

44972

Fw 5451

SECCION TECNICA
 CLASIFICACION DE
 B-29
 SUBCLASE B



30 71

356248

356248

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius
 & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/
 Main (Republica Federal Alemana) por: "PROCEDIMIENTO DE OB-
 TENCION DE MASAS DE MOLDEO DE POLIESTER TERMOPLASTICAS"

Memoria descriptiva

Por las Memorias de las patentes holandesas núms
 65-11744 y 66-10128, se sabe ya trabajar masas de moldeo
 de poliéster que contienen poliésteres saturados lineales
 de ácidos dicarbóxicos aromáticos para obtener cuerpos
 moldeados cristalinos. Por ejemplo, se puede inyectar, para

44072

30



356248

obtener cuerpos moldeados poli(tereftalato de etileno) cuya velocidad de cristalización y grado de cristalización pueden influenciarse por adición de agentes de nucleación apropiados. Los cuerpos moldeados así obtenidos tienen una resistencia o tenacidad al impacto moderada.

10

Se sabe ya también, por la Memoria de la patente alemana nº 1.182.810, añadir a poliésteres polipropileno o poli-4-metilpenteno-1. Se obtienen masas de moldeo con estabilidad de forma mejorada.

15

Se han descubierto ahora masas de moldeo termoplásticas que consisten en una mezcla de

- a) poliésteres saturados lineales de ácidos dicarboxílicos aromáticos y, eventualmente, pequeñas cantidades de ácidos dicarboxílicos alifáticos, con dioles cicloalifáticos o alifáticos saturados, y
- b) copolímeros de estireno o sus derivados alcohólicos y diones alifáticos conjugados, añadiéndose los copolímeros en cantidades de 0,1 a 30, preferiblemente de 0,5 a 10 por ciento en peso, referidos a la mezcla total.

20

25

Lo sorprendente respecto a estas masas de moldeo es que la resistencia (o tenacidad) al impacto de estos productos es incrementada sin que resultan desfavorablemente influenciadas la dureza, la resistencia a la abrasión y la resistencia a los disolventes. Este descubrimiento resulta sorprendente, sobre todo, porque los componentes de la mezcla,

30



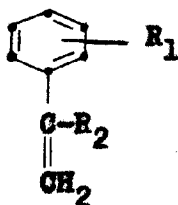
356248

o alcohol-estirenos con un dieno conjugado.

Pueden emplearse alcohol-estirenos sustituidos en el núcleo o también en cadena lateral.

Especialmente apropiados son compuestos de la siguiente fórmula general

60



$R_1 = H$, alcoholo con C_4-C_{12}

$R_2 = H$, alcoholo con C_1-C_4

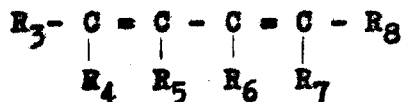
siendo al menos uno de los R un grupo alcoholo

65

Los dienos conjugados alifáticos a emplear pueden ser lineales o ramificados, y por lo menos, deben tener un doble enlace terminal.

70

De preferencia se emplean compuestos con la siguiente fórmula general



75

$R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ pueden ser átomos de hidrógeno o grupos alcoholo con 1 a 4 átomos de carbono, debiendo R_3 y R_4 ó R_7 y R_8 ser H.

80

El copolímero de estireno y dieno o el copolímero de alcohol estireno y dieno empleado puede estar compuesto de diversas maneras. Así, por ejemplo, se pueden añadir

44972

- 5 -

356248

30



85 copolímeros de estireno-dieno o de alcohol estireno-dieno que tengan una distribución estadística de los monómeros, no debiendo, en general, rebasar la proporción de estireno o de alcohol-estireno el 95% en peso y no debiendo rebasar tampoco la proporción de dieno el 95% en peso.

90 Pueden emplearse también copolímeros de bloques de estireno-dieno o de alcohol estireno-dieno así como polímeros injertados de estireno-dieno o de alcohol estireno-dieno accesibles, por ejemplo, por injerto de estireno o de alcohol-estireno en un látex de dieno polímero.

Es especialmente ventajoso emplear copolímeros de estireno y butadieno.

Los copolímeros tienen un peso molecular medio M_w de al menos 10.000.

95

100

105

110

115

120

125

130

135

140

145

La adición y mezcla del copolímero de estireno-dieno o de alcohol estireno-dieno, denominado "copolímero" en lo que sigue, a la masa de poliéster, puede realizarse de diversas maneras, prefiriéndose las a) y b) de las siguientes:

- a) El poliéster es fundido junto con el copolímero, adecuadamente bajo atmósfera de nitrógeno. Después de la fusión, se agita intensamente la mezcla, eventualmente bajo vacío.
- b) El poliéster es fundido y condensado ulteriormente en su caso en estado fundido bajo vacío, hasta la viscosidad deseada. Luego se añade el copolímero y se incorpora agitando intensamente, convenientemente bajo atmósfera de nitró-

356248



geno. Eventualmente, la masa fundida es agitada todavía bajo vacío.

c) El granulado de poliéster o el polvo de poliéster se mezcla de la manera más uniforme posible con el copolímero, se funde en el extrusor, se extruye con enfriamiento y se granula.

