



356208

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister
Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en
Frankfurt (Main) (República Federal Alemana) por:
"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE MATERIALES TERMOPLASTICOS
DE MOLDEO DE POLIESTER".

Memoria descriptiva

Por las Patentes holandesas 6.511.744 y 6.610.128,
es conocido el procedimiento de elaborar en artículos moldeados
cristalinos materiales de moldeo de poliéster que contienen
poliésteres saturados lineales de ácidos dicarboxílicos
aromáticos. Por ejemplo, el poli(tereftalato de etileno)



C. '68

10 puede ser inyectado en cuerpos moldeados cuya velocidad y grado de cristalización pueden ser modificados mediante la adición de adecuados agentes de nucleación. Los cuerpos moldeados así obtenidos no poseen sino una moderada resistencia al choque.

Por la Patente alemana 1.182.810 es también conocido el procedimiento de mezclar con los poliésteres poli-propileno o poli-4-metilpenteno-1. Se obtienen así materiales de moldeo de mejorada estabilidad de forma.

15 Ahora bien, constituyen el objeto de la presente invención unos materiales termoplásticos de moldeo constituidos por una mezcla de

- 20 a) poliésteres saturados lineales de ácidos dicarboxílicos aromáticos y eventualmente, de pequeñas cantidades de ácidos dicarboxílicos alifáticos con dioles alifáticos saturados, o cicloalifáticos, y
- b) copolímeros de ésteres del ácido acrílico, metacrílico o etacrílico y de alcoholes alifáticos saturados con etileno, correspondiendo la cantidad de los copolímeros
- 25 a un 0,1 - 25, y preferiblemente a un 0,5 - 10 por ciento en peso de la mezcla total.

Lo sorprendente en ello es que la resistencia al choque de los poliésteres así modificados es aumentada sin que resulten desfavorablemente influidas su dureza, resistencia a la abrasión y resistencia a los disolventes.

30



Pueden añadirse a los materiales de moldeo según la invención agentes de nucleación que aumentan notoriamente la velocidad de cristalización del material de poliéster y hacen que los artículos moldeados de poliéster alcancen un buen grado de cristalización. Los artículos moldeados de un buen grado de cristalización tienen estabilidad de forma incluso por encima de la temperatura de transición de segundo orden y no se encogen. Como agentes de nucleación pueden emplearse de manera conocida materias inorgánicas insolubles en los materiales de moldeo de poliéster, en estado de fina distribución, como carbonato de calcio, silicato de aluminio o talco. La adición del agente de nucleación puede verificarse en distintos momentos del procedimiento de fabricación de los materiales de moldeo de poliéster. Así, por ejemplo, se puede añadir el agente de nucleación durante la policondensación, en la obtención del poliéster inicial. También se puede mezclar el agente de nucleación al poliéster juntamente con el copolímero. Además, se puede tratar el material granulado de moldeo de poliéster con el agente de nucleación en un recipiente rotatorio, y eventualmente fundirlo en la máquina de extrusión, someterlo a extrusión con enfriamiento y volverlo a granular.

Se ha hecho la sorprendente comprobación de que los materiales de moldeo según la invención pueden ser elaborados también sin agente de nucleación en artículos moldeados



1968

dos de buena estabilidad de forma. Los artículos moldeados son de forma estable incluso a temperaturas superiores a la temperatura de transición de segundo orden.

