

350793

22 FEB. 1958

P.- 37.530

P 1619 Sp

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ARTICULOS
MOLDEADOS O EXTRUIDOS MEJORADOS DE POLIPIVALOLACTOMA"
(Clase Internacional 008g B29c)



El invento se refiere a un procedimiento pa
ra la fabricación de artículos mejorados de polipivalo-
lactona sustancialmente no estirada que contiene un agen
te formador de núcleos, y a los artículos mejorados así
5 obtenidos.

En la memoria de la patente británica núm.
1.055.740, por ejemplo, se ha descrito que se pueden fa
bricar artículos tales como hilos, fibras, cintas, pelí
culas y artículos para usos domésticos, a partir de com
10 posiciones que comprenden polipivalolactona. Usualmen-
te, las fibras, cintas y películas serán estiradas "en
frío", comunicando de esta manera un mayor grado de
orientación a las moléculas del polímero, para mejorar
las propiedades de tracción. Sin embargo, el invento
15 concierne a artículos de polipivalolactona que se en-
cuentra en un estado sustancialmente no estirado. Ta-
les artículos pueden obtenerse a partir de láminas, ba
rras, recortes, gránulos, polvos, escamas y similares
de polipivalolactona, por operaciones de configuración
20 tales como moldeo y extrusión. Tal como se utiliza en
esta memoria, la expresión "sustancialmente no estira-
do" indica que después de la operación de configura-
ción, los artículos no han sido sometidos a una opera-
ción de estirado, o - más específicamente - no han sido
25 sometidos a una operación de estirado en que cualquier

6.2.68.



dimensión de los artículos aumentase en más del 10%. En realidad, la polipivalolactona estirada solamente puede obtenerse estirando un artículo hecho de polipivalolactona. Tal como se utiliza aquí, el término "estirado" excluye la deformación por compresión.

Se ha encontrado ahora que las propiedades de artículos de polipivalolactona sustancialmente no estirada pueden ser mejoradas por un tratamiento térmico ulterior, en particular las propiedades de extensibilidad y de impacto, pero también la dureza, la temperatura de reblandecimiento, la absorción de agua y la resistencia a los disolventes. Además, se ha encontrado que dicha mejora es más pronunciada si la polipivalolactona contiene un agente formador de núcleos.

De acuerdo con el invento, se crea un procedimiento para la fabricación de artículos moldeados o extruídos mejorados de polipivalolactona en el que un artículo moldeado o extruído de polipivalolactona sustancialmente no estirada, que contiene un agente formador de núcleos que tiene un tamaño de partículas no superior a 5 micras (es decir tal como es introducido y está presente en la polipivalolactona), es recocido sin ninguna deformación distinta de la contracción, a una temperatura entre 140 y 230°C, preferiblemente entre 160 y 200°C.

2.68.



Tal como se utiliza aquí, la "polipivalolactona" se refiere a poliésteres lineales que consisten esencialmente en unidades estructurales de éster recurrentes de la fórmula: $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{O})\text{O}-$. Preferiblemente, la polipivalolactona es un homopolímero de pivalolactona. Sin embargo, en lugar del homopolímero se pueden utilizar también copolímeros o mezclas de polímeros que contienen al menos 75% en moles de las unidades estructurales de éster derivadas de la pivalolactona. Componentes copoliméricos apropiados son los derivados de beta-lactonas, tales como beta-propiolactona, alfa, alfa-dietil-beta-propiolactona y alfa-metil-alfa-etil-beta-propiolactona. También son apropiadas mezclas de polipivalolactona con no más de 25% en moles de otros polímeros, tales como poliamidas como el nylon-6,6 y el nylon-12, o poliésteres tales como el poli(tereftalato de etileno). Evidentemente, pueden estar presentes en los artículos aditivos convencionales, tales como colorantes, pigmentos, materiales de carga, estabilizadores, antioxidantes y similares.

