



PATENTE DE INVENCION

Ref: I.C.I. Case N° Q 19838.

348055

Memoria Descriptiva

sobre:

" PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ARTICULOS
MOLDEADOS "

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad
inglesa, residente en Imperial Chemical House,
Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

El presente invento se refiere a un proce-
dimiento para preparar composiciones de tereftalato
de polietileno con propiedades mejoradas para el mol-
deo y apropiadas para ser utilizadas en la prepara-
5. ción de artículos macizos moldeados.



Hasta el momento presente, a pesar de que el tereftalato de polietileno se ha empleado con profusión como material formador de películas o de fibras, no ha llegado a alcanzar relieve como plástico para moldeo en usos generales. Su éxito en las aplicaciones de manufac-
5. tura de películas y fibras se ha debido al hecho de que las películas y fibras de este polímero se pueden esti-
rar, produciéndose de este modo la orientación de la estructura cristalina del polímero y consiguiendo de
10. ese modo mejoras muy grandes en las propiedades físicas del polímero. Los artículos moldeados con dimensiones mayores no son susceptibles de estiraje y por lo tanto no se puede conseguir la mejora necesaria en las propie-
15. dades físicas de esta manera. Como consecuencia, los artículos moldeados tienen el inconveniente en particu-
lar de resultar frágiles o quebradizos. Mejorando el peso molecular del polímero se obtiene alguna mejora respecto a la fragilidad y el reciente descubrimiento
20. de polímero de elevado peso molecular (viscosidad intrínseca $\sim 1,0$) ha estimulado las investigaciones hacia la introducción de calidades para moldeo del tereftalato de polietileno.

Se pueden manufacturar artículos moldeados de tereftalato de polietileno moldeando el polímero en fun-
25. dido, v.g., por moldeo por inyección, calentando el polímero a una temperatura superior a su punto de fusión de unos 255°C, cargando el polímero fundido en un molde, haciendo o dejando que se solidifique el polímero fundido en el molde y separando del molde el artículo
30. moldeado solidificado. Si se enfría rápidamente el po-



límero en el molde, v.g., usando un molde frío, la cristalinidad del polímero en el artículo moldeado de este modo tiende a no ser uniforme y resulta basta dando lugar a la aquebradización, reflejada por una baja resistencia al choque. Aún más, la capa exterior del artículo, que se enfría rápidamente por contacto con las paredes del molde tiende a ser amorfa porque la cristalización del polímero solo ocurre en una proporción perceptible por encima de unos 105°C y el polímero en la capa exterior rápidamente enfriada no se ha encontrado a una temperatura que induzca la cristalización durante un periodo suficientemente largo para cristalizar. Por otro lado, la parte interior del artículo se enfría menos rápidamente y por lo tanto tiende a ser más cristalina. Los artículos moldeados sufren una carencia de uniformidad en las propiedades físicas.

En un intento para vencer estas dificultades, se pueden ajustar las condiciones de moldeo para inducir una cristalización más uniforme del polímero en los artículos moldeados y producir una estructura menos basta. Por ejemplo, se sabe que aunque la cristalización del tereftalato de polietileno tiene lugar en una proporción razonable entre unos 110 y 180°C, la máxima proporción de cristalización ocurre cerca de los 140°C y, por lo tanto, la proporción de cristalización del polímero se puede aumentar y reducirse la carencia de uniformidad de la estructura cristalina cargando el polímero fundido en un molde caliente y recociendo después el artículo en el molde, v.g., a una temperatura próxima a los 140°C. No obstante, la proporción absoluta de



cristalización disminuye con el aumento de peso molecular del polímero y con el fin de obtener una adecuada cristalización uniforme en un polímero que tenga un peso molecular suficientemente elevado para producir

5. artículos moldeados útiles, se ha hallado siempre necesario el emplear costosos periodos prolongados de detención en el molde y/o introducir un prolongado tratamiento térmico posterior al moldeo. Esto supone una desventaja particular en el moldeo en fundido, v.g., en el moldeo por inyección, donde son convenientes cortos periodos de detención en el molde y una rápida producción de artículos moldeados si se desea conseguir la máxima utilización del equipo de producción.

