

358747

C08 G 00/00



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 FABRICACION DE MASAS DE MOLDEO TERMOPLASTICAS DE POLIESTERES"

Memoria descriptiva

Se sabe tratar masas de moldeo termoplásticas hechas de poliesteres lineales saturados de ácidos dicarboxílicos aromáticos y dioles alifáticos o cicloalifáticos para obtener cuerpos con forma.

5

Se sabe además que, por la adición de agentes de nucleación, puede mejorarse la estabilidad de forma de las masas de poliéster. Los cuerpos con forma resultantes, sin embargo, se caracterizan por una resistencia sólo moderada contra el impacto.



10 Se ha descubierto ahora que copoliésteres de bloques
que consisten en:
a) poliésteres lineales saturados de ácidos dicarboxíli-
cos aromáticos y dioles alifáticos o cicloalifáticos,
y,
15 b) 2 a 20% en peso de poliestireno-butadienodíoles, referi-
da esta cantidad a la cantidad total,
y que con una resistencia al impacto de F_{20} 70 ca, tienen
una viscosidad específica reducida de 0,9 a 1,5 dl/g (medi-
da en una solución al 1% en fenol/tetraclorotano, 60:40, a
20 25%) poseen propiedades notables.

 Esta modificación puede llevarse a cabo de modo que
se haga reaccionar los poliésteres con los dioles políme-
ros y sometiendo los productos de reacción, eventualmen-
te, a una condensación ulterior en masa fundida o en es-
25 tado sólido. Pero también se puede añadir el poliestireno-
butadienodiol ya en la transesterificación de tereftalato
de dimetilo con dioles alifáticos o cicloalifáticos.

 Adecuadamente, la condensación ulterior se lleva a
cabo en presencia de un gas inerte, por ejemplo nitrógeno.
30 Por la incorporación de los poliestireno-butadienodíoles
en el poliéster se obtienen policóndensados de bloques con
unidades de poliestireno-butadieno que, con respecto al
poliéster puro, se caracterizan por una resistencia al
impacto sustancialmente mejorada, sin que por ello su-
35 fran otras propiedades valiosas, como la dureza y la re-



sistencia a la abrasión.

El poliestireno-butadienodiol empleado para la modificación posee una viscosidad de 112 a 450 poises, medida a 30%. El índice de hidroxilo asciende a entre 18 y 90 mg
40 KOH/g.

Preferiblemente, se emplea poli(tereftalato de etilenglicol) como poliéster saturado lineal de ácidos dicarboxílicos aromáticos y dioles alifáticos. Pero también pueden utilizarse otros poliésteres, por ejemplo poli (tereftalato de 1,4-dimetilolciclohexano). También, además del ácido tereftálico, pueden usarse pequeñas cantidades de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos, como ácido naftalindicarboxílico-1,4 o también ácidos dicarboxílicos alifáticos, como por ejemplo, ácido adipico. Igualmente, los componentes diólicos pueden modificarse dentro de ciertos límites por adición de cantidades pequeñas de un diol alifático, por ejemplo butanodiol-1,4, neopentilglicol o un diol cicloalifático, por ejemplo, 1,4-dimetilolciclohexano.
45
50

Los poliésteres deben tener una viscosidad específica reducida (medida en una solución al 1% en fenol/tetraclorretano, 60:40, a 25g) entre 0,6 y 2,0 dl/g, preferiblemente entre 0,9 a 1,0 y 1,4 a 1,6 dl/g.
55

Se pueden partir también de poliésteres con viscosidad específica reducida menor y provocar la mayor viscosidad deseada por condensación posterior durante el proceso de
60



mezcla y transesterificación.

La incorporación de unidades de poliestireno-butadieno
diol en poliésteres por transesterificación con formación
de estructuras de bloques se realiza ventajosamente en el
estado fundido.

65 Para ello, la masa fundida de poliéster se combina con
el poliestireno-butadienodiol y se entremezclan bien con
exclusión del aire y de la humedad. La transesterificación
se interrumpe después de alcanzado el aumento de viscosi-
70 dad deseada y el producto de la policondensación se trans-
forma en granulado por los métodos usuales.

Otra posibilidad para la formación de los policondensa-
dos de bloques consiste en granular la mezcla homogénea
del poliéster con el poliestireno-butadienodiol en el ex-
75 trusor y someter el granulado a una condensación posterior
en fase sólida a temperatura incrementada y bajo vacío.
La velocidad de la condensación de la materia sólida
aumenta con la temperatura. La temperatura debe elegirse
de modo que, durante la transesterificación, no tenga lu-
80 gar una aglomeración de los gránulos presentes por inte-
rización.

Para aumentar la resistencia al impacto de los poliés-
teres se les añade a éstos de 2 a 20, preferiblemente de
5 a 15% en peso, de poliestireno-butadienodiol.

85 Para aumentar la velocidad de cristalización y el gra-
do de cristalización, la condensación de poliésteres con



poliestireno-butadienodiol puede realizarse en estado fundido o en fase sólida en presencia de agentes de nucleación. El agente de nucleación puede incorporarse también posteriormente sobre el condensado de bloques de elevada molecularidad, haciendo rodar el granulado de poliéster con el agente de nucleación durante algún tiempo bajo nitrógeno o en vacío a la temperatura ambiente.

