

357822

Fw 5489

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>B 29</u>
SUBCLASE <u>F</u>



EP. 1968

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) (Republica Federal Alemana) por:
"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE MASAS DE MOLDEO TERMOPLAS-
TICAS"

Memoria Descriptiva

Se sabe ya tratar masas de moldeo termoplásticas
de políesteres saturados lineales de ácidos dicarboxílicos
aromáticos para obtener cuerpos conformados.

Los cuerpos con forma fabricados a partir de poli
(tereftalato de etileno) no modificado tienen sólo una redu-

- 2 357822



1968

cida estabilidad de forma ya que, al calentarse a temperaturas más elevadas, se contraen, con lo que los cuerpos con forma modifican ésta de manera incontrolable.

Se han propuesto diversas medidas para modificar el poli(tereftalato de etileno) con el fin de que los cuerpos con forma obtenidos a partir de las masas de moldeo así modificadas tengan estabilidad dimensional. Así, por la Memoria descriptiva de la Patente alemana nº 1.182.820, se sabe mezclar poliésteres de dioles alifáticos saturados y ácidos dicarboxílicos aromáticos saturados, en especial poli(tereftalato de etileno), con propileno o con 4-metilpenteno-1 muy polímeros. Los cuerpos con forma fabricados a partir de estas masas de moldeo tienen, ciertamente, una estabilidad de forma mejorada en comparación con los cuerpos con forma hechos de poli(tereftalato de etileno) no modificado, pero, todavía, resultan insatisfactorios para muchos fines de empleo.

Se ha propuesto, además, en la solicitud de Patente holandesa nº 65-11.744, agregar al poli(tereftalato de etileno) sustancias inorgánicas sólidas, finamente divididas que aumentan la velocidad de cristalización de la masa de poliéster inyectada en el molde. Estas masas de moldeo pueden tratarse para obtener cuerpos con forma de estabilidad



357822

30 dimensional con resistencia al impacto suficiente para muchos
fines de empleo. Como sustancias inorgánicas sólidas se pro-
pusieron sustancias, como el carbonato cálcico, el talco,
el polvo de vidrio o metales. Estas sustancias, incompatibles
con la masa de poliéster, son eficaces solamente cuando es-
tán muy finamente divididas y poseen un tamaño de grano in-
35 ferior a 2 micras.

De acuerdo con el invento pueden fabricarse ahora
masas de moldeo termoplásticas a partir de una mezcla de
a) poliésteres saturados lineales de ácidos dicarboxílicos
aromáticos y, eventualmente, pequeñas cantidades de ácidos
40 dicarboxílicos alifáticos con dioles saturados alifáticos o
ciclo-alifáticos, y
b) copolímeros iónicos de alfa-olefinas y sales de ácidos
carboxílicos alfa,beta-insaturados, que contienen iones de
metales de mono- a tri-valentes, pudiendo también eventual-
45 mente ser componentes del copolímero ácidos carboxílicos
alfa,beta-insaturados y/o ésteres de ácidos carboxílicos al-
fa,beta-insaturados, ascendiendo la cantidad del copolímero
iónico a 0,01 - 25% en peso de la mezcla total.

Lo sorprendente aquí es que, por la adición de
50 copolímeros iónicos al poliéster, se obtienen masas de mol-
deo que, al ser trabajadas en el molde, cristalizan con gran
velocidad, obteniéndose cuerpos con forma de estabilidad



357822

dimensional muy buenas sin que resulten perjudicialmente influenciadas la dureza y la resistencia a la abrasión. Resultó sorprendente, además, que la resistencia al impacto de los poliésteres así modificados resulte mayor. Los cuerpos con forma son de forma estable incluso a temperaturas superiores a la de transición de segundo orden. Los copolímeros iónicos a añadir no necesitan ser llevados a un tamaño de grano muy pequeño antes de su adición a la masa de poliéster. Se pueden incorporar de manera sencilla a la masa de poliéster, como describiremos todavía.

