918 y con 100 gr de éter de diglicido +) y se regranularon a continuación de la misma manera que en el ejemplo 1º para dar un material de colada por inyección homogéneo. El material se moldeó posteriormente en artículos de colada por inyección. Se determinó una resiliencia de 210 kg/cm² y un grado Martens de 58,5°C. Probetas que se recociéron durante una hora a 140°C tenían aún una resiliencia de 193 kg/cm².

25

+) EPIKOTE 1007, un producto comercial de SHELL, que está compuesto a base de 2,2-bis-4-hidroxifenilpropano.

345387



Ejemplo 4º.-

49,5 kg de tereftalato de polietileno con una viscosidad en disolución de η -rel. = 1,63, que fué fabricado según un procedimiento usual, se mezclan con 500 gr de un éter de diglicido polímero (a base de 2,2-bis-4-hidroxifenilpropano), que tenga un peso molecular medio de 2.000 y se funden de la manera conocida en una máquina de extrusión de doble husillo a una temperatura del cilindro entre 270 y 300°C y se hacen pasar a través de una tobera para formar fideos de 3 mm. de diametro que se solidifican en un baño de refrigeración de agua y se granulan de manera conocida en recortes de una longitud de 3 mm.

A continuación se carga el granulado en estado húmedo en un secador basculante, que está calentado a 130°C mediante "Diphyl". El secado de los recortes tiene lugar a un vacío de 2 torr. y haciendo pasar nitrógeno. Después de aproximadamente 2 horas han tomado los recortes una temperatura de 130°C. Esta temperatura se mantiene aún durante 1 hora. A continuación se aumenta la calefacción del secador basculante a 230°C. Después de 5 horas se toma una muestra de los recortes y se determina el valor del índice de fusión. Se interrumpe la reacción en el secador basculante en cuanto se hallan los valores de los índices de fusión en la zona entre 0,9 gr y 1,2 gr/min., lo que ocurre después de 5 horas contadas a partir de alcanzarse la temperatura final de 230°C. Es inconveniente extender el tratamiento térmico durante un tiempo mayor, a no ser que se quieran alcanzar una viscosidad aún más elevada o valores más bajos del índice de fusión.

Después de haberse alcanzado los valores deseados

345387



del índice de fusión se elimina el vacío por introducción de nitrógeno. El moldeo del granulado en máquinas de colada por inyección tiene lugar de la manera usual, con temperaturas del cilindro entre 260 y 300°C, para lo que preferiblemente se utilizan piezas que tengan una mazarota fuerte (preferiblemente una mazarota de barra).

Ejemplo 5º.

47,0 kg de tereftalato de polietileno con una viscosidad en disolución de $\eta_{rel} = 1,60$, 2,5 kg de polietileno de alta presión y 0,5 kg de un éter de diglicido compuesto a base de 2,2,-bis-4-hidroxifenilpropano con un peso molecular medio de 2.000 se regranularon análogamente al ejemplo 1º y se sometieron a un tratamiento térmico a 230°C.

Para llegar a valores del índice de fusión de 0,9 hasta 1,2 gr/min, tiene que mantenerse en este caso la temperatura a 230°C durante 8 horas, en lugar de durante 5 horas.

Ejemplo 6º.

Una mezcla de 47,75 kg de tereftalato de polietileno, 1,25 kg de polietileno y 1,00 kg del mismo éter de diglicido empleado en los ejemplos 1º y 2º, se regranulan, como se ha descrito en el ejemplo 1º, y se someten a un tratamiento térmico de aproximadamente 5 horas a 230°C. La masa tiene entonces un valor del índice de fusión de aproximadamente 1 gr/min.

En la tabla que sigue se han comparado diferentes propiedades de barras normalizadas inyectadas de tereftalato de polietileno. Las masas de colada por inyección empleadas se diferencian por el tratamiento térmico o en la canti

345387

dad de la adición de éter de diglicido.

