

350242



COMISION TECNICA	
FABRIL NACIONAL I. P. G.	
CLASE	C 08
SUBCLASE	G

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 TERMOPLASTICAS PARA MOLDEO"

-----  
Memoria descriptiva

Es conocida la elaboración en cuerpos moldeados de masas termoplásticas de poliésteres lineales saturados de ácidos dicarboxílicos aromáticos.

5 La elaboración de masas de poli(tereftalato de etilenglicol) mediante moldeo por inyección reviste importancia técnica. Para ella, se emplean poli(tereftalatos de etilenglicol) de elevado peso molecular modificados de manera adecuada. Así, por ejemplo, se emplean poli(tereftalatos de etilenglicol) que contienen materias inorgánicas sólidas y fina



10 mente distribuidas. También se han descrito masas para moldeado a base de poli(tereftalato de etilenglicol) que han sido modificadas con polímeros, como por ejemplo polietileno o polipropileno. También estas masas pueden ser elaboradas en cuerpos moldeados de dimensiones estables. Las masas de  
15 poliéster utilizadas para el moldeo por inyección contienen poli(tereftalato de etilenglicol) de peso molecular particularmente elevado; las viscosidades específicas reducidas se encuentran en el campo comprendido entre aproximadamente 1,2 y 1,5 dl/g (medida en una solución al 1% en fenol-tetra  
20 cloroetano 60;40 a 25° C.).

La obtención de poli(tereftalatos de etilenglicol) de las elevadas viscosidades específicas reducidas, requeridas para las masas de poliéster para moldeo por inyección, se verifica preferiblemente mediante una condensación ulterior  
25 en fase sólida tal como la descrita en la Memoria de la Patente alemana 930.231. Los poli(tereftalatos de etilenglicol) son calentados en forma de granulados o de polvo en fase sólida a temperaturas superiores a 200° C., en vacío o en una corriente de gas inerte, manteniéndose convenientemente en  
30 movimiento el granulado.

Para la obtención de masas para moldeo de poliéster se modifica convenientemente un granulado de poliéster obtenido por el conocido procedimiento de fusión y condensación con una materia que favorece la estabilidad dimensional de



35 los cuerpos moldeados y luego se condensa ulteriormente en fase sólida hasta que el material ha alcanzado la viscosidad específica reducida deseada, comprendida entre 1,2 y 1,5 dl/g. Pero también se puede llevar el granulado de poliéster, obtenido por el procedimiento de fusión y condensación, por condensación ulterior en fase sólida, a una viscosidad específica reducida suficientemente más elevada que la viscosidad reducida requerida de la masa a moldear, tratando el granulado con un agente de nucleación u otro agente que favorezca la estabilidad dimensional de los cuerpos

40 moldeados, homogeneizándolo en una máquina de extrusión, sometándolo a extrusión con enfriamiento y granulándolo nuevamente. Gracias a la desintegración de la masa de poliéster que se verifica en la extrusión, puede reducirse al valor deseado la viscosidad específica reducida.

50 Como es sabido, los poli(tereftalatos de etilenglicol) de viscosidades específicas reducidas inferiores a 1,0 dl/g producen en la elaboración cuerpos moldeados de una resistencia mínima al choque. Los poli(tereftalatos de etilenglicol) de viscosidades específicas reducidas considerablemente superiores a 1,5 dl/g proporcionan, en la elaboración cuerpos

55 moldeados que muestran una gran deformación. Hasta aquí, estos poli(tereftalatos de etilenglicol) no pudieron ser utilizados para la obtención de masas de poliéster para moldeo por inyección.



60           Ahora bien, se ha comprobado que pueden obtenerse ven  
tajosamente masas termoplásticas de poli(tereftalato de eti  
lenglicol) destinadas a ser moldeadas y teniendo una visco-  
sidad específica media reducida (medida en soluciones al 1%  
en fenol/tetracloroetano 60:40 a 25<sup>o</sup> C.) comprendida entre  
65           0,5 y 2,0 si se mezclan dos o mas poli-(tereftalatos de eti  
lenglicol) que difieren en 0,02 hasta 1,0 unidades en su vis-  
cosidad específica reducida.

