



383367

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>G</u>

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) (República Federal Alemana), por:  
 "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES TERMOPLAS  
 TICOS DE MOLDEO, A BASE DE POLIESTERES SATURADOS".

-----

Memoria descriptiva

Es sabido que, por el procedimiento de moldeo por  
 inyección, pueden elaborarse en cuerpos moldeados cristali-  
 zados poliésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y di-  
 los alifáticos o cicloalifáticos. Constituyen el objeto de  
 un particular interés los poliésteres de ácido tereftálico

383367



383367

10 y de glicol etilénico. Sin embargo, para obtener, partiendo de una materia prima de poliéster, un material de moldeo técnicamente utilizable, tienen que alcanzarse determinadas propiedades, por ejemplo, tiene que cristalizar rápidamente en el molde para que queden aseguradas la gran dureza y es-  
15 tabilidad de forma y dimensiones, importantes para este material. Además, la operación de inyección tiene que desarrollarse automáticamente hasta la expulsión de la pieza fabricada y los cuerpos inyectados tienen que salir por caída del molde, sin ayuda manual. En parte, estos requisitos pueden ser cumplidos con aproximación mediante un correspondiente servicio de la máquina de inyectar. El calentamiento del mol-  
20 de, por ejemplo, ejerce gran influencia sobre el aumento de la rapidez de cristalización. Precisamente el calentamiento del molde, sin embargo, surte el efecto de una mayor adheren-  
25 cia de los artículos de poliéster moldeados, todavía blandos, es decir que las medidas tomadas en la máquina no son suficientes para fabricar cuerpos inyectados perfectos. Más bien, es inevitable modificar de manera adecuada, mediante adicio-  
nes, la materia prima de poliéster.

30 Así, por ejemplo en la Patente británica 1.104.089, se propone incorporarle al poli(tereftalato de etilenglicol) materias sólidas inorgánicas en finas partículas para aumentar la rapidez de la cristalización. Sin embargo, los medios auxiliares de cristalización no tienen, al propio tiempo,



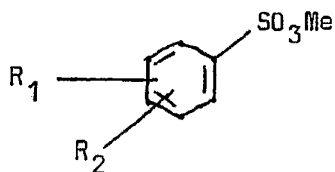
383367

ningún efecto separador del molde. Para remediar la defec-  
tuosa salida del molde de cuerpos inyectados a base de poli-  
ésteres termoplásticos hay que emplear, por tanto, otros mo-  
dificadores.

35 Ahora bien, se ha comprobado que los materiales  
termoplásticos de moldeo, constituidos por:

- (a) poliésteres lineales saturados de ácidos dicarboxílicos  
aromáticos y eventualmente hasta un 10% molar -referido  
a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos - de ácidos  
40 dicarboxílicos alifáticos con dioles alifáticos o ciclo-  
alifáticos saturados,
- (b) un 0,05 - 2% en peso, y preferiblemente un 0,1 - 0,5%  
en peso - referido a la cantidad de poliéster - de mate-  
rias sólidas inertes inorgánicas de una magnitud de par-  
45 tículas inferior a 5  $\mu$ ,
- (c) un 0,02 - 8% en peso, y preferiblemente un 0,05 - 1% en  
peso, referido a la cantidad de poliéster, de un sulfo-  
nato aralquílico alcalino de la fórmula general

50



55

donde  $R_1$  y  $R_2$  pueden encontrarse en un punto cualquiera  
del anillo aromático y representan restos de hidrocarburo  
saturados o sin saturar, de cadena recta ó ramificada,

383367



con hasta 18 átomos de carbono y uno de los restos puede ser eventualmente un átomo de hidrógeno, poseen excelentes propiedades como material de moldeo por inyección.

60 Los sulfonatos aralquílicos alcalinos según la in  
vención son excelentes agentes de separación del molde para artículos moldeados por inyección a base de poliésteres termoplásticos. Incluso artículos moldeados complicados caen automáticamente fuera del molde dentro de los cortos tiempos  
65 necesarios, lo cual tiene una gran influencia sobre la economía del procedimiento. Al propio tiempo, la estructura de la superficie de los artículos moldeados obtenidos es de calidad particularmente buena. Es de particular importancia el hecho de que dichos agentes auxiliares de desmoldeo son quí-  
70 micamente inertes y no provocan ni una desintegración del material de poliéster ni cambio alguno de color del artículo moldeado.