Como poliéster lineal saturado de ácidos dicarboxílicos aromáticos se emplea ventajosamente a este respecto poli(tereftalato de etilenglicol). También pueden emplearse otros poliésteres, por ejemplo, poli(tereftalato de ciclohexano-1,4-dimetilol). Puede utilizarse asimismo poli(tereftalatos de etileno) modificados que, además de ácido tereftálico, contengan todavía otros ácidos dicarboxílicos aromáticos o también alifáticos como unidades fundamentales, por ejemplo, ácido isoftálico, ácido naftalindicarboxílico-2,6 o ácido adípico. Pueden emplearse además poli(tereftalato de etileno) modificados que, además de etilenglicol contengan todavía otros dioles alifáticos, por ejemplo neopentilglicol o butanodiol-1,4 en calidad de componente alcohol,

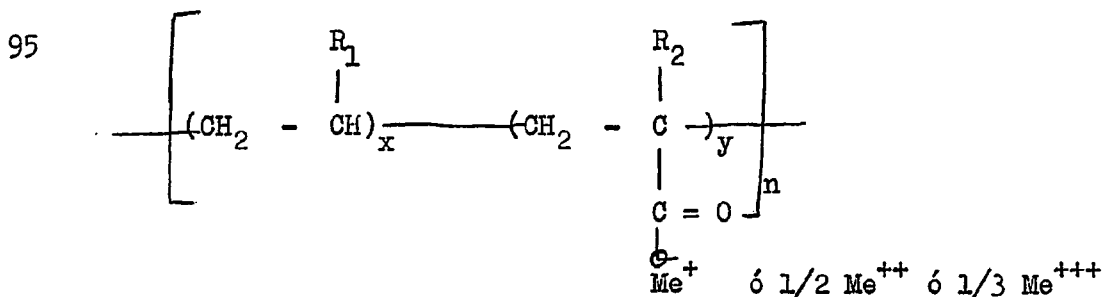


357822

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

80 Se puede partir también de poliésteres con viscosidad específica reducida más baja y provocar la deseada mayor viscosidad por condensación posterior durante el proceso de mezcla. Pero también es posible condensar posteriormente la masa termoplástica de moldeo según procedimientos conocidos, en fase sólida, hasta que se haya alcanzado la deseada viscosidad específica reducida.

85 Como copolímeros iónicos de alfa-olefinas con ácidos carboxílicos alfa, beta-insaturados que contienen iones metálicos de metales de mono- a tri-valentes, pueden utilizarse numerosos copolímeros. Los copolímeros iónicos pueden obtenerse según procedimientos conocidos, su preparación está descrita, por ejemplo, en la Memoria de la Patente canadiense nº 674.595. Como copolímeros iónicos pueden emplearse compuestos de la siguiente fórmula general





1968

357822

100 en la que

$R_1 = H, CH_3, a C_{12}H_{25}, C_6H_5$

$R_2 = H, CH_3, C_2H_5$

Me^+ = iones de metales monovalentes

Me^{++} = iones de metales divalentes

105 Me^{+++} = iones de metales trivalentes,

y x, y, n = números enteros

Pueden emplearse también copolímeros iónicos de alfa,olefinas con ácidos dicarboxílicos alfa,beta-insaturados, como por ejemplo, copolímeros de etileno con ácido maleico o copolímeros de etileno con ácido itacónico, que contengan iones de metales de mono- a tri-valentes. Además, en calidad de copolímeros iónicos, pueden utilizarse también copolímeros injertados. Tales copolímeros pueden obtenerse por ejemplo, si se injertan ésteres de ácidos carboxílicos alfa,beta-insaturados sobre poliolefinas, se saponifican y, a continuación, se hanen reaccionar, por ejemplo con un hidróxido de metal alcalino.

115 El componente olefínico de estos copolímeros debe ascender, al menos, a 50% en peso. Se prefieren copolímeros que contengan una proporción de olefina de 80 a 99% en peso.