          Las masas de poliéster destinadas a ser mezcladas y mol-  
deadas tienen que tener una viscosidad específica reducida  
70           comprendida entre 0,5 y 2,0, y preferiblemente entre 1,0 y  
1,5 y pueden diferir en su viscosidad específica reducida en  
0,02 hasta 1,0 y preferiblemente en 0,05 hasta 0,35 unidades.  
Las cantidades de los poliésteres iniciales son elegidas de  
modo que la viscosidad específica reducida media de la mez-  
75           cla resulta de acuerdo con las reglas del cálculo de mezcla.  
Para la obtención de cuerpos moldeados por el procedimiento  
de moldeo por inyección, la viscosidad específica reducida  
media de la mezcla de poliésteres tiene que encontrarse pre-  
feriblemente entre 1,0 y 1,5 dl/g.

80           La adecuación de mezclas de poli(tereftalatos de etilen-  
glicol) para el moldeo por inyección ha sido sorprendente por  
que, en la elaboración de poli(tereftalato de etilenglicol)  
en fibras o hilos, las mezclas de poli(tereftalatos de eti-  
lenglicol) que difieren en más de 0,02 unidades en su visco-  
85           sidad específica reducida, presentan dificultades. En la ela-



boración con moldeo por inyección, por el contrario, pueden elaborarse bien mezclas de poli(tereftalatos de etilenglicol) que se distinguen por diferencias mucho mayores en sus viscosidades específicas reducidas, produciendo cuerpos moldeados libres de deformación y provistos de buenas propiedades mecánicas. Ha sido sorprendente el que no revelaran deformación alguna tampoco placas de mayores dimensiones, obtenidas partiendo de una mezcla de poli(tereftalatos de etilenglicol) de viscosidades específicas reducidas considerablemente distintas, y por tanto de un material de ancha distribución de peso molecular. Esto era sorprendente por cuanto es sabido que las masas de moldeo por inyección de amplia distribución de peso molecular, por ejemplo el polietileno de una amplia distribución de peso molecular, proporcionan en la elaboración cuerpos moldeados que revelan una gran deformación.

El procedimiento según la invención se refiere preferiblemente a poli(tereftalatos de etilenglicol), aun cuando se pueden emplear también poli(tereftalatos de etilenglicol) modificados que, además de ácido tereftálico, contienen como unidades fundamentales otros ácidos dicarboxílicos aromáticos o también alifáticos, por ejemplo ácido isoftálico, ácido naftalindicarboxílico-2,6 o ácido adipico. Además, pueden emplearse poli(tereftalatos de etilenglicol) modificados que, además de glicol de etileno, contienen otros dioles alifáticos o cicloalifáticos, como por ejemplo neopentilglicol, bu-



tandiol-1,4 o 1,4-dimetilolciclohexano como componente alcohólico.

115 Las masas de poliéster destinadas a ser moldeadas contienen convenientemente materias inorgánicas o polímeros como polietileno o polipropileno, en estado de fina distribución. Mediante la adición de tales materias inorgánicas u orgánicas, se consigue que el policondensado, con una suficiente temperatura de moldeo, alcance ya en la operación de moldeo un buen grado de cristalización y se impide, o se mantiene muy baja, toda contracción de los artículos moldeados al ser calentados a elevadas temperaturas. Como materias inorgánicas finamente distribuidas pueden emplearse por ejemplo carbonato de calcio, silicato de aluminio, talco u hollín.

120 El tamaño de las partículas tiene que ser inferior a  $2\mu$ . La adición y mezcla de las materias inorgánicas o polímeros finamente distribuidos puede verificarse de manera conocida, en distintos puntos del proceso de obtención de las masas de poliéster destinadas a ser moldeadas.

