

383368



-3

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I.P.L.  
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 PARA LA OBTENCION DE MATERIALES TERMOPLASTICOS DE MOLDEO A BASE DE POLIESTERES SATURADOS"

Memoria descriptiva

5 Es conocida la elaboración en cuerpos moldeados, por los procedimientos de inyección o de extrusión, de materiales termoplásticos de moldeo a base de poliésteres lineales saturados de ácidos dicarboxílicos aromaticos. Tambien es sabido que dichos cuerpos moldeados ofrecen una serie de valiosas propiedades, como las de la estabilidad dimensional al ser calentados, y de su dureza, sólo cuando su cristalinidad es suficientemente elevada.



10 Para que el material de poliéster, al ser elabora-  
do en artículos moldeados, alcance con suficiente rapidez en  
el molde calentado la cristalinidad requerida, se ha propues-  
to ya añadirlo, como formadores de núcleos de cristalización  
(agentes de nucleización), materias inorgánicas sólidas, co-  
mo óxidos metálicos, sales alcalinotérreas, polvo de talco,  
15 polvo de vidrio o metales. Las sustancias inorgánicas tie-  
nen que ser de un tamaño de gránulos inferior a  $2\mu$ . Sin em-  
bargo, una sustancia inorgánica insoluble en el poliéster,  
incluso de un muy pequeño tamaño de partículas, no provoca  
normalmente sino una insuficiente nucleización. Algunas po-  
20 cas materias muy determinadas actúan específicamente mejor  
como agentes de nucleización. Ahora bien, se ha comprobado  
que los materiales termoplásticos de moldeo, constituidos  
por una mezcla de

(a) poliésteres lineales saturados de ácidos dicarboxílicos  
25 aromáticos, y eventualmente hasta un 5% molar, referido  
a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos, de ácidos  
dicarboxílicos alifáticos con dioles alifáticos o ciclo  
alifáticos saturados, y

(b) sales de sodio, de litio o de bario de ácidos monocarbo-  
30 xilicos en cantidades de 0,005 a 2 por ciento en peso, y  
preferiblemente 0,02 a 0,5 por ciento en peso, referido  
al poliéster,



35

son muy adecuados para una racional elaboración por el procedimiento de moldeo por inyección en artículos moldeados cristalinos.

40

El efecto especial y sorprendente de las sales mencionadas de ácidos carboxílicos es el de que, en la elaboración de materiales de moldeo de poli(tereftalato de etilenglicol) que contiene dichas sales de ácidos carboxílicos, se alcanza en el molde calentado una suficiente cristalinidad ya después de un corto tiempo, incluso cuando de dichas sales se ha empleado una cantidad muy inferior a la de casi todas las materias inorgánicas investigadas hasta aquí.

45

Como sales de los metales mencionados pueden emplearse las sales de ácidos monocarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos con hasta 20 átomos de carbono.

50

Para la obtención de los materiales según la invención a base de poliésteres, pueden emplearse, por ejemplo, las sales de los ácidos siguientes; ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido caprílico, ácido esteárico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido benzoico, ácido p-terciobutilbenzoico o ácido naptalín-1-carboxílico.

55

Según la invención, pueden también emplearse mezclas



de sales de los ácidos mencionados con los metales menciona-  
dos. Preferiblemente, se emplean las sales en forma molida,  
de un tamaño de gránulos inferior a  $10\mu$ . La cantidad de las  
sales añadidas al poliéster es de 0,005 a 2%, y preferible-  
60 mente de 0,02 a 0,5 por ciento en peso referido al poliéster  
empleado.

La adición y mezcla de las sales con el poliéster  
puede verificarse de distintas maneras. Por ejemplo, pueden  
mezclarse en secadero de cabeceo granulado de poliéster y  
65 sal, distribuyéndose la sal uniformemente sobre la superfi-  
cie de los gránulos del granulado. La mezcla propiamente di-  
cha es realizada luego por el tornillo sin fin de la máquina  
de moldeo por inyección.

Sin embargo, se puede también fundir y homogeneizar  
70 en la prensa de extrusión el granulado mezclado con la sal de  
la manera que se acaba de describir, someterlo a extrusión en  
agua y granularlo. El material así tratado tiene entonces to-  
davía que ser secado y eventualmente condensado ulteriormente  
en forma sólida.

Por fin, la sal, cuando se trata de la sal de un  
75 ácido que hierve a una temperatura inferior a  $180^{\circ}\text{C}$ . a 760  
Torr., puede ser añadida a la carga de poliéster antes o du-  
rante la policondensación sí, mediante una adecuada conduc-  
ción de la reacción, se vela porque la policondensación en  
80 la masa de fusión dure menos de 4 horas.



85

Como poliéster lineal saturado de ácidos dicarboxílicos aromáticos, se emplea preferiblemente el poli(tereftalato de etilenglicol). Sin embargo, pueden también emplearse otros poliésteres, por ejemplo policiclohexano-1,4-dimetilol-tereftalato.