Es conveniente que la polipivalolactona utilizada en el moldeo o en la extrusión de los artículos posea un peso molecular relativamente alto, es decir el índice de viscosidad límite (IVL) será en general superior a 0,75 dl/g. (medido en alcohol bencílico a 6.2.68.



135°C), preferiblemente superior a 2,0 dl/g. El IVL está dado por la fórmula

$$LVN = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{esp}}}{c} \right),$$

5

en que η_{esp} representa la viscosidad específica y c la concentración de la polipivalolactona en alcohol bencílico en gramos por 100 mililitros.

10

Ya se ha establecido que cuanto menor es el tamaño de partículas del agente formador de núcleos utilizado, mejor será la formación de núcleos de un polímero. Los agentes formadores de núcleos utilizados de acuerdo con el presente invento en una cantidad menor de 2% en peso (basada en la polipivalolactona) tienen en general un tamaño de partículas no superior a 5 micras, y preferiblemente no superior a 1 micra. Se han obtenido muy buenos resultados con agentes formadores de núcleos que tienen un tamaño de partículas menor que 30 milimicras.

15

20

Si se utilizan mayores concentraciones de agentes formadores de núcleos, su tamaño de partículas puede ser mayor, siendo el valor de d/c no mayor que 5 micras, preferiblemente no mayor de 1 micra, en que d indica el valor medio de la máxima dimensión de las partículas en micras y c la concentración del agente

25

6.2.68.

22 FEB



formador de núcleos en porcentaje en peso, basado en la polipivalolactona. Es conveniente emplear agentes formadores de núcleos que tienen cristales aciculares.

En general, se pueden utilizar los agentes formadores de núcleos que tienen un punto de fusión superior a 200°C, preferiblemente superior al de la polipivalolactona, que está dentro del margen de 240 y 250°C. En realidad, el agente formador de núcleos utilizado tendrá un punto de fusión superior a la temperatura de recocido empleada. Agentes formadores de núcleos apropiados son, entre otros, polvos metálicos finos, tales como polvos de aluminio, plomo y cobre electrolítico; sustancias inorgánicas tales como grafito, negro de humo, fibras de vidrio, amianto, magnesia, sílice, óxido de zinc, dióxido de titanio, sulfato de bario, carbonato de calcio o de sodio, disulfuro de molibdeno, monosulfuro de cobalto, sulfuro de hierro divalente, disulfuro de wolframio, wolframato de calcio, halogenuros alcalinos tales como cloruro de sodio y fluoruro de litio, talco, arcilla; coroneno; pigmentos tales como flavantreno, sales metálicas de pigmentos azoicos sulfonados y quinacridona.

Agentes formadores de núcleos preferidos son: (a) sales con la fórmula general MeX, en que X representa un halógeno con un número atómico de al menos

6.2.68.



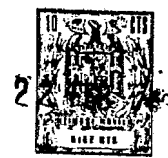
17 o nitrógeno, y Me representa un metal alcalino o boro; (b) sales de metales monovalentes, bivalentes y trivalentes y de ácidos orgánicos que contienen un grupo hidroxilo ácido unido a un átomo de carbono aromático por medio de un grupo que tienen la estructura $\begin{array}{c} -Y- \\ | \\ O \end{array}$, en

que Y representa un átomo de carbono, azufre o fósforo; (c) sílice.

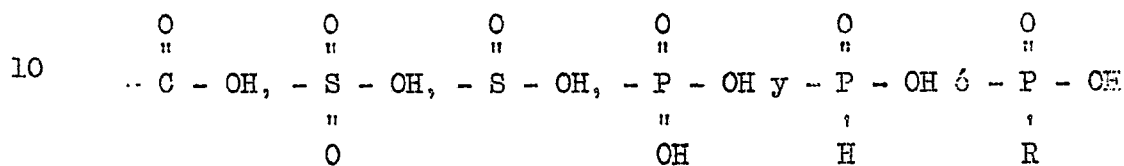
Los compuestos que pertenecen a la categoría (a) anterior, son nitruro de boro y los cloruros, bromuros y yoduros de metales alcalinos, entre los que se recomiendan particularmente los cloruros de sodio y de potasio. En esta categoría, parece que el nitruro de boro tiene la más fuerte acción de formación de núcleos.