15. Hemos descubierto ahora que se pueden producir artículos moldeados de tereftalato de polietileno con la deseada uniformidad de cristalinidad y mayor resistencia al choque, aún empleando cortos periodos de detención en el molde, si el tereftalato de polietileno se moldea mezclado con una pequeña cantidad de pirofilita finamente dividida. Los tiempos de detención en el molde son suficientemente cortos para que el tereftalato de polietileno que contiene este aditivo sea apropiado para ser utilizado en el moldeo en fundido y particularmente para uso en el moldeo por inyección.

25. El empleo de este aditivo parece promover una más rápida cristalización del polímero o, de otro modo, dar por resultado la producción de artículos moldeados con una homogeneidad y finura perfeccionadas de la estructura cristalina (y por lo tanto una aquebra-dización reducida) comparado con los obtenidos en con-
- 30.



diciones similares pero en ausencia del aditivo.

Se ha descubierto que el efecto de este aditivo es más marcado con tereftalato de polietileno preparado mediante procedimientos de polimerización que

5. implican el uso de catalizadores solubles en polímero como, por ejemplo el dióxido de germanio amorfo, que con los mismos polímeros preparados por procedimientos de polimerización que implican el uso de catalizadores insolubles en polímero como es, por ejemplo, el trióxido de antimonio. Esto puede deberse a que en este último caso los residuos del catalizador insoluble finalmente dividido que forman una buena dispersión por todo el polímero ya promueven ligeramente la proporción de cristalización del polímero.
- 10.

15. La pirofilita, que es un silicato de aluminio hidratado que tiene en estado puro la fórmula $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$, se da en forma natural con diversos grados de pureza pero nosotros hemos descubierto que se obtienen mejores efectos con el material más puro. Por ejemplo, la llamada pirofilita india blanca es mejor que la pirofilita india púrpura que contiene mayores cantidades de óxidos metálicos, particularmente óxido de hierro, como impurezas. El tamaño de partícula de la pirofilita tiene también repercusión en su efectividad y es conveniente que tenga menos de 50 micras en cualquier dimensión. Es preferible que tenga menos de 5 micras.
- 20.
- 25.

- Para obtener un buen resultado solo se necesitan pequeñas cantidades de pirofilita, pues en líneas generales las cantidades que exceden de un 1 a un 5 %, basado en el peso del polímero, aunque utilizables,
- 30.



pueden dar lugar a un plegado indeseable; o sea, a la difusión de pirofilita a la superficie del artículo moldeado disminuyendo por lo tanto sus propiedades superficiales. Las cantidades preferidas se hallan comprendidas dentro de la zona de 0,05 a 1,0 % y, mejor aún, de 0,20 a 1,0 % del peso del polímero.

- La pirofilita puede combinarse con el polímero de cualquier manera apropiada, pero es conveniente la obtención de una buena dispersión. Se pueden citar como ejemplos de métodos de incorporación: la incorporación con uno o más de los ingredientes de la polimerización; la adición durante la reacción de polimerización o la adición al polímero en un estado ulterior de elaboración pero antes del moldeo. La pirofilita puede mezclarse por tamboreo o de cualquier otro modo apropiado con el polímero en estado seco, si así se desea, pero en este caso es preferible que la mezcla seca se someta a un tratamiento adicional con el polímero en estado fundido para asegurar una dispersión completa. Este tratamiento adicional puede efectuarse apropiadamente en una extrusionadora de husillo, por ejemplo, y la extrusionadora puede usarse convenientemente junto con un aparato de moldeo por inyección para impeler el polímero en el molde. Cuando se alimenta el aparato de moldeo por inyección por medio de pistón, es preferible extruir con husillo la composición de la mezcla seca en una operación preliminar con el fin de obtener una buena dispersión.

Las composiciones que comprenden tereftalato de polietileno y pirofilita pueden modelarse de cual-



quier manera deseada; por ejemplo, pueden convertirse en filamentos, fibras y películas mediante extrusión. No obstante, son idóneos en particular para su conversión en artículos de gruesas paredes, v.g., mediante moldeo por compresión o moldeo por inyección.