130 Para la mezcla de los granulados o polvos de poliéster, pueden emplearse adecuados aparatos de mezcla, por ejemplo un secador de cabeceo. Como las masas de poliéster tienen que contener la menor humedad posible, preferiblemente inferior a 0,01% en peso, es conveniente excluir toda humedad durante la mezcla, por ejemplo mediante un recubrimiento con nitrógeno seco. Para evitar la absorción de humedad, las masas de poliéster granuladas pueden ser provistas de una materia

135



140 hidrófoba, como por ejemplo parafina o cera. El molde de  
moldeo por inyección es mantenido ventajosamente a una tem-  
peratura suficientemente más alta que la temperatura de fra-  
guado del poliéster.

Ejemplo comparativo 1

145 Se calandró con exclusión de humedad, con 0,2% en peso  
de silicato de aluminio en polvo (47% de SiO<sub>2</sub>, 38% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
75% de partículas de menos de 2 $\mu$ ), poli(tereftalato de eti-  
lenglicol) seco (viscosidad específica reducida 0,86 dl/g,  
medida en una solución al 1% en fenol/tetracloroetano 60:40  
a 25 $\pm$  C.). Se fundió la masa de poliéster en la máquina de ex-  
150 trusión, se homogeneizó, se sometió a extrusión con enfria-  
miento y se granuló. Se secó el granulado en un secador de  
cabeceo durante 2 horas a 100 $\pm$  C. y a una presión de 0,4 mm  
Hg, luego 8 horas a 240 $\pm$  C y se condensó ulteriormente a una  
presión de 0,4 mm Hg en fase sólida. La viscosidad específi-  
ca reducida del granulado era de 1,40 dl/g. Se calandró el  
155 granulado con exclusión de humedad, durante 3 horas, con un  
0,5% en peso de parafina (punto de goteo 56 $\pm$  C.) a 90 $\pm$  C.  
Con el granulado se hicieron placas de dimensiones estables  
de 60 x 60 x 2 mm a una temperatura de moldeo de 150 $\pm$  C. y  
con un tiempo de permanencia en el molde cerrado de 20 segun-  
160 dos. La densidad de las placas era de 1,377.

La resistencia al choque de las placas fué comprobada  
mediante un ensayo de caída. Para ello, las placas de ensayo



165 fueron sometidas a un esfuerzo de choque dejando caer verticalmente sobre las placas montadas en un bastidor, desde distintas alturas, un cuerpo de caída. La punta del martillo de caída estaba constituida por una media esfera de un radio de 10 mm. El peso del martillo de caída era de 1 kg. Con cada altura, se sometieron a ensayo 10 placas.

#### Ejemplo 2

170 Por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se obtuvo una masa de poliéster de la viscosidad específica reducida 1,32 dl/g (medida en una solución al 1% en fenol/tetracloroetano 60:40 a 25° C.) y una segunda masa de poliéster de una viscosidad específica reducida de 1,48 dl/g.

175 De ambas masas de poliéster se mezclaron uniformemente cantidades iguales en un secador de cabeceo. Una placa inyectada de esta masa de poliéster, de 400 x 300 x 2 mm, no reveló deformación alguna. Además, se inyectaron placas de 60 x 60 x 2 mm del granulado, como se describe en el Ejemplo 1. Dichas placas tenían una densidad de 1,378. Se sometió a 180 ensayo la resistencia a los choques de las placas de la manera descrita en el Ejemplo 1. El resultado del ensayo de caída está indicado en el Tabla 1.

#### Ejemplo 2

185 Por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se obtuvo una masa de poliéster de una viscosidad específica reducida de 1,29 dl/g (medida en una solución al 1% en fenol/



tetracloroetano 60:40 a 25<sup>o</sup> C.) y una segunda masa de poliéster de una viscosidad específica reducida de 1,43 dl/g. Se mezclaron uniformemente en un secador de cabeceo 29 kgs. de la primera masa de poliéster y 91 kgs. de la segunda masa de poliéster. Con este material, se inyectó una placa de 400 x 300 x 2 mm. La placa no mostraba deformación alguna. Además, con el granulado descrito en el Ejemplo 1, se inyectaron placas de 60 x 60 x 2. La densidad de las placas fué determinada en 1,377. La comprobación de la resistencia a los choques de las placas se verificó como en el Ejemplo 1. El resultado del ensayo de caída está indicado en la Tabla 1.