120 Por lo demás, pueden emplearse también como copolímeros iónicos compuestos que contengan las unidades siguientes:



SEP. 1968

357822

150 Como iones metálicos pueden entrar en considera-
ción todos los mencionados en la citada patente canadiense
nº 674.595. Se prefieren iones de metal alcalino, en espe-
cial iones de sodio. Productos preferidos son copolímeros
iónicos de etileno y ácido metacrílico que contengan iones
de metal alcalino, preferiblemente de sodio.

155 Las masas de moldeo de acuerdo con el invento con-
tienen de 0,01 a 25, preferiblemente de 0,1 a 10% en peso
de los copolímeros iónicos.

160 La incorporación del copolímero iónico a la masa
de poliéster puede realizarse de diversos modos. Así, por
ejemplo, se pueden mezclar el copolímero iónico y el poliés-
ter por agitación intensa de las masas fundidas; también pue-
de mezclarse el granulado de poliéster o el polvo de poliés-
ter del modo más uniforme posible con el polvo del copolí-
mero iónico, fundirse en el extrusor, extruirse con enfria-
165 miento y granularse. El copolímero iónico puede tener cual-
quier tamaño de grano.

La masa de poliéster debe contener la menor can-
tidad posible de humedad, preferiblemente menos de 0,01%
en peso.

170 Para mantener pequeña la absorción de humedad, la
masa de moldeo de poliéster granulada puede proveerse de un



357822

recubrimiento de una materia hidrófoba inerte, como, por ejemplo, parafina o cera.

475 Para obtener cuerpos con forma cristalinos, o parcialmente cristalinos es conveniente mantener la temperatura de conformación suficientemente alta por encima del punto de transición de segundo orden.

480 Las mezclas de polímeros de acuerdo con el invento pueden trabajarse de manera termoplástica para obtener cuerpos con forma de estabilidad dimensional que se caracterizan por una elevada resistencia al impacto.

Ejemplo 1

485 3980 g de polvo de poli(tereftalato de etileno) (viscosidad específica reducida 1,43 dl/g, medida en una solución al 1% en fenol/tetracloretano 60:40 a 25°) con una granulometría de 100 a 750 micras, se homogeneizaron en un extrusor con 20 g de un copolímero iónico (índice de fusión menor de 0,1 g/10 minutos según ASTM-D-1238-57 T; tamaño de grano 300 a 500 micras) formado a partir de 90 partes en peso de etileno y 10 partes en peso de ácido metacrílico, 490 cuyos grupos carboxílico estaban neutralizados con iones sodio, y a continuación se granularon. A partir del granulado se inyectaron placas con buenas estabilidad dimensional con las medidas 60 x 60 x 1 mm a una temperatura de forma-



1968

357822

195 ción de 150°. Ya con un tiempo de permanencia en el molde
de 15 segundos se obtuvieron placas con una densidad de
1.370.

200 La resistencia al impacto de las placas se exa-
minó mediante un ensayo de caída. En él, las placas de en-
sayo se expusieron a una sollicitación por impacto de modo
que un cuerpo de caída deslizante sobre carriles con poca
fricción se dejó caer verticalmente desde alturas diversas
sobre las placas sujetas en un marco. La punta del marti-
nete constituía una media bola con un radio de 10 mm. Se
205 probaron 10 placas por cada altura de caída.

En un ensayo comparativo, el polvo de poli(teref-
talato de etileno) se mezcló, sin adición de copolímeros
iónicos, con 0,2% en peso de polvo de silicato de aluminio
(47% de SiO₂, 38% de Al₂O₃ ; 75% de menos de 2 micras de
210 tamaño de partícula), se homogeneizó en el extrusor y a con-
tinuación se granuló. El tratamiento y el ensayo se realiza-
ron con se han descrito antes. Los resultados del ensayo
de caída se han agrupado en la Tabla 1.