Tal como se ha indicado anteriormente, los compuestos de la categoría (b) comprenden sales de ácidos orgánicos que contienen un grupo $-Y-$, el cual está unido por un lado con un grupo hidroxilo ácido y por el otro con un átomo de carbono aromático. Por razones de simplicidad, se ha representado el átomo Y de la fórmula anterior como si fuese solo tetravalente, habiendo sido omitido un posible quinto o sexto enlace de valencia. Esto, sin embargo, no deberá ser considerado de ninguna manera como restrictivo. En el caso en que el símbolo Y representa un átomo de azufre, este átomo pue

25
6.2.68.



de ser tetravalente y hexavalente. En el caso en que X es un átomo de fósforo, se entiende el fósforo pentavalente. Como resultado de ello, dicho grupo de ácidos orgánicos comprende: ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ácidos sulfínicos, ácidos fosfónicos y ácidos fosfínicos en que el grupo hidroxilo ácido forma parte por lo tanto de las estructuras respectivas



en que el grupo R puede ser un radical hidrocarbonado, por ejemplo un grupo alcohol o arilo.

15 Son particularmente susceptibles de elegirse entre los compuestos de la categoría (b), las sales de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y ácidos fosfónicos que contienen el grupo antes indicado, con un átomo de hidrógeno unido directamente al fósforo.

20 Entre las sales de ácidos carboxílicos, en particular las sales de ácidos que contienen un grupo carboxilo unido a un anillo aromático tal como un anillo de naftaleno o un anillo de benceno tienen una atractiva acción de formación de núcleos. Más específicamente, las sales de ácidos bencenocarboxílicos que

25
S.2.68.



llevan como sustituyente un grupo alcoholilo terciario o un grupo carboxilo que puede estar o no estar esterificado, han probado ser excelentes agentes formadores de núcleos. Ejemplos de dichas sales activas son sales del ácido para-ter-butylbenzoico, del ácido ftálico, del ácido tetracloroftálico, y sales de los ésteres monoalcohílicos del ácido ftálico y del ácido tetracloroftálico.

Entre las sales de ácido sulfónico, se pueden mencionar en particular las sales derivadas de los ácidos naftaleno-sulfónicos como eficaces agentes formadores de núcleos. Ejemplos de dichas sales muy apropiadas son las sales del ácido naftaleno-1-sulfónico y del ácido naftaleno-2-sulfónico.

Los metales monovalentes, bivalentes o trivalentes de las sales antes mencionadas de ácidos orgánicos son, en primer lugar, los metales alcalinos y los metales alcalino-térreos, entre los que se concede especial preferencia al potasio, al sodio y al bario. Se hace observar además que la anterior descripción de las sales metálicas de ácidos orgánicos se refiere exclusivamente a las sales neutras.

También son agentes formadores de núcleos apropiados los colorantes conocidos bajo los nombres:

6.2.68.



Indanthrene Yellow G (también denominado Flavantreno),

Indanthrene Blue 5G,

Alizarine Red S,

Cu-phthalocyanine, (ftalocianina de cobre)

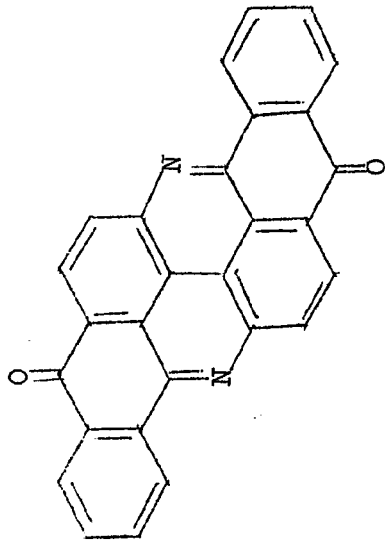
5 Cinquasia Red B,

PV Fast Orange GRL.