Ejemplo 4

Se calandra granulado de poli(tereftalato de etilenglicol) de una viscosidad específica reducida de 1,54 dl/g (medida en una solución al 1% en fenol/tetracloroetano 60:40 a 25<sup>o</sup> C.), con exclusión de humedad, con un 0,2% en peso de silicato de aluminio en polvo (47% SiO<sub>2</sub>, 38% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 15% de un tamaño de partículas inferior a 2 $\mu$ ). Luego se fundió una parte del granulado así tratado en una máquina de extrusión, se homogeneizó, se sometió a extrusión con enfriamiento y se granulo. Se seco durante 2 horas a 100<sup>o</sup> C. y a una presión de 0,3 mm Hg y luego durante 5 horas a 180<sup>o</sup> C. y a una presión de 0,3 mm Hg. A continuación, se atemperó el granulado bajo nitrógeno seco a presión normal, durante 3 horas y a



240º C. El granulado de poliéster tenía una viscosidad específica reducida de 1,37 dl/g. Se mezclaron uniformemente en un secador de cabeceo 21,2 kgs. del poliéster inicial  
215 tratado con polvo de silicato de aluminio (viscosidad específica reducida 1,54 dl/g) con 98,8 kgs. del poliéster vuelto a granular y se calandraron bajo nitrógeno con 360 g de parafina (punto de goteo 56º C.) a 90º y durante 2 horas.

Una placa de 400 x 300 x 2 mm., producida por inyección  
220 de la mezcla de poliéster estaba libre de deformación. Con el granulado se inyectaron además, como se describe en el Ejemplo 1, placas de 60 x 60 x 2 mm. La densidad de las placas era de 1,378. La resistencia a los choques de las placas fué sometida a ensayo de la manera descrita en el Ejemplo 1. El resultado del ensayo de caída está indicado en la  
225 Tabla 1.

#### Ejemplo 5

De la manera descrita en el Ejemplo 1, se produjo una masa de poliéster de una viscosidad específica reducida de  
230 0,86 dl/g (medida en una solución al 1% en fenol/tetracloroetano 60:40 a 25º C.), así como una segunda masa de poliéster de una viscosidad específica reducida de 1,57 dl/g. se mezclaron homogéneamente en un secador de cabeceo 12,0 kgs. de la primera masa de poliéster y 38,0 kgs. de la segunda masa  
235 de poliéster. Con el granulado se inyectó una placa de 60 x 60 x 2 mm. La densidad de las placas fue determinada en 1,378.



El examen de la resistencia a los choques se verificó según el Ejemplo 1. El resultado del ensayo de caída está indicado en la Tabla 1.

240 En los Ejemplos comparativos 6 y 7, se muestra que los poliésteres iniciales empleados en el Ejemplo 5 para la obtención de la mezcla no producen elaborados separadamente, sino cuerpos moldeados de valor mínimo, de utilidad.

Ejemplo 6 (Ejemplo comparativo)

245 Con poli(tereftalato de etilenglicol) de una viscosidad específica reducida de 0,86 dl/g (medida en una solución al 1% en fenol/tetracloroetano 60:40 a 25<sup>o</sup> C.), que contenía un 0,2% en peso de silicato de aluminio en polvo (47% SiO<sub>2</sub>, 38% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 75% de un tamaño de partículas inferior a 2 $\mu$ ),  
250 se inyectaron placas de 60 x 60 x 2 mm. Las placas tenían una densidad de 1,379. El examen de la resistencia a los choques se verificó como en el Ejemplo 1. Como muestra el resultado del ensayo de caída indicado en la Tabla 1, la resistencia a los choques de las placas no era satisfactoria. Una  
255 placa inyectada de masa de poliéster, de 400 x 300 x 2 mm, no reveló deformación alguna.