23



TABLA

Adición	5% polietileno 2% éter de diglicido,	5% polietileno 2% éter de diglicido	5% polietileno 1% éter de diglicido
tratamiento térmico (230°C)	no	si	si
Límite elástico (kg/cm ²)	570	660	650
resiliencia (kg.cm/cm ²)	170	150	>200
grado Martens (°C)	59,5	64	62
Densidad	1,315	1,327	1,319

Como se ve, resulta por el tratamiento térmico según el invento una mejora notable de las propiedades. También con una adición de solo un 1% de éter de diglicido se mejoran con el procedimiento de acuerdo con el invento todas las propiedades que se han ensayado.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 8 de Octubre de 1.966, con el número G 48116 IVc/39b, y el 3 de Marzo de 1.967, con el número G 49.477 IVc/39b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

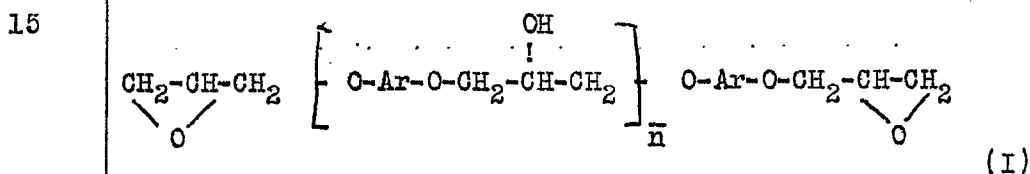
345387



N O T A

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

10 1ª.- Un procedimiento para la fabricación de piezas de colada por inyección de forma estable y resilientes de tereftalato de polietileno, caracterizado porque se emplean masas para colada por inyección, que contienen, repartidos homogéneamente en el tereftalato de polietileno, de 0,3 a 30% en peso de éteres de diglicido de peso molecular bajo y/o alto de la fórmula general

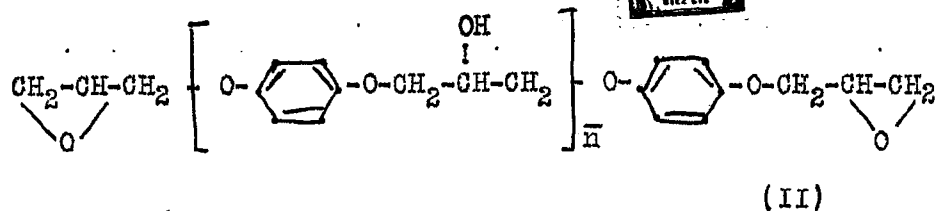


20 en la que Ar es un residuo aromático bivalente, que contiene uno o varios núcleos sustituidos o sin sustituir, que están conectados entre sí directamente o a través de heteroátomos y/o miembros intermedios alifáticos y en la que \bar{n} significa el valor ≥ 0 .

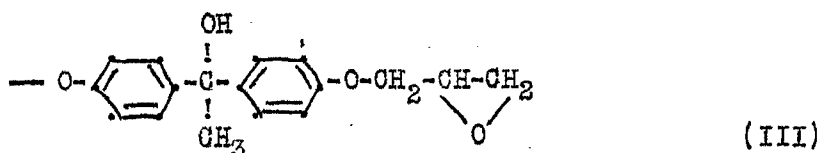
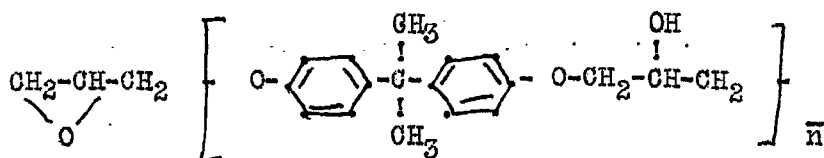
25 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplean masas para colada por inyección, que contienen de 1 a 10 % en peso de éter de diglicido.

30 3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se emplean por separado o en mezcla éteres de diglicido de la fórmula:

345387



o de la fórmula



4^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1^a hasta 3^a, caracterizado porque se emplea un tereftalato de polietileno de una viscosidad relativa de 1,7 a 2,1.

5^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1^a hasta 4^a, caracterizado porque se emplean masas de colada por inyección, que contienen adicionalmente de 0,5 a 20 % de polipropileno y/o poli-4-metilpenteno 1.

6^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1^a hasta 4^a, caracterizado porque se emplean masas de colada por inyección que contienen adicionalmente de 0,5 a 20 % de polietileno, preferiblemente de una densidad entre 0,915 y 0,930.

7^a.- Un procedimiento para la fabricación de piezas de colada por inyección de forma estable y resilientes de tereftalato de polietileno, usando masas de colada por inyección que contienen repartidos homogéneamente en el tereftalato de polietileno, de 0,3 a 30 % en peso de éteres de diglicido de peso molecular bajo y/o alto de la fórmula ge-

345387



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

Madrid, 19 SEP 1964

P.A.

Albano de Alzola
Esc. Pol.

345387