5.

Así, otra modalidad de nuestro invento comprende el calentar una composición que comprende tereftalato de polietileno conteniendo una pequeña cantidad de pirofilita finamente dividida, a una temperatura superior a la de fusión del polímero, haciéndolo conformarse o permitiendo que adopte la forma de una pared limitante, v.g., de un molde; enfriarlo estando en contacto con dicha pared limitante hasta que pueda retener los contornos de la misma cuando se retire de dicha pared y hacer que se cristalice o dejar cristalizar dicho polímero.

10.

15.

La cristalización puede promoverse por varios métodos. Por ejemplo, se ha averiguado que supone una ventaja el mantener el polímero a una temperatura lo menos posible por encima de su punto de fusión mientras se halla en estado fundido. También supone una ventaja emplear un molde calentado a más de 110°C, v.g., 110-180°C, preferiblemente de 135 a 150°C. También se puede hallar conveniente el termotratar el artículo moldeado después de la etapa de moldeo, aún cuando ésto no es normalmente necesario si se deja permanecer el polímero el tiempo suficiente en un molde caliente.

20.

25.

Las máquinas de moldeo por inyección alimentadas por husillo son aparatos muy apropiados para moldear o modelar las composiciones del invento. Se pueden usar

30.



6 FEB. 1969

composiciones en las que los componentes que hallan combinado mediante mezcla por moldeo u otra técnica apropiada de mezclado en seco como carga de alimentación de dicho aparato, obteniéndose un mezclado complementario en la parte de husillo de la extruidora.

5.

Con el fin de evitar la degradación térmica del polímero, es conveniente evitar el empleo de temperaturas muy elevadas cuando el polímero se halle en estado fundido. Por ejemplo, el empleo de temperaturas muy superiores a 290°C por espacio de más de unos segundos puede dar lugar a una degradación indeseablemente grave del polímero y, en general, nosotros preferimos evitar el empleo de temperaturas superiores a 270°C durante periodos prolongados de tiempo.

10.

15.

La superficie del molde se construye apropiadamente con un metal que tenga un elevado punto de fusión, v.g., acero, cobre, latón, hierro fundido o acero cromado, siendo éste el preferido debido a su dureza y a la naturaleza permanente de su buen acabado superficial.

20.

Antes de moldear, es muy conveniente asegurar que el contenido en humedad de la composición sea lo más bajo posible y, de preferencia, inferior al 0,05 % en peso. Esto reduce el peligro de degradación

25.

durante el proceso de moldeo. Se puede conseguir un secado adecuado, calentando por ejemplo la composición durante varias horas, preferiblemente al menos parte del tiempo en alto vacío, posiblemente mientras se des

30.

plaza la atmósfera que se halla por encima de él con un flujo de gas seco inerte, v.g., nitrógeno. Entonces



se deberán tomar precauciones adecuadas entre el desecado y el moldeo para evitar la absorción de humedad.

El polímero se maneja con mayor facilidad en forma de recortes, escamas o gránulos para su alimentación en la máquina de moldear.

5.

Si se desea, se pueden incorporar ingredientes auxiliares en las composiciones antes de moldearlas. Se pueden citar como ejemplos, v.g., el caolín, colorantes, tintes, termoestabilizadores y fotoestabilizadores, lubricantes para el molde y agentes de separación del molde. Las composiciones pueden combinarse también con otros polímeros, naturales o sintéticos, si así se desea. Se ha averiguado que supone una ventaja particular el incorporar materiales fibrosos de re-

10.

lleno, especialmente fibras de vidrio cortadas de las que se han hallado apropiadas las concentraciones de hasta un 55 a un 60 % del peso de la composición total.

15.