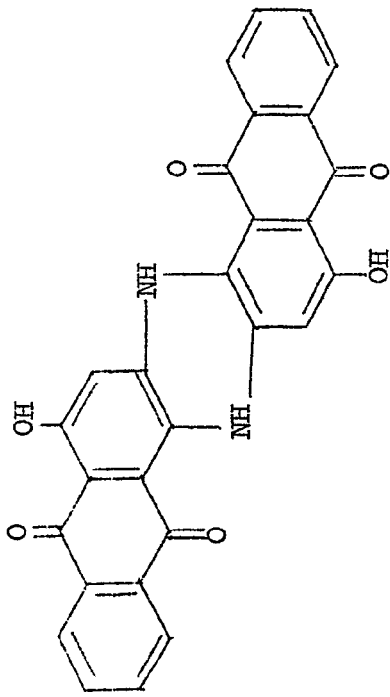
Estos poseen una actividad formadora de núcleos entre mo
derada y buena sobre la polipivalolactona.

Las fórmulas químicas de los compuestos es-
10 tán dadas seguidamente:

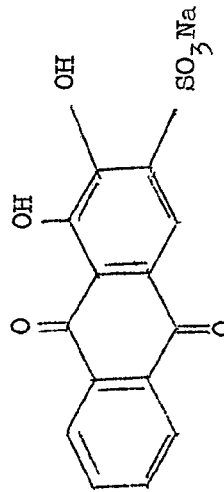
6.2.68.



Indanthrene Yellow G
(Flavantreno)



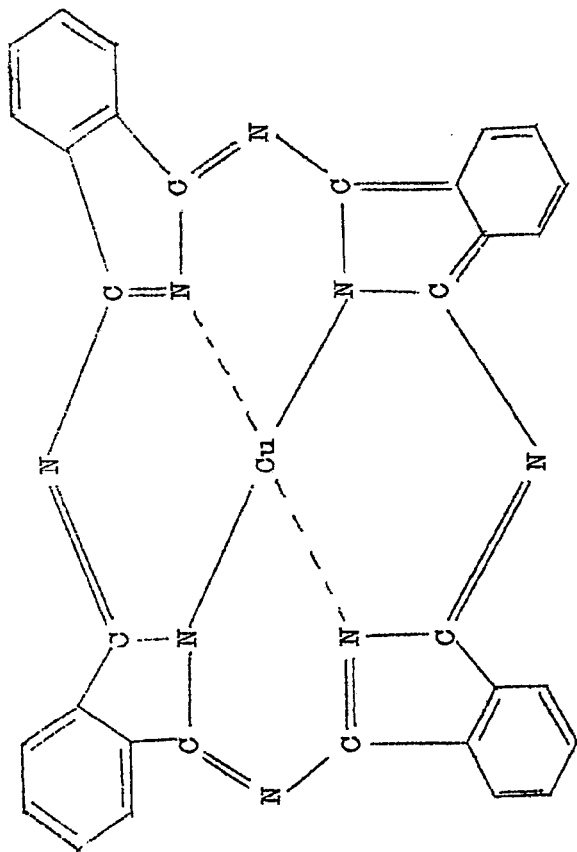
Indanthrene Blue 5G



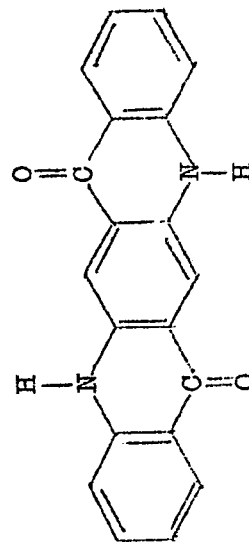
Alizarine Red S

6.2.68.