110

d) El granulado de poliéster es revestido con una película del copolímero, por ejemplo haciendo rodar el granulado de poliéster con una solución del copolímero en benceno en un recipiente rotativo y evaporando el disolvente haciendo rodar el granulado. La mezcla tiene lugar al trabajar la masa de moldeo de poliéster para obtener el cuerpo moldeado, gracias al tornillo sin fin de la máquina de moldeo por inyección.

115

Las propiedades deseadas de las masas de moldeo de poliéster dependen de la composición del copolímero y de la cantidad del mismo añadida.

Adecuadamente, la masa de moldeo de poliéster con tiene agentes de nucleación que, como es sabido, aumentan la velocidad de cristalización de la masa de poliéster y hacen que el cuerpo moldeado de poliéster alcance un buen grado de cristalización. Como agentes de nucleación pueden emplearse, de manera conocida, sustancias inorgánicas finamente divididas, como carbonato de calcio, silicato de Al o talco.

120

125

130

444972

356248

30 EN



135

La adición del agente de nucleación puede realizarse en diversos lugares del procedimiento de preparación de la masa de moldeo de poliéster. Así, el agente de nucleación puede añadirse, por ejemplo, en la fabricación del poliéster, durante la policondensación. También se puede añadir el agente de nucleación junto con el copolímero al poliéster. Además puede hacerse rodar la masa de moldeo granulada de poliéster con el agente de nucleación y, eventualmente, fundirla en un extrusor, extruirla con enfriamiento y granularla de nuevo.

140

La masa de moldeo de poliésteres debe contener la menor cantidad posible de humedad, preferiblemente menos de 0,01% en peso.

145

Para mantener pequeña la absorción de humedad por el granulado, la masa de moldeo de poliéster granulada puede, adecuadamente, proveerse de un recubrimiento de una sustancia inerte hidrófoba, como, por ejemplo, parafina o cera.

150

Las mezclas de poliésteres de acuerdo con el invento pueden trabajarse termoplásticamente para obtener cuerpos moldeados con estabilidad de forma, los cuales, con buena dureza superficial, buena resistencia a los disolventes y escasa absorción de humedad, se caracterizan por una resistencia o tenacidad al impacto especialmente alta.

155

Para conseguir cuerpos moldeados cristalinos o parcialmente cristalinos, la temperatura de moldeo debe elegir-

444972

356248



se suficientemente por encima del punto de transición de segundo orden del material de poliéster empleado.

Ejemplo 1

Se injertó estireno en un látex de polibutadieno.

160

El polímero de injerto contenía 15% de polibutadieno y 85% de poliestireno y tenía un peso molecular medio \bar{M}_w de 200.000. 120 g de copolímero de injerto y 3,88 kg de poli(tereftalato de etileno) (viscosidad específica reducida dl/g 0,85, medida en una solución al 1% en fenol/tetracloroetano 60/40)

165

fueron agitados durante una hora a 200 \pm a una presión de 0,1 mm Hg. 3,5 kg de la mezcla granulada y seca fueron hechos rodar con 0,8 g de polvo de silicato de aluminio (47% de SiO₂ 38% Al₂C₃) (75% de menos de 2 micras de tamaño de partículas) durante 2 horas a temperatura ambiente con exclusión de la

170

humedad y luego durante 3 horas con 16,0 g de parafina (punto de goteo 56 \pm) a 90 \pm . A partir del material se inyectaron placas con buena estabilidad de forma con medida de 60 x 60 x 1 mm (temperatura de moldeo, 150 \pm). La tenacidad al impacto de

175

las placas fué examinada por un ensayo de caída. En él las placas fueron expuestas a una sollicitación de impacto de tal modo que un cuerpo de caída que se deslizaba sobre carriles con escasa fricción se hizo caer desde alturas diversas perpendicularmente sobre las placas sujetas sobre un marco. La punta del cuerpo de caída consistía en una semi-esfera con

180

un radio $r = 10$ mm. Se probaron 10 placas por cada altura.

44-972



30 DE ABRIL DE 1971

356248

Los resultados están agrupados en la Tabla 1.

185 A partir de la masa de moldeo se prepararon rebanadas cortadas con un micrótopo y se sometieron a extracción durante varias horas con tolueno hirviente en el aparato de Soxleth. No se pudo demostrar la existencia de copolímero en el extracto.

190 El poli(tereftalato de etileno) fué tratado como se ha descrito en un ensayo comparativo, pero con la diferencia de que no se añadió copolímero alguno. Los resultados del ensayo de caída se reproducen en la Tabla 1.