90

También pueden emplearse poli(tereftalatos de etilenglicol) modificados que, además de ácido tereftálico, contengan otros ácidos dicarboxílicos aromáticos o también alifáticos como unidades fundamentales, por ejemplo ácido isoftálico, ácido naftalín-dicarboxílico-2,6 o ácido adípico. Además, pueden emplearse poli(tereftalatos de etilenglicol) modificados que, además de glicol etilénico, contengan otros dioles alifáticos, como por ejemplo glicol neopentílico o butandiol-1,4 como componente alcohólico. También pueden emplearse poliésteres de ácidos oxicarboxílicos.

95

La masa de poliéster tiene que contener la menor cantidad posible de humedad, preferiblemente menor del 0,01 por ciento en peso.

100

Para reducir la absorción de humedad, el material de moldeo de poliéster granulado puede ser provisto de un revestimiento de un materia hidrófoba inerte, como por ejemplo parafina o cera. Tales ceras pueden también ser importantes para mejorar las propiedades de flujo, es decir para influir en el comportamiento reológico. Puede eventualmente influirse adicionalmente en la facilidad de desmoldeo del arti

105



110 culo inyectado acabado mediante adiciones especiales al granulado acabado de poliéster. Menciónense, por ejemplo, las sales de cera montañesa neutras o parcialmente neutralizadas o las sales de esterés de cera montañesa y además los sulfonatos alcalinos de parafina y los sulfonatos alcalinos de olefina.

115 Para mejorar la resistencia al choque, pueden mezclarse de manera conocida con los poliésteres adecuados a los polímeros, como por ejemplo los copolímeros de etileno con acetato de viniló, etileno con ésteres acrílicos o butadieno con estireno.

120 La proporción de poliéster del material acabado de moldeo debe tener una viscosidad específica reducida, medida en una solución de 1 g de poliéster en 100 ml de una mezcla de fenol/tetracloroetano en una relación de peso de 3:2 a 25<sup>o</sup> C., comprendida entre 0,9 y 2,0 dl/g, y preferiblemente comprendida entre 1,0 y 1,6 dl/g. Si la viscosidad específica reducida de la proporción de poliéster en el material de moldeo es demasiado baja, el material de moldeo puede ser condensado ulteriormente en fase sólida por procedimientos conocidos. Si el material de moldeo es obtenido por homogeneización en la prensa de extrusión, es conveniente, al elegirse el poliéster inicial, tener en cuenta una eventual degradación del poliéster y la caída, con ella relacionada, de la viscosidad específica reducida.

130 Para obtener artículos moldeados por inyección de



buen grado de cristalización, es conveniente mantener sufi-  
cientemente elevada, por encima de la temperatura de transi-  
ción de segundo orden, la temperatura de moldeo. En el caso  
de materiales de moldeo de poliésteres a base de un poli(ter-  
135 reftalato de etilenglicol) modificado, se prefieren tempera-  
turas de moldeo comprendidas entre 120° y 160°.

Los materiales de moldeo según la presente inven-  
ción permiten la obtención de cuerpos moldeados de alta cali-  
dad provistos de gran estabilidad dimensional, como por ejem-  
140 plo ruedas dentadas y engranajes cónicos, cremalleras, discos  
de acoplamiento, elementos de guía y similares.

#### Ejemplo 1

Se mezcló granulado de poli(tereftalato de etilen-  
glicol)-de un tamaño de gránulos de aprox. 2,5 mm, de una vis-  
145 cosidad específica reducida de 1,48 dl/g (medida a 25° C en  
una solución de 1 g de poliéster en 100 ml de una mezcla de  
fenol y de 1,1,2,2-tetracloroetano en una relación de peso de  
3:2) y un contenido de agua de <0,005%-con 0,15 por ciento en  
peso de estearato sódico (tamaño medio de partículas 8  $\mu$ ),  
150 durante 8 horas, en un mezclador herméticamente cerrado, con  
exclusión de humedad y a 50 revoluciones del recipiente mez-  
clador por minuto.

El granulado de poliéster, así provisto superficial-  
mente de estearato sódico, fue inyectado directamente en una  
155 máquina de moldeo por inyección, bajo nitrógeno en el embudo



de alimentación, en placas de unas dimensiones de 60 x 60 x 2 mm, siendo de 141º C la temperatura de moldeo. Después de un tiempo de inyección y de compresión de 15 seg., se dejaron las placas en el molde durante cierto tiempo para que  
 160 acabasen de cristalizar. La densidad media de las placas así obtenidas, según el tiempo de permanencia regulado cada vez, está indicada en la Tabla siguiente:

	Tiempo de permanencia en segundos	10	25	45	60
165	Densidad en g/cm <sup>3</sup>	1,369	1,372	1,372	1,373

Los valores de la Tabla indican que, después de un tiempo de permanencia de 25 segundos, la densidad, y por lo tanto la cristalinidad, se han acercado al valor final posible lo suficiente para impedir una deformación del material por cristalización ulterior, en caso de empleo a elevada temperatura.  
 170

Las densidades indicadas en este Ejemplo y en los Ejemplos siguientes son los del poliéster puro, ya que sólo ellos informan sobre su grado de cristalinidad. La influencia en la densidad del estearato sódico añadido y mezclado fue deducida por cálculo suponiendo una simple aditividad proporcional de las densidades, lo cual es admisible en primera aproximación. La densidad fue medida según DIN 53 479 en ciclohexano a 25º C.  
 175  
 280

Si se le añade de igual manera al mismo granulado de poliéster carbonato de calcio u óxido de magnesio molidos,



185 se llega al valor final posible solo después de tiempos de permanencia considerablemente más largos, y precisamente de cerca de 65 segundos y 90 segundos.