Se pueden obtener ventajas adicionales en las propiedades físicas de los artículos moldeados con las composiciones de nuestro invento si se reduce la cristalinidad del polímero aparente en rayos X a un valor comprendido entre el 20 % y el 45 %, preferiblemente entre el 20 % y el 40 %. La cristalinidad aparente en rayos X de la muestra se expresa en porcentaje y se define mediante la fórmula:

25.

$$\frac{100 C}{A + C}$$

en la que A y C son las áreas correspondientes a la difracción de las áreas amorfas y cristalinas respectivamente de una muestra de polímero que se ha recodido

30.



a 200°C por espacio de una hora, midiéndose las áreas directamente desde los analizadores de un difractoro.

- Un medio de obtener tal modificación de la
5. cristalinidad aparente en rayos X comprende el incorporar en la cadena del polímero de tereftalato de polietileno un pequeño número de unidades derivadas de uno o más comonómeros y se comprenderá que en la memoria y reivindicaciones el término tereftalato de polietileno
10. comprende también los polímeros mixtos cristalizables del mismo que contengan pequeñas cantidades de unidades de comonómeros en las cadenas del polímero.

Los comonómeros pueden ser, por ejemplo, dióles diferentes al etilenglicol, diácidos que no sean:

15. ácido tereftálico, ácidos hidroxicarboxílicos, diaminas, aminoácidos, aminoalcoholes, lactonas y/o lactamas. Se citan como ejemplos particulares el dietilenglicol, ciclohexano-1,4-dimetilol, ácido adípico, ácido sebácico y ácido isoftálico. Otros ejemplos son:

20. Dióles

- (a) Polimetilenglicoles del tipo $\text{HO}(\text{CR}_2)_n\text{OH}$ en la que $n = 2-20$ y R es hidrógeno o un grupo que no interfiera en la reacción de policondensación y que se elige preferiblemente de los grupos alquilo, arilo, cicloalquilo, aralquilo y alcarilo. Cuando $n = 2$, solo pueden haber presentes dos de dichos grupos, siendo hidrógeno el resto de los grupos representados por R, pero para valores superiores de n, se pueden incluir hasta 4 de tales grupos, preferiblemente localizados en átomos de carbono
25. de la cadena separados del grupo OH al menos por un gru
- 30.



- po CH_2 . Se pueden citar como ejemplos de dioles apropiados: propano-1:2-diol, propano-1:3-diol, tetrametilenglicol, penta- y hexametilenglicol, decano-1:10-diol, teradecano-1:14-diol, 2:2-dimetilpropano-1:3-diol,
5. butano-1:3-diol, hexano-1:5- o 2:5-diol, metildecano o etildecanodiol, 2-fenilpropano-1:3-diol, ciclohexil-etilenglicol y 2-bencilpropano-1:3-diol.
- (b) Glicoles acíclicos de los tipos $\text{HO}(\text{CR}_2)_p\text{X}(\text{CR}_2)_q\text{OH}$ en la que R tiene el significado arriba definido, X
10. es -O-, -S-, -SO- o $-\text{SO}_2-$ y p y q son números enteros con un valor de 2 o mayor. Además, también se pueden usar los polimetilenglicoles que tengan más de un grupo X interpolado en la cadena de polimetileno. Son ejemplos el dietilenglicol, trietilenglicol, tiodipropanol,
15. sulfodipentanol y di-(3-hidroxi-propil sulfo) alcanos.
- (c) Dioles que contengan anillos del tipo $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Y}\cdot\text{G}\cdot\text{Z}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ en la que G es una unidad cíclica de las clases bencenoide o polibencenoide, o un anillo alicíclico que pueda contener en sí un puente de átomos, e Y y Z se eligen cada una de enlaces directos y unidades de enlace tales como $(\text{CH}_2)_n$, -O- o sus combinaciones. Se citan como ejemplos de este tipo de dioles apropiados:
20. ciclopentandimetanoles, ciclohexandimetanoles, norbornandimetanoles, xililenglicoles, p-di-(2-hidroxi-etoxi)-benceno, m-fenilendipropanol, diciclohexildimetanoles, diciclo(2.2.2)octandimetanol, decahidronaftaleno, di-(2-hidroxi-etoxifenil)propano, di(2-hidroxi-etoxifenil)metano y di(2-hidroxi-etoxifenil)-sulfondimetanoles. Si
25. se desea, también pueden omitirse uno o ambos grupos
- 30.