Ejemplo 2

195 3,94 kg de poli(tereftalato de etileno) (viscosidad específica reducida dl/g 0,89 medida en una solución al 1% en fenol/tetracloroetano 60/40 a 25º) se agitaron durante 1 hora a 275º y a una presión de 0,1 mm Hg. La masa fundida fué cubierta con atmósfera de nitrógeno seco. Luego, se añadieron 60 g de un copolímero de estireno y butadieno con una proporción de 30% en peso de estireno y un peso molecular medio \bar{M}_w de 100.000. La mezcla fué agitada durante 200. media hora a 275º y bajo una presión de 0,1 mm Hg. 3,50 kg de la masa de moldeo de poliéster granulada se hicieron rodar durante 1 hora a 100º y bajo una presión de 0,3 mm Hg y luego durante media hora a 150º y 0,3 mm Hg y, finalmente, durante 5 horas, a 240º y 0,3 mm Hg. La masa de moldeo de poliéster fué dejada enfriar bajo atmósfera de nitrógeno. 205



356248

Luego, bajo atmósfera de nitrógeno, fué hecha rodar con 7,0 g de polvo de silicato de aluminio como en el ejemplo 1, durante 2 horas y luego, durante 3 horas, con 14,0 g de parafina (punto de goteo 56g) a 90g.

210

Las placas obtenidas de la masa de moldeo de poliéster fueron probadas con el ensayo de caída descrito en el ejemplo 1. En un ensayo comparativo, se trató poli(tereftalato de etileno) como se ha descrito, pero con la diferencia de que no se añadió copolímero alguno. La mejora de la resistencia al impacto viene expresada por los resultados agrupados en la Tabla 1.

215

Ejemplo 3

2 kg de polvo de poli(tereftalato de etileno) v.s.r. dl/g = 1,43, medida en una solución al 1% en fenol/tetracloroetano 60/40 a 25g) con una distribución de tamaños de grano de 100-750 micras, se mezclaron con 50 g de un copolímero de injerto de polibutadieno/estireno (80% de estireno, 20% de butadieno) de peso molecular medio $M_w = 150.000$ se homogeneizaron en un extrusor (tiempo de permanencia en el cilindro, 1,5 minutos; 36 revoluciones de la hélice por minuto) y, a continuación, se granularon. El tratamiento ulterior y el ensayo fueron como se han descrito en el ejemplo 1. Ensayo de caída, Tabla 1.

220

225

Ejemplo 4

230

Se procede como se ha descrito en el ejemplo 3,

44-972



356248

pero se emplean 20 g del polímero de injerto allí descrito.

Ejemplo 5

Se procede como se ha descrito en el ejemplo 3, pero se emplean 80 g del polímero de injerto allí descrito.

235

Ejemplo 6

Se proceda como en el ejemplo 3, pero se emplean 50 g de un copolímero de 75% de butadieno y 25% de estireno con peso molecular medio M_w de 100.000.

44-972

356248



Poliéster	Copolímero añadido	Cantidad de copolímero añadido en peso %	Altura de caída F 20 +) cm
Poli(tereftalato de etileno)	del ejemplo 1	3	120
Poli(tereftalato de etileno) (ejemplo 1)	-	-	40
Poli(tereftalato de etileno)	del ejemplo 2	1,5	135
Poli(tereftalato de etileno) (ejemplo 2)	-	-	55
Poli(tereftalato de etileno)	del ejemplo 3	2,5	130
Poli(tereftalato de etileno)	del ejemplo 4	1	95
Poli(tereftalato de etileno)	del ejemplo 5	4	170
Poli(tereftalato de etileno)	del ejemplo 6	2,5	115

240

245

250

*) Altura a la cual la energía de impacto fué suficiente para provocar rotura en un 20% de las placas.

44972

- 13 -

28 JUL



356248

255 Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania (Republica Federal Alemana) con el núm F 53 033 IVc/39b y tiene prioridad de fecha 22 de julio de 1967 se acoge a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del artículo 42 del Convenio de la Unión de Paris.

REIVINDICACIONES

260 1).- Procedimiento de obtención de masas de moldeo de poliéster termoplásticas caracterizado porque a poliesteres saturados lineales de ácido dicarboxílicos aromáticos, y eventualmente pequeñas cantidades de ácidos dicarboxílicos alifáticos, con dioles cicloalifáticos o alifáticos saturados, 265 son incorporados copolímeros de estireno o sus derivados alcohólicos y dioles alifáticos conjugados, añadiéndose los copolímeros en cantidades de 0,1 a 30, preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, referidos en la mezcla total.

270 2).- "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE MASAS DE MOLDEO DE POLIESTER TERMOPLASTICAS"

Esta memoria consta de 13 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 17 de julio de 1.968

Pablo Agudo Obregon

P. P.
[Handwritten signature]