

362120

PATENTE DE INVENCION

SC 3250.



Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS POLIMERAS MOLDEABLES".-

SECCION TECNICA
ASOCIACION I.P.C.
CLASE <u>B-29</u>
SUBCLASE <u>C</u>

Solicitante SOCIETE RHODIACETA, entidad francesa, residente en 21,
rue Jean-Goujon, Paris 8e, Francia.

5. Cuando se utilizan, para moldeo, polímeros que pueden existir bajo formas amorfa, cristalina e intermedia, tales como los poliésteres por ejemplo, se tiene interés a menudo, en que en el objeto moldeado los polímeros posean un grado de cristalinidad elevado.



- 4

En efecto, las propiedades mecánicas de un producto cristalizado son generalmente superiores a las del mismo producto en estado amorfo. Además, el desmoldeo de una pieza cristalizada se efectúa, de forma general, más fácilmente que el de una pieza amorfa.

5.

Por otra parte, difícilmente se puede utilizar un objeto conformado a partir de tales polímeros en estado amorfo, porque bajo la acción de diferentes esfuerzos (mecánicos, químicos o térmicos) puede tener lugar una cristalización. Esto se produce frecuentemente de manera heterogénea y entraña variaciones locales de las propiedades que son el origen de tensiones internas perjudiciales para las cualidades del objeto.

10.

Teniendo en cuenta estos fenómenos el politereftalato de etileno, aunque es muy fácil de conformar en hilos o filmes, solo difícilmente se presta al moldeo. Para esta última aplicación se deben observar un cierto número de condiciones, y es necesario:

15.

- provocar una nucleación que permita disminuir el tiempo de inducción de la cristalización y que evite además la formación de cristalitas gruesas que son las responsables de la fragilidad ulterior de las piezas moldeadas.

20.

- operar en un molde ^{bastante} fuertemente calentado, estando situado el punto de transición de segundo orden, próximo a 80°C aproximadamente y no siendo notable la velocidad de cristalización mas que hacia 140°C.

25.

- plastificar el polímero con objeto de acelerar la cristalización a fin de obtener cadencias de moldeo aceptables.

30.

A pesar de estas precauciones es difícil moldear correctamente piezas complicadas y los tiempos de residen-



cia en el molde son elevados, superiores a un minuto.

Estos inconvenientes pueden evitarse utilizando poliésteres derivados de ácido tereftálico y dioles que contengan más de dos átomos de carbono. En efecto, para estos polímeros los puntos de transición de segundo orden son bajos y sobre todo las velocidades de cristalización son elevadas para temperaturas moderadas.

5.

Entre estos polímeros, los politereftalatos de trimetileno, tetrametileno y hexametileno son particularmente interesantes en razón de la accesibilidad de las materias primas.

10.

Sin embargo, estos polímeros que conducen a piezas moldeadas cuya resistencia al choque no es suficiente para numerosas aplicaciones.

15.

La presente invención se refiere a masas para moldeo que pueden conformarse fácilmente al estado fundido y que conducen a objetos moldeados que presentan buenas propiedades mecánicas.

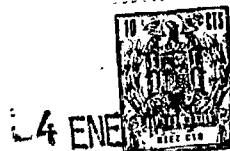
20.

Estas masas comprenden esencialmente un poliéster aromático que tenga una viscosidad específica, medida a 25°C sobre una solución al 1% en peso en ortoclorofenol, superior a 0,5, siendo este poliéster a base de ácido tereftálico, un diol cuyo número de átomos de carbono esté comprendido entre 3 y 10 inclusive, y de 0,05 a 3 moles %, con relación al constituyente ácido, de por lo menos, un compuesto que comprenda por lo menos 3 grupos capaces de formar encadenamientos éster.

25.

La invención se refiere igualmente a los objetos moldeados obtenidos por la utilización, en estado fundido, de las masas anteriormente citadas. Estos objetos

30.



poseen una resistencia al choque y una rigidez elevadas.