6

- CH₂ que unen los grupos OH a las unidades Y y Z, aunque es preferible en estos casos que el grupo OH del diol, cuando se halle directamente unido a un anillo alicíclico, no sea fácilmente susceptible a la deshidratación térmica. Así, aunque los ciclohexandioles puede que no sean correactivos idóneos para este invento, los 2,2,4,4-tetraalquilciclobutano-1,3-dioles son muy apropiados. Debido a su reactividad relativamente baja en las reacciones de poliesterificación,
- 5.
10. los fenoles dihidricos no resultan correactivos generalmente apropiados para este invento.

Acidos Hidroxicarboxílicos

- Los ácidos hidroxicarboxílicos o las unidades relacionadas con los mismos, derivados del uso de lactonas, son correactivos apropiados suponiendo que no contengan grupos estructurales que pudieran ser inestables en las condiciones de poliesterificación que pudieran interferir en el curso de la reacción de polimerización. Son ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos apropiados (o lactonas cíclicas de los mismos) los alcoholes m- y p-carboxibencílicos, ácidos m- y p-2-hidroxietoxibenzoicos, ácido p-3-hidroxi-propilbenzoico, δ -valerolactona, ϵ -caprolactona, ζ -enantolactona, tetradecanolida, pentadecanolida, p-2-dioxanona y derivados sustituidos de los mismos que no contengan más de 2 grupos alquilo preferiblemente bo adyacentes a los grupos OH cuando se trata de ácidos hidroxicarboxílicos o al átomo -O- del grupo -CO.O- cuando se trata de lactonas. En general, los ácidos hidroxicarboxílicos que tengan sus grupos OH como grupos hidroxil fenolicos son
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



insuficientemente reactivos en la poliesterificación para que tengan valor como correactivos para la producción de los poliésteres mixtos de este invento.

Acidos dicarboxílicos

5. (1) Acidos dicarboxílicos del tipo $\text{HOOC}(\text{CR}_2)_n\text{COOH}$ en la que $n = 1-20$, y R es hidrógeno o un grupo, alquilo, arilo, cicloalquilo, aralquilo o alcarilo, de forma que pueden haber presentes hasta 2 grupos cuando $n = 2$ y hasta 4 de tales grupos cuando los valores de n son mayores. Son ejemplos el ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 3-metil-adípico, ácido fenilsubérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido adípico, ácido isosebácico, ácido metilsuccínico, y ácido dodecano-1:2-dioico.
- 10.
- 15.
- (2) Acidos dicarboxílicos aromáticos como son el ácido ftálico, ácido isoftálico, ácidos homoftálicos, ácidos naftalendicarboxílicos, ácidos difenildicarboxílicos, ácidos difenileterdicarboxílicos y difenilsulfona dicarboxílicos, ácidos difenilmetandicarboxílico, ácidos difenoxialcandicarboxílicos, ácidos defenilalcandicarboxílicos, ácidos difeniltioalcandicarboxílicos. También se pueden emplear los derivados sustituidos del ácido tereftálico y de cualquiera de los ácidos dicarboxílicos arriba mencionados que tengan en los anillos aromáticos 1 a 3 grupos sustituyentes elegidos de forma que no interfieran en el proceso de poliesterificación. Son grupos idóneos los grupos halógeno, alquilo, alquiloxi, alquiltio y alquil-sulfonilo. Así se pueden emplear ácidos mono- y dime-
- 20.
- 25.
- 30.



16 FEB

tiltereftáticos, ácidos alcoxiisoftáticos, ácidos mono- y dicloroso- y tereftáticos, ácidos dicarboxílicos de metoxinaftaleno, ácidos n-propoxiftáticos y ácidos isopropil- o t-butilftáticos.