Como poliéster lineal se emplean preferiblemente poli(tereftalato de etilenglicol), aunque también pueden emplearse  
75 otros poliésteres, por ejemplo poli-ciclohexano-(1,4)-dimetiloltereftalato. También pueden emplearse poli(tereftalatos de etilenglicol) modificados que, además de ácido tereftálico contengan como unidades básicas también otros ácidos dicarboxílicos aromáticos o también alifáticos, por ejemplo ácido  
80 isoftálico, ácido naftalindicarboxílico-(1, 6) o ácido adípico.

383367

-3



Además, pueden emplearse poli(tereftalatos de etilenglicol) modificados que, además de glicol etilénico, contengan también otros dioles alifáticos, como por ejemplo glicol neopen-  
tílico o butandiol-(1,4) como componente alcohólico. También  
85 pueden emplearse poliésteres de ácidos oxicarboxílicos. Los  
poliésteres tienen que tener una viscosidad específica redu-  
cida (medida en una solución al 1% en fenol/tetracloroetano  
60:40 a 25° C.) entre 0,9 y 1,6 dl/g. Particularmente adecua-  
dos son los poliésteres de una viscosidad específica reducida  
90 comprendida entre 1,1 y 1,5 dl/g.

Como materias sólidas inorgánicas e inertes son  
adecuados, por ejemplo, los silicatos, como el vidrio en pol-  
vo, el talco y el caolín; los óxidos metálicos, como el óxi-  
do de magnesio, óxido de antimonio, dióxido de titanio, óxi-  
do de aluminio, carbonato de calcio de un tamaño de partícu-  
las inferior a 5 $\mu$ .  
95

Como sulfonatos aralquílicos alcalinos, son adecua-  
das las sales sódicas del ácido p-toluensulfónico, del ácido  
2,4-dimetilbencenosulfónico, del ácido p-cumolsulfónico, del  
100, ácido orto- o para-n-butilbencensulfónico, del ácido orto- o  
para-n-octilbencensulfónico, del ácido orto- o para-n-dodecil-  
bencensulfónico, del ácido isododecilbencensulfónico. Además  
de las sales sódicas, pueden emplearse también otras sales  
alcalinas, como las sales de litio o de potasio.

105 Para mejorar la resistencia al choque, pueden añá-

383367



dirsele a la masa de poliéster, de manera conocida, altos polímeros adecuados, como por ejemplo copolímeros de etileno con acetato de vinilo, etileno con éster acrílico o butadieno con estireno.

110                    Para la obtención del material de moldeo según la invención, existen distintas posibilidades. La adición de los sulfonatos alcalinos reivindicados puede verificarse al principio de la esterificación, y respectivamente transesterificación, o en un momento cualquiera de la policondensación.  
115                    Sin embargo, la adición puede también verificarse mediante aplicación sobre el granulado de poliéster acabado, después de lo cual se verifica una incorporación al material de poliéster por fusión en una máquina de extrusión, y sucesiva granulación. Como tercera posibilidad, es de considerar  
120                    una simple aplicación de los sulfonatos alcalinos sobre el granulado de poliéster antes de la inyección.

                    El medio auxiliar de cristalización puede en principio añadirse simultáneamente o de igual manera con el sulfonato alcalino. Sin embargo, puede también ser incorporado  
125                    al poliéster en otro momento, y respectivamente en una operación propia del procedimiento, o ser aplicado al granulado de poliéster por envoltura.

                    Como norma general de trabajo vale el que todas las operaciones tienen que efectuarse con exclusión de la  
130                    humedad, para impedir la degradación del poliéster. La masa



383367

135 de poliéster tiene que contener, preferiblemente, menos del  
0,01% de agua. De tenerse que alcanzar una rápida cristali-  
zación en el molde de moldeo por inyección, es necesario man-  
tener el molde sobre cuando menos 100° C. Las temperaturas  
de moldeo comprendidas entre 120° y 150° son las más favora-  
bles.