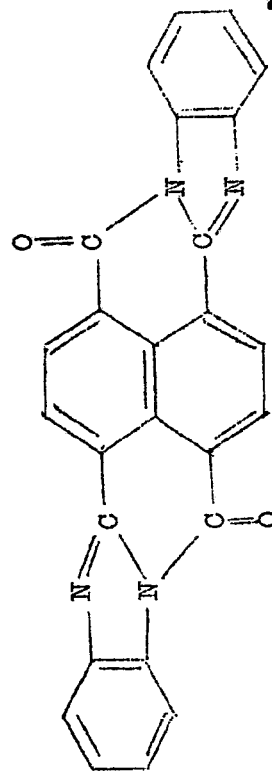
6.2.63.



Copper phthalocyanine
(ftalocianina de Cobre)



Cinquasia Red B



PV Fast Orange GRL



22 FEB



Las cantidades en las que están presentes los agentes formadores de núcleos en las composiciones de acuerdo con el invento oscilan usualmente entre 0,0001 y 5% en peso o más, calculado sobre el peso de la polipivalolactona. Se prefieren cantidades desde 0,01 a 2% en peso.

El agente formador de núcleos puede ser incorporado en la polipivalolactona añadiéndolo a la pivalolactona que ha de ser polimerizada. Sin embargo, también es posible añadir el agente formador de núcleos al material polimérico, es decir al polvo, gránulos, recortes de polipivalolactonas y similares, antes de o durante la operación de configuración. Preferiblemente, el agente formador de núcleos es mezclado en seco con polvo de polipivalolactona, por ejemplo en un mezclador Banbury, después de lo cual - si se desea - el polvo mezclado puede ser extruído a la forma de recortes o nódulos.

La configuración de los artículos a partir de la polipivalolactona que contiene el agente formador de núcleos puede efectuarse de cualquier manera conocida para este fin, con la condición de que el artículo no sea estirado "en frío", es decir estirado a temperaturas por debajo de aproximadamente 230°C. Así, se pueden fabricar artículos por extrusión o por moldeo por

25
6.2.68.



compresión o por inyección. Un método de moldeo por com
presión consiste, por ejemplo, en configurar "en frío"
o forjar o estampar polipivalolactona (polvos, nódulos,
láminas y similares) en una prensa a temperatura de 0
5 a 235°C. Si se desea, los artículos moldeados o extruí
dos pueden ser mecanizados antes del recocido, por ejem
plo por corte, perforación, aserrado o amolado.

El recocido del artículo se efectúa sin nin
guna deformación distinta de la contracción, ya sea por
10 tratamiento térmico del artículo en un horno o baño de
recocido, ya sea manteniendo al artículo moldeado desde
durante una fracción de 1 minuto hasta durante varias
horas en el molde a una temperatura entre 140 y 230°C.
Si se desea, los artículos pueden ser sometidos a ci-
15 clos alternativos de enfriamiento y recocido. Se ha en-
contrado que se pueden obtener muy buenas propiedades
de la polipivalolactona si el tratamiento de recocido
se efectúa bajo condiciones tales que el homopolímero
de pivalolactona (no cargado) alcanza una densidad de
20 al menos 1,175 g/ml, preferiblemente de al menos 1,19
g/ml. Dependerá de la temperatura de recocido el tiempo
durante el cual se habrá de continuar la operación an-
tes de alcanzarse la densidad deseada. En general, el
recocido durará desde una fracción de 1 minuto hasta
25 12 horas o más, preferiblemente desde 0,5 a 30 minutos.

5.2.68.

22 FEB 1953



Cuanto mayor es la temperatura, más corto puede ser el tiempo de recocido.

5 Usualmente, la combinación óptima del tiempo y de la temperatura de recocido se determina experimentalmente para un tipo particular de artículo, lo cual dependerá, entre otras cosas, del espesor y de la forma geométrica del artículo. Se han encontrado que las temperaturas mínimas de recocido son de 1/4 minutos a 230°C., de 1 minuto a 180°C, de 30 minutos a 160°C y de 10 3 horas a 140°C.