5. (3) Ácidos alicíclicos como son los ácidos ciclo- pentano, ciclohexano y cicloalcano superior dicarboxí- licos incluyendo los derivados de anillo en puente co- mo son los ácidos norbornandicarboxílicos, ácidos di- ciclooctandicarboxílicos, ácidos adamantandicarboxíli- cos y los ácidos dicarboxílicos derivados de la carbo- nilación de dicitlopentadieno. En tales ácidos, los gru- pos carboxilo pueden estar también separados de la es- tructura nuclear por uno o más grupos metileno o cade- nas de grupos metileno dispersados con grupos -O-
15. -SO₂-.
(4) Ácidos dicarboxílicos alifáticos que contie- nen grupos -O-, -N(R)-, -S-, -SO-, y -SO₂- en las cade- nas. Son ejemplos el ácido diglicólico, ácido tiodiva- lérico, ácido sulfonildipropiónico, ácido N-metilimino-
20. diacético.

Se pueden incorporar pequeñas cantidades de residuos de dietilenglicol en las cadenas del polímero por homocondensación espontánea del etilenglicol duran- te la formación del tereftalato de polietileno.

25. La cantidad de comonomero o comonomeros ne- cesaria para alcanzar la reducción deseada de crista- linidad, dependerá generalmente de su naturaleza indi- vidual pero puede establecerse mediante simple experi- mentación. La naturaleza y cantidad del comonomero o
30. comonomeros empleados se elige preferentemente de for-



6 FEB. 1959

ma que el punto de fusión del polímero no se reduzca por debajo de 180°C y preferiblemente 200°C y de forma que el punto de transición cristal/goma del polímero no se reduzca por debajo de 40°C y preferiblemente de 70°C. En general, es preferible que las cadenas del polímero contengan al menos un 95 % molar de residuos de tereftalato de etileno.

Otra característica preferible del tereftalato de polietileno es que tiene una viscosidad intrínseca de 0,7 por lo menos en el artículo moldeado o moldeado. Por consiguiente se obtienen propiedades físicas particularmente ventajosas. Las viscosidades intrínsecas a las que nos referimos son aquellas medidas en soluciones de 1 gr. de polímero en 100 ml de o-clorofenol a 25°C.

El invento se ilustra a continuación por medio de los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1 Preparación de pirofilita.

Se trituraron trozos de pirofilita india blanca en una trituradora de mandíbulas para producir trozos más pequeños con unas dimensiones por término medio de aproximadamente 9,5 mm. Dos muestras de 500 gr. de este mineral triturado se cribaron en un tamiz de malla 5 y después se molieron por separado durante 5 minutos cada muestra en un molino triturador de mazas de trozos de varillas de acero que comprendía una caja cilíndrica de 206,4 mm de diámetro por 250,8 mm de largo con doce varillas de 247,7 mm de largo, seis de las cuales tenían 25,4 mm de diámetro y las otras seis 69,85 mm de diámetro. El peso total de las varillas era de 9,683 kg



y el molino se hizo girar a una velocidad de 94 r.p.m.

Se mezclaron completamente entre sí las dos muestras molidas de 500 gr, se dividió la mezcla en dos partes y cada parte se molió de nuevo durante 15 minutos más. Entonces se secó el producto sobre una llama de gas y se alimentó en un infra-dimensionador, manufacturado por la Haultain de Canadá con el fin de desmenuzar el agregado y efectuar la clasificación.

El infra-dimensionador comprendía seis conos truncados invertidos colocados lado con lado, cada uno con una longitud diferente y un diámetro interno mínimo, reduciéndose las longitudes de 131,9 cm a 914 cm a lo largo de la serie y aumentando progresivamente los diámetros mínimos de 63,5 mm a 355,6 mm. Los conos se hallaban conectados en serie mediante tubos y la descarga del último cono se hallaba conectada a una bolsa colectora de polvo. Se hizo pasar un chorro de aire a través de los conos a una presión de 0,31 kg/cm².

Se recogió y empleo la pirofilita depositada en el primer cono, v.g., el grado más basto del infra-dimensionador. Su tamaño de partícula por término medio era de 30 micras y en su mayoría era de menos de 50 micras.