5. Por poliéster a base de ácido tereftálico, se entiende en el sentido de la presente invención un poliéster cuyo 75% de unidades recurrentes, por lo menos, comprendan un encadenamiento tereftalato. Eventualmente, los encadenamientos restantes están derivados del ácido isoftálico, del p,p'-dicarboxidifenil metano, o de otro diádo aromático.

10. Los dioles de los cuales se derivan los poliésteres tienen la forma $\text{OH}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ siendo n un número entero superior o igual a 3 e inferior o igual a 10. Los poliésteres preferidos se preparan a partir de trimetilen-tetrametilen y hexametilen-glicol.

15. Los compuestos polifuncionales utilizables según la presente invención comprenden preferentemente tres o cuatro grupos formadores de ésteres, en particular se pueden citar: los triácidos, como el ácido trimésico, los tetrácidos, tales como el ácido piromélico y sus derivados; los trioles tales como el trimetilol propano, los tetroles tales como el pentaeritrol, los ácidos dioles, los diácidos
20. alcoholes etc..

25. La proporción de compuestos que comprenden al menos tres grupos capaces de formar encadenamientos éster, está comprendida entre 0,05 y 3 moles por cien moles de constituyente diácido. En el caso de compuestos trifuncionales se utilizan preferentemente, cantidades comprendidas entre 0,1 y 2,5 moles por ciento, en el caso de compuestos tetra-
30. funcionales de 0,1 a 1 mol por ciento. Los compuestos que comprenden más de cuatro funciones reactivas, aunque se pueden utilizar según la invención, son de un empleo más



difícil.

5. Una proporción de compuesto tri- o polifuncional superior a 3 moles por ciento, conduce a productos que no pueden conformarse prácticamente más que en soluciones y que no son utilizables más que como enlucidos o revestimientos.

10. Los poliésteres, que constituyen las masas moldeables según la invención, se preparan preferentemente a partir de un tereftalato de alquilo inferior y en particular del tereftalato de dimetilo. Se opera una transesterificación entre este éter y el diol en presencia del compuesto que contiene más de dos funciones esterificables, después se somete el producto obtenido a una policondensación. Las reacciones de transesterificación y de policondensación se efectúan según procedimientos, y en presencia de catalizadores, en sí conocidos.

15. Las masas moldeables, según la invención, pueden comprender cargas orgánicas, tales como la fenolftaleína, polímeros cristalinos de alto punto de fusión o cargas minerales tales como óxido de titanio, sílice, negro de carbono, silicato de magnesio.

20. Estas sustancias, finamente divididas y repartidas de forma homogénea en el polímero, favorecen una cristalización regular en forma de esferulitas de pequeñas dimensiones, lo que permite mejorar aún la resistencia al choque de las piezas moldeadas. Igualmente se pueden utilizar cargas fibrosas, a base de fibras sintéticas orgánicas, fibras metálicas o fibras de vidrio por ejemplo.

25. La conformación de las masas por moldeo según la invención se efectúa al estado fundido. Preferentemente se utiliza un procedimiento de moldeo por inyección en el que

30.



las masas según la invención, que permiten cadencias de moldeo muy elevadas con moldes no calentados, son particularmente ventajosas.

5. Los objetos moldeados según la invención presentan excelentes propiedades mecánicas y en particular una resistencia al choque y una rigidez elevadas. Estas propiedades no son más que débilmente afectadas por las condiciones de humedad y son mucho menos modificadas, por un aumento de temperatura, que las del politereftalato de etileno.

10. La invención se ilustra en los ejemplos siguientes dados a título indicativo y no limitativo.

En estos ejemplos la viscosidad específica de los polímeros está medida a 25°C sobre una solución al 1% en peso de ortoclorofenol y la viscosidad fundida, a 285°C, según la norma ASTM D 1238-62 T Condición K.

15.

EJEMPLO 1

En un reactor de acero inoxidable, calentado por paso en la camisa exterior de una mezcla de bifenilo-óxido de fenilo, provisto de agitación, de un dispositivo de vacío y aparatos habituales de control y regulación, se cargan simultáneamente en frío:

20.

- 22,7 moles de tereftalato de dimetilo 4400 g

- 28,7 moles de butanodiol-1,4 2590 g

25.