Como agentes de nucleación pueden emplearse materias inorgánicas finamente divididas, eventualmente también en combinación con compuestos orgánicos. Las masas de poliéster que contienen, por ejemplo, talco, silicatos de aluminio o un pigmento orgánico, disponen de una elevada velocidad de cristalización, de modo que, al hacer cuerpos con forma en especial según el procedimiento de inyección se obtienen cuerpos con forma con una elevada proporción de componente cristalino que apenas se modifican incluso por encima de la temperatura vítrea del poliéster. Con ello queda garantizado que los cuerpos con forma así fabricados a partir del poliéster de elevada molecularidad son muy estables en su forma y no se contraen.

Se recomienda mantener por debajo de 0,01% en peso el contenido en agua de los productos de condensación granulados con estructura de bloques de acuerdo con el invento. Se puede proveer el granulado de poliéster con un recubrimiento de una materia hidrófoba inerte, por ejemplo parafina



o cera.

115 Esto puede realizarse, por ejemplo, por aplicación de 0,4% en peso de una cera de punto de goteo de 56g por rodadura a 90g bajo nitrógeno durante 5 horas.

120 El tratamiento de las masas de poliéster de acuerdo con el invento para obtener cuerpos con forma, como ruedas dentadas, apoyos para ejes, etc. tiene lugar a temperaturas del molde por encima de su temperatura vitrea. Con ello se producen cuerpos con forma que, además de una buena estabilidad de forma, poseen también mayor resistencia al impacto, combinadas con una gran resistencia a la flexión. La fabricación de masas de poliéster reforzadas por combinación de los poliésteres de bloques de acuerdo con el invento con materias de carga en si conocidas y la fabricación de mezclas por incorporación a otros poliésteres es 125 asimismo posible y conduce a productos de propiedades mejoradas.

Ejemplo

130 190 partes de poli-(tereftalato de etileno) finamente dividido con una viscosidad específica reducida de 0,365 dl/g (medida en una solución al 1% en fenol/tetraclorotano, 60:40, a 25g) y 10 partes de poliestireno-butadienodiol (viscosidad en estado fundido 225 poises, medida a 30g) 135 se fundieron homogeneamente a 270g en el vacío de 0,8 mm, con agitación. Después de 1,5 horas, la masa fundida se enfrió, el policondensado se desmenuzó y se determinó la



viscosidad específica reducida. Ascendió a 0,768 dl/g
(medida en una solución al 1% en fenol/tetracloretano,
140 60:40, a 25º). A continuación, el producto fué sometido
durante 13 horas a 240º en vacío en una parato rotativo
a la condensación en estado sólido y se obtuvo entonces
un poli-condensado con una viscosidad específica reduci-
da de 1,18 dl/g (medida en una solución al 1% en fenol/
145 tetracloretano, 60:40, a 25º). Se hizo rodar con 0,2% en
peso de China Clay Dinkie A para la nucleación, bajo at-
mosfera de nitrógeno, durante 2 horas a temperatura am-
biente. A continuación, se inyectaron con este poliéster
a 270º placas del tamaño 60 X 60 X 2 mm. La temperatura
150 de moldeo ascendió a 150º y el tiempo de inyección a 15
segundos.

La resistencia al impacto de estas placas fué deter-
minada por un ensayo de caída, en el cual las placas inyec-
tadas fueron expuestas a una sollicitación por impacto de
155 modo que un cuerpo de caída que se deslizaba sobre carriles
con poca fricción fué dejada caer perpendicularmente desde
alturas diversas sobre la placa sujeta en un marco. La pun-
ta del martillo constituía una media bola con una radio $r =$
10 mm y el peso del martillo ascendió a 500 g. Como medida
160 de la resistencia al impacto se utilizó la altura de caída
 F_{20} que es la altura a la cual la energía del impacto fué
suficiente para romper el 20% de las placas examinadas. Por
cada altura se probaron en cada caso 10 placas. La altura



165 de caída en el policondensado inyectado ascendió a F_{20}
= 80 cm. Para comparación, se utilizó la resistencia al
impacto de un poliéster de ácido tereftálico y etilengli-
col con una viscosidad específica reducida de 1,40 dl/g,
medida en una solución al 1% en fenol/tetraclorotano, 60:
40, a 25°. Ascendió a F_{20} 50 cm.

170 Esta solicitud que corresponde a la depositada
en Alemania el día 7 de Octubre de 1967 con el número
P 16 94 197.2 se acoge a los beneficios del artículo 51
del Vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del ar-
tículo 4º del Convenio de la Unión.

175

REIVINDICACIONES
=====

1) .- Procedimiento para la fabricación de copo-
liésteres por bloques, caracterizado por hacerse reaccionar
entre sí

180 a) poliésteres lineales saturados de ácidos dicarboxíli-
cos aromáticos y dioles alifáticos y respectivamente
cicloalifáticos con

b) un 2 - 20% en peso de dioles de poliestireno y buta-
dieno, referido a la cantidad total,

185 y someterse los productos de la reacción a una condensación
ulterior, en estado de fusión o en estado sólido, hasta al-
canzar una viscosidad específica reducida comprendida entre

31 DIO



0,9 y 1,5 dl/g (medida en una solución al 1% de fenol/
tetracloroetano 60:40 a 25º C.)

190 2).- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MASAS DE
ROLLO TERMOPLASTICAS DE POLIESTERES"

Esta memoria consta de 9 hojas foliadas y mecano-
graficadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 3 de Octubre de 1968