

797050

3778306

23 M



377836

DECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE <u>B29</u>
SUBCLASE _____

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) (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPUESTOS DE MOLDEO A BASE DE POLIESTERES TERMOPLASTICOS CON CONTENIDO DE NITRURO DE BORO".

Memoria descriptiva

Es conocido el tratar poliésteres lineales saturados de ácidos dicarboxílicos aromáticos por el procedimiento de moldeo por inyección. De importancia técnica es el moldeo por inyección del poli(tereftalato de etilenglicol). El poliéster tiene que cristalizar rápidamente en -

23 MAR 1954



377836

10 el molde de la máquina moldeadora por inyección. Como los poliésteres sin adiciones cristalizan de manera relativamente lenta, es preciso, en primer lugar, caldear el molde suficientemente y, en segundo lugar, modificar el compuesto de poliéster con un agente fomentador de la cristalización.

15 Es sabido que sustancias inorgánicas finamente distribuidas fomentan la cristalización del poli(tereftalato de etilenglicol). Estas sustancias, denominadas también agentes nucleizantes, deben tener un tamaño de grano inferior a $2/\mu$. Un buen agente nucleizante es, por ejemplo, el talco. Si se trata por el procedimiento de moldeo por inyección poli(tereftalato de etilenglicol) nucleizado con talco, entonces se comprueba que los cuerpos moldeados se pegan frecuentemente en el molde y tienen que ser extraídos a mano, operación que es antieconómica y que puede originar fácilmente deformaciones de los cuerpos moldeados todavía calientes. Esta adherencia de los cuerpos moldeados en el molde de moldeo por inyección, se comprueba también en el tratamiento de otros muchos compuestos -
20 de moldeo a base de poliésteres nucleizados inorgánicamente.
25

30 Se ha descubierto ahora que las masas de moldeo termoplásticas consistentes en poliésteres saturados lineales de ácidos dicarboxílicos aromáticos y, eventualmen



te, en cantidades pequeñas de ácidos dicarboxílicos alifá-
ticos con dioles saturados, alifáticos o cicloalifáticos,
pueden ser tratadas para obtener cuerpos moldeados que -
pueden ser desmoldeados excelentemente, si contienen - -
35 0,005 hasta 5 % en peso, con preferencia 0,1 hasta 0,5 %
en peso de nitruro de boro.

Preferentemente se emplea nitruro de boro, cuyo
tamaño de grano es inferior a 10/ μ . Es preferido especial-
mente un nitruro de boro, cuyo tamaño de grano sea inferior
40 a 2/ μ .

El nitruro de boro se obtiene por procedimientos
conocidos. Es conveniente recocer el nitruro de boro em-
pleado a temperaturas de entre 800° C y la temperatura de
sublimación del nitruro de boro.

Es sorprendente que mediante la adición de nitru-
ro de boro finamente distribuido a los poliésteres, se -
obtingan compuestos de moldeo que, al ser tratados en el
molde caldeado, cristalizan a alta velocidad.

La mezcla del nitruro de boro con el compuesto -
50 de poliéster puede realizarse de diversas maneras. Así, -
por ejemplo, se puede agregar el nitruro de boro en la ob-
tención del poliéster. También se puede mezclar granula-
do de poliéster o polvo de poliéster lo más uniformemente
posible con nitruro de boro, fundirlo en el extrusor, ex-
55 primirlo bajo refrigeración y granularlo a continuación.

377836

23 MAR



60 También se puede rebozar el granulado de poliéster con nitruro de boro, por ejemplo, haciendo rodar los componentes en un recipiente rotativo; la mezcla tiene lugar en este caso durante el tratamiento del compuesto de moldeo de poliéster para transformarlo en cuerpos moldeados por medio del tornillo sin fin de la máquina de moldeo por inyección.

65 Se puede emplear también nitruro de boro en combinación con otros agentes nucleizantes inorgánicos, tales como sulfato de calcio, carbonato de calcio, talco o dióxido de titanio. El compuesto de moldeo de poliéster debe contener 0,01 a 5 % en peso, con preferencia 0,15 hasta 0,5 % en peso de la combinación de nitruro de boro y agente nucleizante inorgánico, debiendo la proporción de nitruro de boro ascender por lo menos a 0,005 % en peso, 70 preferentemente al menos a 0,1 % en peso, con relación al peso total del compuesto de moldeo de poliéster.

75 Como poliéster saturado lineal de ácidos dicarboxílicos aromáticos, se emplea a este particular preferentemente poli(tereftalato de etilenglicol). Ahora bien, se pueden emplear también otros poliésteres, por ejemplo, políciclohexan-1, 4-dimetilol-tereftalato.

80 También pueden usarse poli(tereftalatos de etilenglicol) modificados, que además de ácido tereftálico, contengan también otros ácidos dicarboxílicos aromáticos o

377836



también alifáticos como unidades básicas, por ejemplo, ácido isoftálico, ácido naftalindicarboxílico-2,6 ó ácido adípico. Asimismo se pueden emplear poli(tereftalatos de etilenglicol) modificados que, además de etilenglicol, contengan también otros dioles alifáticos, tales como, por ejemplo, neopentilglicol o butandiol-1,4, en calidad de componente alcohólico.

Para mejorar la resistencia al choque, se pueden agregar a los poliésteres, de la manera conocida, altos polímeros apropiados, tales como, por ejemplo, copolímeros a base de etileno con acetato de vinilo, etileno con ésteres acrílicos, o butadieno con estireno.