Dependiendo del medio de recocido usado, se utilizan diferentes instalaciones de caldeo. Cuando se utilizan baños líquidos, estos consisten usualmente en depósitos o cubas llenas con agua, aceites o ceras. 15 Cuando se utiliza un medio de caldeo gaseoso, han probado ser apropiados los hornos con flujo de gas. Se puede utilizar un medio no oxidante tal como vapor de agua, nitrógeno o dióxido de carbono, así como aire. Usualmente, en un compartimento del horno, el gas es calentado 20 hasta la temperatura requerida, después fluye a otro compartimento en que el artículo es recocido. Después de recocer, se dispone un método apropiado para un enfriamiento lento y gradual, preferiblemente con una velocidad de enfriamiento menor de 15°C/minuto.

25
6.2.68.

También se han obtenido buenos resultados

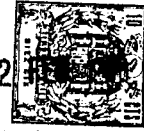


si se utiliza un medio líquido de recocido, tal como un aceite hidrocarbonado de alto punto de ebullición, una grasa o una cera; aceites sintéticos tales como fluorocarbonos, aceites de silicona, éteres y ésteres de glicol y similares. Apropiadamente, dichos aceites tienen un punto de ebullición de al menos 250°C, así como una estabilidad adecuada.

Ejemplos

Unas láminas de 90 x 50 x 1 mm fueron moldeadas por compresión a 270°C con un tiempo de compresión de 5 minutos a partir de polímeros A y B de polipivalolactona que tenían, respectivamente, un índice de viscosidad límite de 2,8 y 2,3 dl/g, medido en alcohol bencílico a 135°C. Todas las láminas fueron enfriadas rápidamente en agua al mismo tiempo que algunas recibieron diversos tratamientos térmicos ulteriores. El recocido se efectuó en un horno de aire. Los polímeros contenían 0,1 partes por cien de la sal de sodio del ácido alfa-naftalenosulfónico como agente formador de núcleos, y 0,05 partes por cien de disulfuro de tetrametiluram y 0,2 partes por cien de fosfito de tris-(n_o nilfenilo) como estabilizadores. Con fines comparativos también se moldearon por compresión láminas a partir de polímeros que no contenían agente formador de núcleos. Doblando manualmente tiras cortadas desde las

25
6.2.68.



láminas en un ángulo de 90º, se determinó la resistencia a la flexión. Sobre probetas con extremos de mayor sección, cortadas a partir de las láminas, se efectuaron mediciones de tracción. En los ejemplos 11 y 12, se utilizaron probetas con extremos de mayor sección que habían sido preparadas moldeando por inyección a 270ºC. con una temperatura del molde de 75ºC. y un tiempo de ciclo de 5 a 10 segundos. Las resistencias al impacto por tracción se determinaron de acuerdo con la norma ASTM-D 1822. Los resultados son evidentes a partir de la tabla siguiente.

6.2.68.



TABLA

Ejem- plo	Polímero	Tratamiento ulterior de la lámina	Densidad g/ml	Resis- tencia a la flexión	Resis- tencia a la trac- ción, ² kg/cm	Alargamien- to en la rotura %	Resistencia al impacto por trac- ción, ² kgcm/cm ²
1	B/U	ninguno	1,170	br	342	6,1	-
2	B/U	60°/225°	1,202	c.b.b.	365	5,5	-
3	B ^{XXX} /N	ninguno	1,172	br	327	6	5
4	B ^{XXX} /N	1°/230°	1,198	c.b.b.	367	16	23
5	A/N	ninguno	1,172	br	377	3	-
6	A/N	15°/125°	1,184	br	386	7,5	-
7	A/N	5°/180°	1,192	c.b.b.	395	19,4	-
8	A/N	60°/200°	1,190	c.b.b.	402	45,8	-
9	A/N	30°/225°	1,194	c.b.b.	387	31,5	-
10	B ^{XXX} /N	90°/225°	1,198	c.b.b.	370	24	110
11	B ^{XXX} /N	ninguno	1,176	c.b.b.	410	13,5	150
12	B ^{XXX} /N	1°/225°	1,201	c.b.b.	380	125	500

6.2.68.