- 0,02 moles de hidroxitereftalato de dimetilo 4,75 g

- 0,01 mol de ortotitanato de butilo 4,84 g.

30.

La transesterificación comienza aproximadamente a 135°C a presión normal. Después de 2 horas de calentamiento la temperatura de la masa alcanza 250°C y la cantidad teórica de metanol se destila. Se disminuye entonces la



presión progresivamente en 1 h 10 hasta 2.600 barias.

Después de 1 hora de policondensación la temperatura de la masa alcanza 265°C y la potencia absorbida por la agitación no aumenta prácticamente más.

5. El polímero está entonces colado

Viscosidad específica	:	1,27
Viscosidad en estado fundido a 285°C:		920 Po.

EJEMPLO 2

10. En un reactor de acero inoxidable, se cargan simultáneamente:

- 22,7 moles de tereftalato de dimetilo	4400 g
- 28,7 moles de butanodiol-1,4	2590 g
- 0,05 moles de trimesato de trimetilo	11,45 g
- 0,01 mol de ortotitanato de butilo	4,84 g

15. La transesterificación comienza hacia 135°C. Después de 2 horas de calentamiento la temperatura de la masa alcanza 250°C y la cantidad teórica de metanol se destila.

20. Se lleva a continuación en 1 h 10 la presión a 2.600 barias. Después de 1 hora de policondensación, la temperatura de la masa era de 265°C, y el polímero está colado.

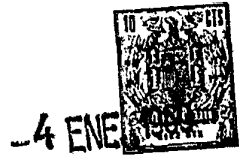
Viscosidad específica	1,32
Viscosidad en estado fundido	1230 Po.

EJEMPLO 3

25. En un reactor de acero inoxidable, se cargan simultáneamente:

- 15 moles de tereftalato de dimetilo	2910 g
- 19 moles de butanodiol-1,4	1710 g
- 0,02 moles de pentaeritrol	3,06 g
- 0,009 moles de ortotitanato de butilo	3,2 g

30. La transesterificación comienza hacia 150°C; después



de 1 hora 55 aproximadamente la cantidad teórica de metanol se destila, la temperatura de la masa alcanzó 250°C. Se lleva progresivamente la presión a 2.600 barías en 1 hora 10. Después de 55 minutos de policondensación, la temperatura era de 265°C, y el polímero está colado.

- 5.
- | | |
|------------------------------|----------|
| Viscosidad específica | 1,44 |
| Viscosidad en estado fundido | 1900 Po. |

EJEMPLO 4

10. En un reactor de acero inoxidable, se cargan simultáneamente:

- 15 moles de tereftalato de dimetilo 2910 g
- 19 moles de butanodiol-1,4 1710 g
- 0,06 moles de trimetilolpropano 8,04 g
- 0,009 moles de ortotitanato de butilo 3,2 g

15. La transesterificación comienza hacia 155°C; después de 1 hora 55 aproximadamente la cantidad teórica de metanol se destila, la temperatura de la masa alcanzó 250°C. Se lleva progresivamente la presión a 2.600 barías, en 1 hora 10.

20. Después de 50 minutos de policondensación, la temperatura era de 265°C, y el polímero está colado.

- | | |
|------------------------------|-----------|
| Viscosidad específica | 1,39 |
| Viscosidad en estado fundido | 7.000 Po. |

EJEMPLO 5

25. En un autoclave de acero inoxidable, agitado, provisto de aparatos de control y de regulación se coloca:

- 20 moles de tereftalato de dimetilo 3880 g
- 25 moles de butanodiol-1,4 2250 g
- 0,05 moles de pentaeritrol 6,8 g
- litargirio 7 g
- 30. - Sb₂O₃ 2,3 g

La transesterificación comienza a 160°C y dura 2 horas 10.

Se reduce progresivamente en dos horas la presión hasta un valor de 2.600 barías. La temperatura es entonces de 260°C. La policondensación se prosigue durante 1 hora 20 minutos, y el polímero está colado a 262°C.

Viscosidad específica : 1,12
Viscosidad fundida : 2.200 Po.