Ejemplo 7 (ejemplo comparativo)

Con poli(tereftalato de etilenglicol) de una viscosidad específica reducida de 1,57 dl/g (medida en una solución al 1% en fenol/tetracloroetano 60:40 a 25<sup>o</sup> C.), que contenía un  
260 0,2% en peso de silicato de aluminio en polvo (47% de SiO<sub>2</sub>,




265 38% de  $Al_2O_3$ ; 75% de un tamaño de partículas inferior a  $2\mu$ ), se inyectaron placas de 60 x 60 x 2 mm. Las placas, inyectadas con un tiempo de permanencia en el molde cerrado de 20 segundos, tenían una densidad de 1,365 y estaban muy deformadas. Como puede verse por la Tabla 1, las placas tienen una elevada resistencia a los choques, pero, por su gran deformación, no tienen sino un valor mínimo, de utilidad.

T A B L A 1

270	Poli(tereftalato de etilenglicol)	Densidad a 20 de las placas Temperatura del molde 150°, Tiempo de permanencia en el molde 20"	Altura de caída (20*) en cms.
	Según el Ejemplo comparativo 1 (VER**1,40)	1,377	225
275	Mezcla según el Ejemplo 2 (cantidades iguales de Poliésteres con VER 1,32 y VER 1,48)	1,378	230
	Mezcla según el Ejemplo 3 (29 kgs. de poliéster con VER 1,29 mezclados con 91 kgs. de poliéster con VER 1,43)	1,377	215
280	Mezcla según el Ejemplo 4 (21,2 kgs. de poliéster con VER 1,54, mezclados con 98,8 kgs. de poliéster con VER 1,37)	1,378	225
285	Mezcla según el Ejemplo 5 (12 kgs. de poliéster con VER 0,86, mezclados con 38 kgs. de poliéster con VER 1,57)	1,378	225
	Según el Ejemplo comparativo 6 (VER 0,86)	1,379	50
	Según el Ejemplo comparativo 7 (VER 1,57)	1,365 (placas deformadas)	250

\*) Altura a la cual la energía del choque bastó para romper el 20% de las placas.

290\*\*) Viscosidad específica reducida (medida en una solución al 1% en fenol/tetracloroetano 60:40 a 25° C. 





Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 9 de Noviembre de 1967 bajo el número P 16 94 218.0 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

295

REIVINDICACIONES

1).- Procedimiento de obtención de una masa termoplástica destinada a ser moldeada y constituida por poli(tereftalato de etilenglicol) de una viscosidad específica reducida media (medida en soluciones al 1% en fenol/tetracloroetano 60:40 a 25º C.) comprendida entre 1,0 y 1,5 caracterizado por mezclarse dos o más poli(tereftalatos de etilenglicol) de viscosidades específicas reducidas comprendidas entre 0,5 y 2,0, que se distinguen en 0,02 hasta 1,0 unidades en su viscosidad específica reducida.

300

305

2).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por mezclarse dos o más poli(tereftalato de etilenglicol) de viscosidades específicas reducidas comprendidas entre 1,0 y 1,5, que se distinguen en 0,05 hasta 0,35 unidades en su viscosidad específica reducida.

310

3).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que los poli(tereftalatos de etilenglicol) contienen un 0,005 hasta 0,5% en peso de materias sólidas sin disolver en los poli(tereftalatos de etilenglicol), de un tamaño de partículas de a lo sumo 2µ.

315



4).- Cuerpos moldeados obtenidos con las masas para moldeo reivindicadas en las reivindicaciones 1) y/o 2).

5).- "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE MASAS TERMOPLASTICAS PARA MOLDEO"

320

Esta memoria consta de 15 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 7 de Noviembre de 1.968