60 Como poliéster lineal saturado de ácidos dicarboxílicos aromáticos se emplea, preferiblemente, poli(tereftalato de glicol etilénico). Sin embargo pueden emplearse también otros poliésteres, por ejemplo el poli(tereftalato ciclohexano-1.4-dimetilólico). También pueden emplearse poli(tereftalatos de etileno) modificados que, además de ácido tereftálico, contienen también otros ácidos dicarboxílicos aromáticos o también alifáticos como unidades fundamentales, como por ejemplo ácido naftalindicarboxílico-2,6 o ácido adipínico. Además, pueden emplearse poli(tereftalatos de etileno) modificados que, además de glicol etilénico, contienen
65 otros dioles alifáticos, como por ejemplo glicol neopentílico butandiol-1,4, como componentes alcohólicos.
70

Los poliésteres tienen que tener una viscosidad específica reducida dl/g (medida en una solución al 1% de fenol/tetracloroetano 60:40 a 25°C) entre 0,6 y 2,0 y preferiblemente entre 0,9-1,0 y 1,4-1,6.
75

También se puede partir de poliésteres de viscosidad específica reducida más baja y producir la viscosidad superior deseada por condensación ulterior durante la operación de mezcla.

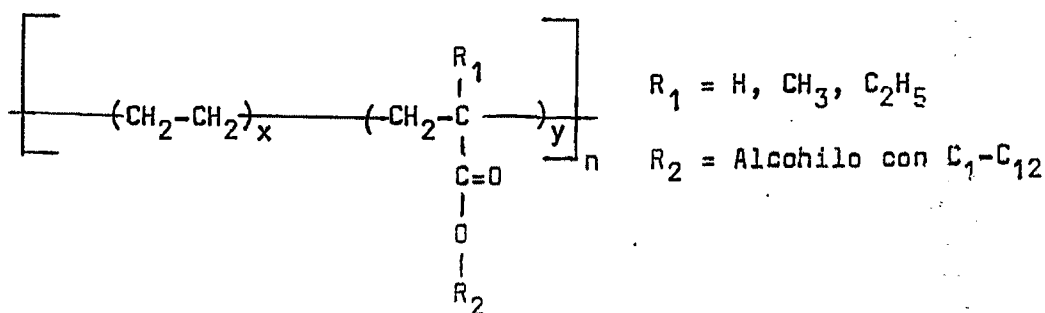
80 Como copolímeros de etileno con ésteres de ácidos



1968

acrílicos, metacrílicos o etacrílicos de alcoholes alifáticos saturados pueden emplearse numerosos copolímeros obtenidos por procedimientos conocidos. Preferiblemente, se emplean compuestos que corresponden a la fórmula general siguiente:

85



90

donde x , y y n representan cifras enteras.

95

Los materiales de moldeo de poliéster según la invención contienen de 0,1 a 25 por ciento en peso, y preferiblemente un 0,5 a 10% en peso, de los copolímeros de etileno con ésteres acrílicos o alcacrílicos.

100

Son productos preferidos los copolímeros de etileno y ésteres de ácido acrílico o metacrílico y metanol o etanol con contenidos de etileno comprendidos entre 30 y 99, y preferiblemente entre 50 y un 75 por ciento en peso. Tienen que tener un peso molecular medio \bar{M}_w de 2.000 a 1.000.000, y preferiblemente de 20.000 - 250.000. Particularmente favorables se revelan los productos de un $\bar{M}_w = 50.000 - 150.000$.

105

La mezcla del copolímero de alfa-olefina y éster de ácido acrílico, llamado a continuación polímero, al mate-



1968

rial de poliéster puede verificarse de distinta manera, y preferiblemente según a) y b).

- 110 a) Se funde el poliéster y eventualmente se condensa ulteriormente en estado de fusión, en vacío, a la viscosidad deseada. Luego se añade el copolímero y se agita intensamente, convenientemente bajo nitrógeno. Eventualmente, se sigue agitando la masa de fusión en vacío, hasta que se produce una mezcla homogénea.
- 115 b) El granulado o el polvo de poliéster es mezclado, con la mayor uniformidad posible, con el copolímero, fundido en la máquina de extrusión, sometido a extrusión con enfriamiento y granulado.
- 120 c) Se trata el granulado de poliéster a elevada temperatura con el copolímero fundido en un recipiente rotatorio y se deja enfriar continuando su volteo. La mezcla se verifica al ser elaborado el material de moldeo de poliéster en artículo moldeado por el tornillo sin fin de la máquina de inyectar.
- 125 d) Se funde, convenientemente bajo nitrógeno, el poliéster, juntamente con el copolímero. Después de la fusión, se agita intensamente la mezcla, eventualmente bajo vacío.
- 130 e) Se voltea el granulado de poliéster con una solución del copolímero, por ejemplo en benceno o tolueno, en un recipiente rotatorio. Se evapora el disolvente volteando, revistiéndose el granulado de poliéster de una película de