EJEMPLO 6

10. En un reactor de acero inoxidable se cargan simultáneamente:

- 14 moles de tereftalato de dimetilo 2710 g
- 18 moles de hexanodiol-1,6 2120 g
- 0,11 moles de trimetilol propano 15 g
- 15. - 0,009 moles de ortotitanato de butilo 3,2 g

La transesterificación comienza hacia 145°C y se termina hacia 250°C. Se aplica progresivamente un vacío de 800 barías en 1 hora 5 minutos. Después de 1 hora 3 minutos de policondensación, la temperatura de 275°C se alcanza y se recupera el polímero.

20. Viscosidad específica 1,09
Viscosidad en estado fundido 420 Po.

Se han moldeado en forma de probetas de choque los polímeros de los ejemplos precedentes y polímeros testigos preparados en las mismas condiciones pero sin compuestos polifuncional.

25. Estos moldeos se han efectuado sobre una prensa a tornillo de marca DK 60 en forma de probetas de choque entalladas de 4 x 6 x 60 mm.

30. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

- temperatura en la parte delantera del tornillo 245°C
- " en la parte media del tornillo 245°C
- " en la parte posterior del tornillo 245°C
- " de la boquilla 230°C
- 5. - " del molde 60°C
- Tiempo de inyección 15 s
- Tiempos de enfriamiento en el molde 5 s
- Tiempo de apertura y cierre 2 s
- 10. - Duración total del ciclo 22 s



4 ENE. 1969

Se moldearon cien probetas de cada lote. Inmediatamente antes de los ensayos, todas las probetas se recocieron durante 1 hora a 140°C, teniendo este recocido por finalidad crear un envejecimiento artificial con el fin de uniformizar las diferencias que puedan existir entre el primer y último lotes moldeados. Estas probetas fueron examinadas según la norma DIN nº 53.453.

Los resultados fueron los siguientes:

Tabla 1

	Naturaleza	Cantidad de compuesto trifuncional	Viscosidad específica	Resiliencia Kg/cm/cm ²	Energía de rotura kg. cm
Testigo	6 GT Ξ_1	0	1,01	4,6	0,78
Ejemplo 6	6 GT	0,8 %	1,09	7,8	1,25
Testigo	4 GT Ξ_2	0	1,25	4,1	0,70
Ejemplo 1	4 GT	0,1 %	1,27	5,1	0,86
Ejemplo 2	4 GT	0,2 %	1,32	5,9	1,0

Ξ_1 : politereftalato de hexametileno;

Ξ_2 : politereftalato de tetrametileno.



Estas medidas se han hecho sobre un martillo de péndulo de Charpy (de marca ZWICK) de 5 Kg.cm, a 25°C, estado higrométrico 0.

5. En condiciones de trabajo idénticas se moldearon probetas paralelepípedicas de 4 x 6 x 60 mm a base de politereftalato de tetrametileno que comprende o nó encadenamientos trifuncionales.

10. Estas probetas se han sometido a una prueba idéntica a la descrita en la norma DIN 53.452 pero en la que los dos soportes están a una distancia de 48 mm, lo que supone para la relación Ls/h un valor de 12 en lugar de 10 en la norma.

15. Todas las medidas se hicieron a 25°C, estado higrométrico 0, sobre un dinamómetro ANSLER horizontal de 200 kg tipo 02 ZH 118.

Se obtienen los valores siguientes:

Tabla 2

Cantidad de compuesto trifuncional	Viscosidad específica	Solicitación máxima para las fibras exteriores (Kg/mm ²)	Flecha máxima mm.
0	1,31	8,5	7
0,1 %	1,27	8,6	7,2
0,2 %	1,32	8,7	7
0,3 %	1,45	9	7

Esta tabla muestra que la resistencia a la flexión de las masas moldeadas según la invención es buena y está combinada con una resistencia al choque elevada.



EJEMPLO 7

5. Un polímero a base de ácido tereftálico y butanodiol-1,4 que contiene 2 encadenamientos trifuncionales por cada 1.000 motivos se obtiene en las condiciones descritas en el ejemplo 2 y se pone en forma de gránulos paralelepípedicos de 4 x 4 x 2 mm.