Ejemplo 2

215 3960 g de polvo de poli(tereftalato de etileno)
(viscosidad específica reducida 1,43 dl/g medida en una so-
lución al 1% en fenol/tetracloretano 60:40 a 25°) con una
distribución de tamaños de grano de 100 a 750 micras, se ho-



357822

220 mogeneizaron en un extrusor con 40 g de un copolímero ióni-
co (índice de fusión menor de 0,1 g/10 minutos según ASTM-
D-1238-57 T; tamaño de grano 300-500 micras) hecho a partir
de 90 partes en peso de etileno y 10 partes en peso de áci-
do metacrílico, cuyos grupos carboxilo estaban neutraliza-
dos con iones sodio, y a continuación se granularon. El
225 tratamiento ulterior y el ensayo se realizaron como se han
descrito en el ejemplo 1. Al inyectar la masa de moldeo
ya al cabo de un tiempo de permanencia en el molde de 15
segundos, se alcanzó una densidad de 1.366. El resultado
del ensayo de caída se reproduce en la Tabla 1.

230 Ejemplo 3

Polietileno de alta presión, inyectado con 6% de
ácido acrílico, se neutralizó con hidróxido sódico. 120 g
de este copolímero iónico) tamaño de grano unas 500 micras)
se mezclaron con 3880 g de polvo de poli(tereftalato de
235 étileno) (viscosidad específica reducida 1,36 dl/g medida
en una solución al 1% en fenol/tetracloretano 60:40 a 25°;
granulometría 200 a 700 micras), luego se homogeneizaron en
un extrusor y, a continuación, se granularon. El tratamiento
ulterior y la prueba se realizaron como se han descrito en
240 el ejemplo 1.

En un ensayo comparativo, el polvo de poli(teref-



357822

245 talato de etileno), sin adición de copolímero iónico, se mezcló con 0,2% en peso de polvo de silicato de aluminio (47% de SiO₂, 38% de Al₂O₃; 75% de menos de 2 micras de tamaño de partícula), se homogeneizó en el extrusor, y a continuación se granuló. El tratamiento y el ensayo se realizaron como se han descrito en el ejemplo 1. Los resultados del ensayo de caída se han agrupado en la Tabla 1.

T A B L A 1

	Poliéster	Copolímero iónico añadido	cantidad añadida en peso %	Altura de caída F 20 + en cm.
255	Poli(tereftalato de etileno)	Copolímero (conteniendo iones de sodio) de etileno y ácido metacrílico (Ejemplo 1)	0,5%	105
260	Poli(tereftalato de etileno) Ejemplo 1	-	-	60
	Poli(tereftalato de etileno)	Copolímero (conteniendo iones de sodio) de etileno y ácido metacrílico (Ejemplo 2)	1%	125
265	Poli(Tereftalato de etileno)	Polímero injertado (Conteniendo iones de sodio de etileno y ácido acrílico) (Ejemplo 3)	3%	110
270	Poli(tereftalato de etileno) Ejemplo 3	-	-	55



357822

+ Altura a la cual la energía del impacto fué suficiente para llevar el 20% de las placas a la rotura.

275 Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania el día 5 de septiembre de 1967 con el número P 16 94 190.5, se acoge a los beneficios del artículo 51 del Vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES
=====

280
285
290 1). Procedimiento de obtención de masas de moldeo termo plásticas, caracterizado porque a una cantidad convencional de poliésteres saturados lineales de ácidos dicarboxílicos aromáticos y eventualmente pequeñas cantidades de ácidos dicarboxílicos alifáticos con dioles alifáticos saturados, se incorporan copolímeros iónicos de alfa-olefinas y sales de ácidos carboxílicos alfa,beta-insaturados que contienen iones de metales de mono- o tri-valentes, y se tratan por medios conocidos hasta obtener una mezcla homogénea.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque eventualmente pueden formar parte del copolímero ácidos carboxílicos, alfa,beta-insaturados y/o ésteres de ácidos carboxílicos, alfa,beta-insaturados.

295 3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque la cantidad del copolímero iónico que interviene en la mezcla estará comprendido del 0,01 al 25%



357822

del peso total.

4). "PROCEDIMIENTO DE OBTENCIONES DE MASAS DE MOLDEO TER
300 MOPLASTICAS".

Esta Memoria consta de 14 hojas foliadas y me
canografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 4 de septiembre de 1.968

A handwritten signature in dark ink, consisting of a large, stylized initial 'R' followed by a horizontal line extending to the right.