N = ha formado núcleos; U = no ha formado núcleos;
br = la tira se ha roto al doblar; c.b.b. = no se rom-
pe al doblar; ~~W~~, la hoja fue recocida a 225°C durante
60 minutos; ~~W~~ el amasado del polímero durante la incor-
5 poración del agente formador de núcleos disminuyó el
IVL hasta 1,70.

La presente solicitud que corresponde a la
presentada en Gran Bretaña el 24 de Febrero de 1.967,
bajo el nº 8861/67, se acoge a los beneficios del artí-
10 culo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

6.2.68.



N O T A

1.- Un procedimiento para la fabricación de artículos moldeados o extruídos mejorados de polipivalolactona, en el cual un artículo moldeado o extruído de polipivalolactona sustancialmente no estirada, que contiene un agente formador de núcleos que tiene un tamaño de partículas no mayor que 5 micras, es recocido sin ninguna deformación distinta de la contracción a una temperatura entre 140 y 230°C.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que el artículo es recocido a una temperatura entre 160 y 200°C.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en que la polipivalolactona es un homopolímero de polipivalolactona.

4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que la polipivalolactona utilizada para el moldeo o la extrusión de artículos posee un índice de viscosidad límite mayor de 2,0 dl/g, medido en alcohol bencílico a 135°C.

5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que el agente forma-

6.2.68.

22 FEB



dor de núcleos utilizado tiene la fórmula general Mex en que X representa un halógeno con un número atómico de al menos 17 o nitrógeno, y Me representa un metal alcalino o boro.

5 6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, en que el agente formador de núcleos utilizado es cloruro de sodio o de potasio.

10 7.- Un procedimiento según la reivindicación 5, en que el agente formador de núcleos utilizado es nitruro de boro.

15 8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que el agente formador de núcleos utilizado es una sal de un metal monovalente, bivalente o trivalente y de un ácido orgánico que contiene un grupo hidroxilo ácido unido a un átomo de carbono aromático por medio de un grupo con la estructura $\begin{matrix} -Y- \\ || \\ O \end{matrix}$ en que Y representa un átomo de carbono,

de azufre o de fósforo.

20 9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, en que el agente formador de núcleos utilizado es una sal de ácido naftaleno-sulfónico.

25 10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, en que el agente formador de núcleos es la sal de sodio del ácido alfa-naftalenosulfónico.

6.2.68.



11.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que el agente formador de núcleos utilizado es sílice.

5 12.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en que el agente formador de núcleos utilizado es Indanthrene Yellow G, Indanthrene Blue 5G, Alizarine Red S, Copper phthalocyanine, Cinquasia Red B ó PV Fast Orange GRL.

10 13.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en que el agente formador de núcleos está presente en una cantidad de 0,01 a 2% en peso basado en la polipivalolactona.

15 14.- Un procedimiento según la reivindicación 13, en que el agente formador de núcleos utilizado tiene un tamaño de partículas no mayor que 1 micra.

15 15.- Un procedimiento según la reivindicación 14, en que el agente formador de núcleos utilizado tiene un tamaño de partículas menor que 30 milimicras.

20 16.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que se continúa el recocido hasta que la densidad de la polipivalolactona es al menos de 1,19 g/ml.

25 17.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en que el artículo es recocido durante 0,5 a 30 minutos.

6.2.68.

18.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en que el recocido se efectúa mediante un medio gaseoso no oxidante.

5 19.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en que el recocido se efectúa en un aceite hidrocarbonado que tiene un punto de ebullición de al menos 250°C.

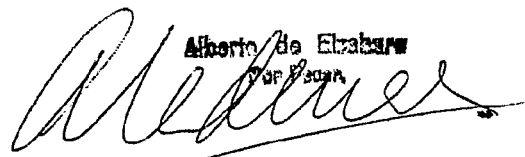
10 20.- Un procedimiento para la fabricación de artículos moldeados o extrudidos mejorados de polipivalolactona.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de veintitres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 FEB 1991

P.A.


Alberto de Elorza
Por su poder