Mezclado y Moldeo del Polímero

Se secó en un horno a 150°C por espacio de 4 horas a una presión absoluta de 0,01 mm de mercurio 2 kg de recortes de tereftalato de polietileno que tenía una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,9, medida en una solución de 1 gr de polímero en 100 ml. de o-clorofenol a 25°C, y que se había preparado mediante



un proceso de polimerización empleando catalizador insoluble en polímero. Los recortes secos se tamborearon a temperatura ambiente con 10 gr de pirofilita finamente dividida. Se alimentó la mezcla en una tolva de una máquina de moldear por inyección Stubbe de 907 gr y se moldearon muestras extensibles y otras piezas moldeadas. Los calentadores de cuerpo cilíndrico de la extrusionadora de la máquina de moldear se ajustaron a 280°C cada uno y el calentador de la tobera se ajustó al No. III. La temperatura del molde era de 140°C; la presión de inyección era de 140 kg/cm², la presión de apriete era de 15 kg/cm² y los tiempos de inyección y enfriamiento fueron de 15 segundos cada uno.

Los artículos moldeados así producidos se conformaron con exactitud a la forma del molde. Se midieron las propiedades de tensión y flexión en un tensómetro Hounsfield Tipo E a 23°C empleando muestras normales en forma de probeta con mayor sección que el cuerpo central, dándose a continuación los resultados:

Módulo de tensión (proporción de esfuerzo 100 %/minuto) 28.000 kg/cm² (término medio de varias mediciones).

Carga de deformación permanente o límite elástico (proporción de esfuerzo 100 %/minuto) 720 kg/cm² (término medio de varias mediciones).

Se registró un módulo de flexión por término medio de 28.000 kg/cm² con una prueba de carga en tres puntos en una proporción de esfuerzo del 10 %/minuto.

Las muestras sin entalladuras no fallaron en la máquina Charpy de impacto. Se descubrió que las



muestras que tenían entalladura de un radio de 0,254 mm y 45° y 2,79 mm de profundidad poseían una resistencia al impacto de 2,75 - 2,8 kg.cm/cm², medido en un aparato de pruebas de impacto Hounsfield tipo Charpy.

5.

El examen microscópico empleando un microscopio polarizador mostró una estructura de cristal muy fino en las regiones cristalinas y el polímero en las muestras moldeadas tenía una viscosidad intrínseca del orden de 0,8 - 0,85. Las muestras tenían una cristalinidad aparente a los rayos X del 35 %.

10.

También se pueden usar los grados de pirofilita de los otros conos del infra-dimensionador con tereftalato de polietileno para alcanzar efectos similares. La clase blanca se podría reemplazar también por pirofilita india púrpura pero ésta resulta menos eficaz.

15.

La sustitución del tereftalato de polietileno con un polímero mixto que contenga de 3 a 5 moles % de residuos de dietilenglicol (calculado sobre la cantidad total de residuo de glicol) produce moldeados de cristalinidad reducida y propiedades físicas mejoradas.

20.

A título de comparación, se probaron otros varios sólidos insolubles finamente divididos en lugar de pirofilita. Estos comprendían: polvo de pizarra, óxido de cinc, mica finamente molida, grafito, caolín y carbonato cálcico finamente dividido. Algunos resultaron totalmente ineficaces y los demás resultaron considerablemente menos eficaces que la pirofilita.

25.

Ejemplo 2 Se secaron en un horno a 150°C por espacio

30.