La proporción de poliéster en el compuesto de moldeo terminado debe tener una viscosidad reducida medida en una solución al 1 % en fenol/tetracloroetano en una relación de 60 : 40 (partes en peso) a 25° C de entre 0,7 y 2, con preferencia de entre 1,0 y 1,5. Si la viscosidad específica reducida de la proporción de poliéster del compuesto de moldeo es demasiado baja, entonces el compuesto de moldeo puede ser condensado ulteriormente en la fase sólida, por los procedimientos conocidos. Si el compuesto de moldeo se obtiene mediante homogeneización en el extrusor, entonces es conveniente tener en cuenta en la elección del poliéster de partida una posible degradación del poliéster y el des-

10-13-972

- 6 - 377836



censo a ello inherente de la viscosidad específica reducida.

110 Tanto los poliésteres de partida, como también los compuestos de moldeo de poliéster, deben contener la menor cantidad posible de humedad, preferentemente menos de 0,02 %. Si así se desea, se puede proveer el granulado del compuesto de moldeo de poliéster con un revestimiento de cera, parafina o de cera de poliolefinas.

115 Para obtener artículos de moldeo por inyección con un buen grado de cristalización, es conveniente mantener la temperatura del molde suficientemente por encima de la temperatura de transición de segundo orden del poliéster. En compuestos de moldeo de poliéster a base de un poli(tereftalato de etilenglicol) modificado, se prefieren temperaturas del molde de entre 120 y 160° C.

125 Los compuestos de moldeo conforme al invento permiten la fabricación de cuerpos moldeados de alta calidad, con gran estabilidad de forma, tales como, por ejemplo, ruedas dentadas y cónicas, cremalleras, discos de embrague, elementos de guía y similares.

Ejemplo 1:

130 3984 g de granulado de poli(tereftalato de etilenglicol) con una viscosidad específica reducida de 1,65 dl/g - medida en una solución al 1 % en fenol (60 partes en peso) /tetracloroetano (40 partes en peso) a 25° C- se



mezclaron intensamente con 16 g de nitruro de boro con un tamaño de grano inferior a $2/\mu$, se fundieron en un extrusor vertical, se homogeneizaron y se granularon. El granulado, que tenía una viscosidad específica reducida de - -
135 1,43 dl/g, se secó primeramente durante 1 hora a 100° C y bajo una presión de 0,3 mmHg, y después durante 5 horas a 180° C y bajo una presión de 0,3 mmHg.

A partir del material se moldearon por inyección placas de las medidas 60 x 60 x 2 mm, a una temperatura -
140 del molde de 140° C. Los tiempos de permanencia en el molde ascendieron en cada caso a 25 segundos. Todas las placas fueron expulsadas automáticamente al abrirse el molde. Ya en un tiempo de permanencia en el molde de 5 segundos,
145 las placas tenían una densidad de 1,372, que tampoco aumentó al prolongarse el tiempo de permanencia en el molde - hasta, por ejemplo, 60 segundos.

Ejemplo de comparación A:

Se procedió del mismo modo que en el ejemplo 1, a diferencia de que en lugar de nitruro de boro se empleó -
150 talco con un tamaño de grano inferior a $2/\mu$. Se obtuvo un granulado de poliéster con una viscosidad específica reducida de 1,41 dl/g. El tratamiento se realizó de la manera descrita más arriba. De 50 placas, únicamente 22 fueron -
155 expulsadas automáticamente, mientras que 28 placas estaban adheridas al molde, teniendo que ser retiradas a mano.

377836



Ejemplo de comparación B:

160 Se procedió del mismo modo que en el ejemplo 1, a diferencia de que en lugar de nitruro de boro se empleo un silicato, que tenía la composición siguiente: 32,27 % de SiO₂, 18,43 % de CaO, 17,42 % de MgO, 9,11 % de Al₂O₃, 1,24 % de Na₂O y 0,36 % de K₂O; pérdida por calcinación: 20,05 %. El silicato tenía un tamaño de grano inferior a 2 μ . Se obtuvo un granulado de poliéster con la viscosidad específica reducida de 1,39 dl/g. El tratamiento se -

165 realizó de la manera que ha sido descrita en el ejemplo 1. Al abrirse el molde de moldeo por inyección, no fué - ninguna de las placas expulsada automáticamente; todas - las placas estaban adheridas al molde, y tuvieron que ser retiradas del molde a mano.

170 Esta patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (República Federal Alemana), con el número P 19 15 139.4 y tiene prioridad de fecha 25 de marzo de 1.969 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 42 del Convenio de la Unión de París.

175

REIVINDICACIONES
=====

180 1.) Procedimiento de obtención de compuestos de moldeo termoplásticos, caracterizado por mezclar en la forma convenientemente usual poliésteres saturados lineales de ácidos dicarboxílicos aromáticos y, eventualmente, con



377836

tidades pequeñas de ácidos dicarboxílicos alifáticos con dioles saturados, alifáticos o cicloalifáticos, con nitruro de boro, ascendiendo la cantidad del nitruro de boro a 0,005 hasta 5 % en peso de la mezcla total.

185

2.) "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPUESTOS DE MOLDEO A BASE DE POLIESTERES TERMOPLASTICOS CON CONTENIDO DE NITRURO DE BORO".

Esta Memoria consta de nueve hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 23 de marzo de 1.970.