Ejemplo 1

140 1.1. Se lleva poco a poco, agitando, a 225°, una mezcla de  
1000 partes de tereftalato de dimetilo y 800 partes de  
glicol de etileno en presencia de un catalizador de -  
transesterificación, destilándose metanol por una colum  
na hasta la conclusión de la transesterificación. Ele-  
vando la temperatura a 270°, se elimina el exceso de gli  
col de etileno. Después de añadir 2 partes de p-dodecil-  
145 sulfonato sódico, 4 partes de talco y 0,04 partes de ca-  
talizador de condensación (por ejemplo,  $Sb_2O_3$  o  $GeO_2$ ),  
se ejecuta la policondensación elevando la temperatura a  
275° a una presión final de 0,1 Torr. Esta operación tie  
ne que ser ejecutada bajo continuo control de la carga,  
150 porque existe peligro de espumación y rebosamiento. El  
poliéster acabado tiene que tener una viscosidad especí  
fica relativa de 0,8 - 0,9 dl/g. Después de extraída de  
la caldera, se granula la barra de poliéster y se lleva  
el granulado obtenido, por condensación sólida a 235° C.  
155 y a 0,1 - 0,2 Torr., a una viscosidad específica reducida



383367

(VER) de 1,40 dl/g.

160 1.2. El material de moldeo de poliéster así obtenido fué in-  
yectado en 100 placas de 60 x 60 x 2 mm y en 100 ruedas  
dentadas, (diámetro interior 104 mm, diámetro exterior  
114 mm, paso 54, espesor de los dientes 5 mm). Se adop-  
taron las condiciones siguientes de inyección: tempera-  
tura del cilindro 270<sup>o</sup>/260<sup>o</sup>/260<sup>o</sup>, temperatura del molde  
140<sup>o</sup>, duración de la inyección 15 segundos, presión de  
165 inyección 140 atmósferas relativas. El tiempo de perma-  
nencia en el molde varió, en el caso de las placas, en-  
tre 5 y 25 segundos y, en el caso de las ruedas denta-  
das, entre 20 y 60 segundos. Con una permanencia en el  
molde de 5 segundos, se salieron del molde por caída 95  
placas, con 15 y 25 segundos fueron 100 las placas expeli-  
170 das automáticamente. Las placas mostraban un excelente  
brillo superficial y no podía comprobarse huella alguna  
de las espigas de expulsión. La viscosidad específica  
reducida de las placas era de 1,270 dl/g. De las ruedas  
dentadas, fueron expelidas 94 piezas con 20 segundos de  
175 permanencia en el molde, mientras que 6 piezas tuvieron  
que ser sacadas a mano. Con 40 y 60 segundos de perma-  
nencia en el molde, todas las piezas se salieron del mol-  
de. La viscosidad específica relativa del material de las  
ruedas dentadas era de 1,250 dl/g.



**383367**

180

Ejemplo 2

185

2.1. Se ejecutó la transesterificación análogamente al Ejemplo 1.1. Después de la transesterificación, se añadieron y mezclaron 4 partes de talco y se ejecutó la policondensación de una sola vez. Después de la extracción del material de poliéster, se granuló la barra y se ejecutó la condensación de material sólido hasta una VER de 1,420.

190

2.2. Se volteó en un tambor, durante 6 horas con 2 partes de p-toluensulfonato sódico el granulado de poliéster así obtenido, con exclusión de aire y de humedad. Condición previa para una buena eficacia del p-toluensulfonato es su uniforme distribución sobre el granulado, por lo cual el sulfonato fué molido finamente antes de su empleo.

195

El material de moldeo así obtenido fué inyectado en placas y respectivamente ruedas dentadas en las mismas condiciones indicadas en el Ejemplo 1.2. Las propiedades de desmoldeo y la calidad de la superficie de los cuerpos inyectados obtenidos eran excelentes. En las placas, con 15 y 25 segundos de permanencia en el molde, todas las 100 placas cayeron automáticamente del molde, siendo la viscosidad específica relativa del material de las placas de 1.260 dl/g. De 100 ruedas dentadas, 92 cayeron del molde con un tiempo de permanencia de 20 segundos y, con 40 y 60 segundos de permanencia en el molde, ninguna pieza dejó de caer. La viscosidad específica relativa

200



383367

205 era de 1,230 dl/g.