C. 1968

copolímero. La mezcla se verifica al elaborar el material de moldeo de poliéster en artículo moldeado por el tornillo sin fin de la máquina de moldeo por inyección.

135 El material de moldeo de poliéster tiene que contener la menor cantidad posible de humedad, preferiblemente menos del 0,01 por ciento en peso.

140 Para mantener baja la absorción de humedad, el material de moldeo de poliéster granulado puede ser provisto de un revestimiento de una materia hidrófoba inerte, como por ejemplo parafina o cera.

Las mezcla de polímeros según la invención pueden ser elaboradas termoplásticamente en artículos moldeados de dimensiones estables que se distinguen por su mayor resistencia al choque.

145 Para obtener artículos moldeados cristalinos o parcialmente cristalinos, la temperatura de moldeo tiene que ser suficientemente alta por encima de la temperatura de transición de segundo orden del material de poliéster empleado. Los artículos moldeados producidos con los materiales de moldeo de poliéster obtenidos según la invención se distinguen, además de por su buena dureza superficial, buena resistencia a los disolventes y absorción mínima de humedad, por su resistencia a los choques y resistencia a la flexión, que son particularmente elevadas.

155 Ejemplo 1



1968

160 Se calentaron durante 1 hora, a 280° C. y a una presión de 0,2 mm de Hg, 3,40 kgs. de poli(tereftalato de etileno) (viscosidad específica reducida 0,85 dl/g, medida en una solución al 1% en fenol/tetracloroetano 60:40 a 25° C.). Se cubrió la masa de fusión con nitrógeno seco. Luego se añadieron 105 g de un copolímero de etileno y de éster butílico de ácido acrílico con una proporción del 65 por ciento en peso de etileno, de peso molecular medio \bar{M}_w : 150.000, a la masa de fusión de poliéster. Se agitó la mezcla durante 165 15 minutos a 280° C. y a una presión de 0,1 mm de Hg.

Del material de moldeo de poliéster granulado se voltearon 3,0 kgs. durante 1 hora a 100° C. y a una presión de 0,4 mm de Hg, luego se voltearon durante media hora a 150° C. y a 0,4 mm de Hg y por fin durante 5 horas a 240° C. y 0,4 mm de Hg. Se dejó enfriar el producto bajo nitrógeno. 170 Luego, bajo nitrógeno, se volteó con 6,0 g de polvo de aluminio y silicato (47% de Si O₂, 38% de Al₂O₃) (el 75% de las partículas tenía un diámetro inferior a 2 μ), durante 2 horas. A continuación, se volteó 3 horas con 12,0 g de parafina 175 (punto de goteo 56° C.) a 90° C. Con este material, se inyectaron placas de buena estabilidad dimensional, de unas medidas de 60 x 60 x 1 mm, a una temperatura de moldeo de 150° C. La resistencia al choque de las placas fué determinada mediante un ensayo de caída. Durante el mismo, las placas de ensayo fueron sometidas a una sollicitación de choque 180



185 obtenida dejando caer verticalmente desde distintas alturas, sobre las placas sujetas en un bastidor, un cuerpo de caída deslizante sobre carriles de poca fricción. La punta del martillo de caída estaba constituida por una semiesfera de un radio de 10 mm. Por cada altura se sometieron a ensayo 10 placas.