10. Estos gránulos se colocan en un recinto calentado a 220°C bajo una presión de 250 barías durante 5 horas. Se asegura una agitación por un agitador helicoidal central. La viscosidad específica pasa de 1,32 a 1,87 en el transcurso de la operación.

EJEMPLO 8

15. Un polímero a base de ácido tereftálico y butanodiol que contiene 6 encadenamientos trifuncionales por cada 1.000 motivos se prepara en condiciones análogas a las de los ejemplos 1, 2 y 4 y se pone en forma de gránulos de 4 x 4 x 2 mm.

20. Estos gránulos se colocan en un recinto calentado a 220°C y se efectúa un barrido con nitrógeno bajo presión atmosférica con un caudal de 15 litros/minuto. El nitrógeno ha sido previamente desembarazado de cualquier traza de oxígeno y de humedad y precalentado a 220°C.

La operación dura 5 horas y la viscosidad específica del polímero pasa de 1,09 a 1,79.

25. Como anteriormente polímeros no modificados poscondensados y polímeros modificados igualmente poscondensados se moldean en forma de probetas de choque entalladas de 4 x 6 x 60 mm a fin de comparar las resiliencias (Norma DIN nº 53.453). Estos moldeos se efectúan en una prensa de tornillo de marca DK 60.

30. Las condiciones de trabajo son las siguientes:

- temperatura en la parte delantera del tornillo 270°C
- temperatura en la parte media del tornillo 270°C
- temperatura en la parte posterior del tornillo 270°C
- temperatura de la bocuilla 240°C
- 5, - temperatura del molde 60°C
- Tiempos de inyección 15 s
- Tiempos de enfriamiento 8 s
- Tiempos de apertura y cierre 2 s
- Duración del ciclo 25 s



10. Cien probetas de cada lote se han colocado en un martillo de péndulo de CHARPY de marca ZWICK de 5 Kg.cm después de haber sido recocidas previamente 1 hora a 140°C.

Otras probetas se han sometido a las pruebas derivadas de la norma DIN 53.452 descrita en los ejemplos precedentes.

15. Se obtienen los resultados siguientes:

Tabla 3

Cantidad de compuesto tri-funcional	Duración de la poscondensación	Viscosidad específica	Resiliencia, Kg/cm/cm ²	Solicitación máxima para las fibras exteriores (Kg/mm ²)
0	5 h	1,45	5,9	9,1
0,2 %	5 h	1,84	8,1	9,6
0,3 %	1 h	1,38	6,1	9,8
0,3 %	3 h	1,51	7,5	10
0,6 %	5 h	1,79	8,75	10,2

Comparando los resultados expuestos en esta tabla con los de la tabla 1, y los de la tabla 2, se comprueba:

- que es posible, según la invención, llegar a la misma



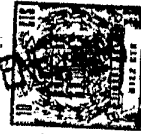
resistencia al choque que la de un polímero no modificado poscondensado 5 horas en fase sólida.

- que para una poscondensación idéntica, la resistencia al choque de los polímeros según la invención, está considerablemente aumentada con relación a la de un polímero no modificado.
- 5.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia con fecha y número siguientes: 4 de enero de 1968, nº PV. 134.897; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para la obtención de masas polímeras moldeables; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
- 20.

- 1.- Procedimiento para la obtención de masas polímeras moldeables, a base de un poliéster aromático que presenta una viscosidad específica, medida a 25°C en una solución al 1% en peso en ortoclorofenol, superior a 0,5, caracterizado porque comprende transesterificar un tereftalato de alquilo inferior, tal como el tereftalato de dimetilo, con un diol que tenga de 3 a 10 átomos de carbono inclusive, en presencia de un compuesto que comprenda por lo menos 3 agrupamientos capaces de formar encadenamientos
- 25.
- 30.



éster y someter el producto obtenido a una policondensación.

- 2.- Procedimiento para la obtención de masas polímeras moldeables: tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.
- 5.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

SOCIETE RHODIAZETA

4 ENE 1944
r. GOMEZ ACEBO Y MODEI
S. S. Promotor F. Hernández Ruiz