- de 4 horas a una presión absoluta de 0,01 mm de mercurio 2 kg de tereftalato de polietileno que tenía una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,9 medida en una solución de 1 gr de polímero en 100 ml de o-clorofenol a 25°C y que se había preparado mediante un proceso de polimerización empleando un catalizador soluble en polímero. Los recortes secos se tamborearon a temperatura ambiente con 20 gr de pirofilita finamente dividida, preparada según se describe en el Ejemplo I.
- 5.
10. Se alimentó la mezcla en una tolva de una máquina de moldear por inyección Stubbe de 907 gr y se formaron muestras para prueba de impacto y otras piezas moldeadas. Los calentadores de cuerpo cilíndrico de la extrusionadora de la máquina de moldear se ajustaron cada uno a 250-265°C y el calentador de la tobera se colocó en el No. III. La temperatura del molde era de 140°C, la presión de inyección era de 140 kg/cm², la presión de apriete era de 15 kg/cm² y se emplearon tiempos de inyección y enfriamiento de 45 segundos cada uno.
- 15.
20. Los artículos moldeados de esta forma se conformaron exactamente a las formas de los moldes.
- Las muestras sin entalladura no fallaron en una máquina Charpy para pruebas de impacto. Se averiguó que las muestras que tenían entalladuras de 0,254 mm de radio, 45° y 2,79mm de profundidad tenían una resistencia al impacto de 2,7 a 2,9 kg/cm/cm², medido en una máquina para pruebas de impacto Hounsfield tipo Charpy.
- 25.
30. Se registró un módulo de flexión por término



medio de 28.000 kg/cm² en una prueba de carga en tres puntos a una proporción de esfuerzo del 10 %/minuto.

Las muestras moldeadas tenían una viscosidad intrínseca del orden de 0,8 a 0,85 y una cristalinidad aparente a los rayos X del 35 %.

5.

A título de comparación, muestras de molde del mismo tereftalato de polietileno en condiciones idénticas pero en ausencia de pirofilita produjeron moldeados prácticamente amorfos. Al aumentar el tiempo de enfriamiento a un minuto o más, no obstante, se produ-

10.

jeron moldeados cristalinos pero éstos tenían una textura cristalina mucho más basta y demostraron poseer resistencias al impacto marcadamente más deficientes. Por ejemplo, las que tenían entalladuras de 0,254 mm de radio, 45° y 2,79 mm de profundidad tenían resistencias al impacto de 2,2 a 2,3 kg.cm/cm² medido en una máquina para pruebas de impacto Hounsfield Tipo Charpy.

15.

Ejemplo 3 Cuando se repitió el procedimiento con 4 gr de pirofilita, se obtuvieron muestras que con entalladura tenían una resistencia al impacto de 2,6 - 2,7 kg.cm/cm². A título de comparación se repitió el procedimiento con 20 gr de carbonato cálcico finamente dividido (Califort U) y se obtuvieron moldeados que tenían resistencias al impacto del orden de 2,4 - 2,5 kg.cm/cm².

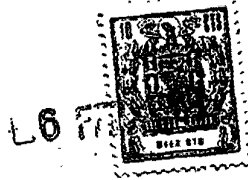
20.

25.

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

30.



- se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra, con fecha 9 de diciembre de 1966, bajo el número 55305/66; acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden
5. los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: " PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ARTICULOS MOLDEADOS ", caracterizándose por lo siguiente:
10. 1º.- " Procedimiento para la producción de artículos moldeados ", con una cristalinidad aparente a los rayos X del 20 al 45 % y con una viscosidad intrínseca medida en una solución de 1 gr. del mismo en 100 ml de o-clorofenol a 25°C de, por lo menos, 0,7;
15. caracterizado porque, en una primera etapa, se incorpora una pequeña cantidad de pirofilita finamente dividida en tereftalato de polietileno; en una segunda etapa, la composición resultante se calienta a una temperatura superior al punto de fusión del polímero, haciéndole
20. que se conforme a una pared limitante o dejándole que se adapte a la misma; en una tercera etapa, la citada composición se enfría en contacto con dicha pared limitante hasta que pueda retener los contornos de la misma cuando se retire de ella, y en una cuarta y última
25. etapa, se cristaliza el polímero o se le deja cristalizar.
- 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1º, caracterizado porque, la pirofilita se encuentra presente en la citada composición en una cantidad del
30. 0,2 al 1 % del peso del referido polímero.

06 FEB



3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque, la citada composición se moldea por inyección mediante un molde calentado a una temperatura comprendida entre 110 y 180°C, permaneciendo dicha composición en el molde hasta que tenga lugar la cristalización del polímero.

4^a.- " Procedimiento para la producción de artículos moldeados ", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

10. Esta memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 06 FEB. 1969

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACERO Y MOJER
a. Firmado: F. Hernández Rizo