2.3. Con fines de comparación, se inyectó en placas y ruedas dentadas el material de moldeo de poliéster que contenía 4 partes de talco, obtenido según el ejemplo 2.1., sin adición de p-toluensulfonato sódico. Las condiciones mecánicas eran las mismas que se han indicado en

210 1.2. Sin embargo; para obtener piezas moldeadas relativamente satisfactorias, hubo que prolongar considerablemente los tiempos de permanencia en el molde. Sin embargo, las piezas inyectadas se quedaron adheridas al molde y sus

215 superficies mostraban profundas huellas de las espigas de expulsión. Con 25 segundos de permanencia en el molde, sólo 18 placas, de 100, salieron del molde, mientras que las otras tuvieron que ser sacadas a mano del mismo. Con una permanencia en el molde de 45 segundos, cayeron 38 placas de 100, y

220 con una permanencia en el molde de 60 segundos, 46 piezas, de 100, cayeron del molde. La viscosidad específica relativa del material de las placas era de 1,290 dl/g. En el caso de las ruedas dentadas, las proporciones fueron las siguientes: con 60 segundos de permanencia en el molde, solo 42, de 100,

225 cayeron del molde, con 90 segundos de permanencia cayeron 55 y con 120 segundos de permanencia cayerón automáticamente del molde 69 piezas. La viscosidad específica relativa era de 1,25 dl/g.

383367



Ejemplo 3

- 230 3.1. Primero se produjo, análogamente al Ejemplo 1.1. un poli  
(tereftalato de etilenglicol) de una VER de 1,45 dl/g,  
pero sin la adición de medio auxiliar de cristalización  
y sin adición de sulfonato.
- 235 3.2. Sobre este material en bruto de poliéster, se aplicaron  
simultáneamente por volteo, durante 6 horas, 4 partes  
de un silicato de calcio-magnesio-aluminio corriente del  
comercio, de la composición siguiente : 32,27% de SiO<sub>2</sub>;  
18,43% de CaO; 17,42% de MgO; 9,11% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,24% de  
Na<sub>2</sub>O; pérdida de calentamiento 20,05%, como medio auxi-  
240 liar de cristalización así como 2 partes de p-cumolsul-  
fonato sódico, y se procedió luego a su elaboración en  
placas y ruedas dentadas según el Ejemplo 1.2. de 100  
placas, cayeron automáticamente 90 piezas con una perma-  
nencia en el molde de 5 segundos, con 15 segundos caye-  
245 ron 94 y con 25 segundos cayeron 98. La viscosidad espe-  
cífica relativa de estas placas era de 1,24 dl/g. De 100  
ruedas dentadas cayeron automáticamente 91 con una per-  
manencia en el moldeo de 20 segundos, con 40 segundos ca-  
yeron 96 y con 60 segundos cayeron 100. La viscosidad es-  
250 pecífica relativa de este material era de 1,23 dl/g.

Esta Patente de Invención se corresponde a la deposita-  
da en Alemania (República Federal Alemana) con el número  
P 19 45 102.6, y tiene prioridad de fecha 5 de Septiembre de  
1969, por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigen-

383367



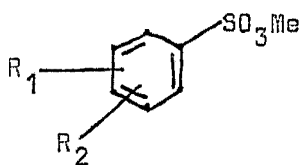
255 te Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del  
Convenio de la Unión de París.

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la obtención de materiales termoplásticos de moldeo por inyección, caracterizado por mezclarse según normas conocidas:

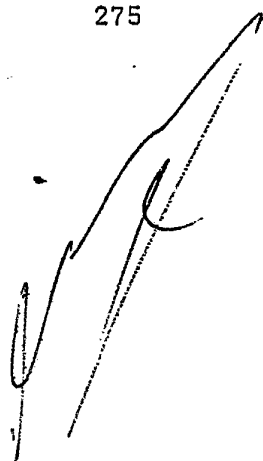
- 260 (a) poliésteres lineales saturados de ácidos dicarboxílicos aromáticos y eventualmente hasta un 10% molar, referido a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos, de ácidos dicarboxílicos alifáticos y de dioles alifáticos o cicloalifáticos saturados, y
- 265 (b) 0,05 - 2% en peso, referido a la cantidad de poliéster, de materias sólidas inorgánicas e inertes, de un tamaño de partículas inferior a 5µ, y
- (c) 0,02 - 8% en peso, referido a la cantidad de poliéster, de un sulfonato aralquílico alcalino de la fórmula general

270



encontrándose R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, que representan restos de hidrocarburos saturados o sin saturar, de cadena recta o ramificada, con hasta 18 átomos de carbono, en un punto cualquiera del anillo aromático y donde uno de los restos puede ser

275



383367



eventualmente un átomo de hidrógeno.

2). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES TERMOPLAS  
280 TICOS DE MOLDEO, A BASE DE POLIESTERES SATURADOS".

Esta Memoria consta de trece hojas foliadas y meca  
nografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 3 de Septiembre de 1970

*ho*