190 Con el material de moldeo se obtuvieron cortes con microtomo. Éstos fueron extraídos durante varias horas con tolueno en ebullición en "soxleth". En el extracto, no se comprobó la presencia de copolímero alguno.

195 En un ensayo comparativo, se trató poli(tereftalato de etileno) de la manera anteriormente descrita, pero con la diferencia de que no se añadió copolímero alguno de etileno y de éster etílico de ácido acrílico. Los resultados del ensayo de caída están recogidos en la Tabla 1.

Ejemplo 2

200 3,465 kgs de poli(tereftalato de etileno) (viscosidad específica reducida 0,85 dl/g, medida en una solución al 1% en fenol/tetracloroetano 60:40 a 25°C.), fueron mezclados en la masa de fusión de la manera descrita en el Ejemplo 1, con 35 g de un copolímero de etileno y de éster etílico de ácido acrílico, de peso molecular medio $M_w = 100.000$, con una proporción del 65 por ciento en peso de etileno. El producto granulado es inyectado de la manera descrita en el

205 Ejemplo 1 con polvo de aluminio y silicato y parafina e inyec



tado en placas. El resultado del ensayo de caída está reproducido en la Tabla 1.

Ejemplo 3

210 Se mezclaron, con 50 g de un copolímero constituido por 65 partes de etileno y 35 partes de éster etílico de ácido acrílico de peso molecular medio $\bar{M}_w = 100.000$, 2 kgs. de polvo de poli(tereftalato de etileno) de una viscosidad específica relativa : 1,43 dl/g (medida en una solución al 1% en fenol/tetracloroetano 60:40 a 25 $^{\circ}$ C.), con una distribución granulométrica de 100 - 750 μ , se homogeneizaron en 215 una máquina de extrusión y a continuación se granularon. La ulterior elaboración y examen fueron como en el Ejemplo 1.

Para el ensayo de caída, véase la Tabla 1.

Ejemplo 4

220 Se procede según el Ejemplo 3, pero se emplean 40 g de un copolímero de peso molecular medio $\bar{M}_w = 100.000$, constituido por 60 partes de etileno y 40 partes de éster etílico de ácido acrílico.



Tabla 1

	Poliéster	Copolímero mezclado	Cantidad añadida % en peso	Altura de caída F 20 *
225				
230	Poli(tereftalato de etileno)	Etileno-éster butílico de ácido acrílico según el Ejemplo 1	3	135
	Poli(tereftalato de etileno) (Ejemplo 1)	-	-	50
235	Poli(tereftalato de etileno)	Etileno-éster etílico de ácido acrílico del Ejemplo 2	1	115
240	Poli(tereftalato de etileno)	Etileno-éster etílico de ácido acrílico del Ejemplo 3	2,5	125
	Poli(tereftalato de etileno)	Etileno-éster etílico de ácido acrílico del Ejemplo 4	2,0	110

*) Altura a la cual la energía del choque bastó para conducir a la rotura del 20% de las placas.



Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania el día 20 de Julio de 1967 con el número F 53 013 IVc/39b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

250

R E I V I N D I C A C I O N E S
= = = = =

1) Procedimiento de obtención de materiales termoplásticos de moldeo, caracterizado porque poliésteres saturados lineales de ácidos dicarboxílicos aromáticos y eventualmente pequeñas cantidades de ácidos dicarboxílicos alifáticos con dioles alifáticos saturados o cicloalifáticos, son mezclados en forma convenientemente usual con copolímeros de estileno y ésteres de los ácidos acrílico, metacrílico o estacrílico con alcoholes alifáticos saturados, equivaliendo la cantidad de copolímeros al 0,1-25, y preferiblemente al 0,5-10 por ciento en peso de la mezcla total.

255

260

2). "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE MATERIALES TERMOPLASTICOS DE MOLDEO DE POLIESTER".

Esta memoria consta de doce hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

265

Madrid, 16 de Julio de 1968