Ejemplo 2

190 Se mezcló granulado de poli(tereftalato de etilenglicol) de una viscosidad específica de 1,62 dl/g, con un contenido de agua de < 0,005 por ciento, con 0,04 por ciento en peso de acetato sódico anhidro (tamaño medio de partículas 5  $\mu$ ), durante 8 horas, en un mezclador herméticamente cerrado, con exclusión de humedad y a 50 revoluciones del recipiente mezclador por minuto.

195 El granulado de poliéster, así superficialmente provisto de acetato sódico, fue fundido en un aparato vertical de extrusión a 275 $\pm$  C., homogeneizado, extruído en agua en forma de alambre y granulado. El granulado así obtenido fue secado y cristalizado en un secadero de cabeceo a 0,2 Torr., durante 3 horas, a 100 $\pm$  C., y durante 3 horas a 180 $\pm$  C. A continuación, se condensó ulteriormente el material de 200 poliéster en el mismo secadero de cabeceo a 240 $\pm$  C. y a 0,2 Torr., durante 1,5 horas, hasta una viscosidad específica reducida de 1,45 dl/g.

205 El material así obtenido fue inyectado, de la manera descrita en el Ejemplo 1, en placas de un espesor de 2 mm. La Tabla siguiente indica la densidad de las placas obtenidas según el tiempo de permanencia en el molde:



	Tiempo de permanencia en segundos				
	10	25	45	60	
210	Densidad en g/cm <sup>3</sup>	1,367	1,371	1,372	1,372

Como indica la Tabla, las placas inyectadas tienen, a los 25 segundos, una densidad, y por tanto cristalinidad, suficientemente elevada para poseer las propiedades del material mencionadas al principio.

215

Ejemplo 3

De manera conocida y corriente, se transesterificaron 10 kg de tereftalato de dimetilo y 8,8 kg de glicol etilénico con un catalizador de transesterificación corriente del comercio. A continuación, se añadieron a la carga 10 g de formiato sódico, juntamente con el catalizador de condensación (por ejemplo,  $Sb_2O_3$  o  $GeO_2$ ) suspendido en 200 ml de glicol. Luego, en el transcurso de una hora y agitando, se bajó la presión en el recipiente de condensación de 760 Torr. a 0,07 Torr. y se llevó la temperatura de la carga de 220° a 285° C., regulando la correspondiente temperatura exterior, continuándose a condensar en estas condiciones. A las 2½ horas después de empezar la reducción de la presión, el poliéster había alcanzado una viscosidad específica reducida de 0,9 dl/g, extrayéndose en agua helada y granulándose.

220

225

230

Después de un secado de 3 horas primero a 100° C y luego a 180° C, a 0,4 Torr, el material fue condensado ulteriormente a 240° C. y a 0,2 Torr. en 8 - 10 horas en el seca-



235 dero de cabeceo hasta una viscosidad específica reducida de 1,45 dl/g.

240 Como se describe en el Ejemplo 1, el material así obtenido fue inyectado en placas en la prensa de moldeo por inyección. Después de un tiempo de permanencia de 25 segundos, dichas placas tenían ya una densidad de 1,370 g/cm<sup>3</sup> y podían ser desmoldeadas automáticamente.

245 Esta Patente de Invención se corresponde a la depositada en Alemania (República Federal Alemana) con el número P 19 45 101.5 y tiene prioridad de fecha 5 de Septiembre de 1969, por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de Paris.

REIVINDICACIONES

250 1).- Procedimiento para la obtención de materiales termoplásticos de moldeo, caracterizado por estar éstos constituidos por una mezcla, según métodos conocidos, de

255 (a) poliésteres lineales saturados de ácidos dicarboxílicos aromáticos y eventualmente hasta un 5 por ciento molar, referido a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos, de ácidos dicarboxílicos alifáticos con dioles alifáticos o cicloalifáticos saturados, y

(b) sales de ácidos monocarboxílicos de Li, Na o Ba, en cantidades de 0,005 a 2 por ciento en peso referido a los poliésteres, siendo inferior a 10µ el tamaño de partícu-



las de las sales de ácidos carboxílicos.

260

2).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por contener como poliéster poli(tereftalato de etilenglicol).

265

3).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que la cantidad de las sales de ácidos carboxílicos, referida al poliéster, está comprendida entre 0,02 y 0,5 por ciento en peso.

4).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES TERMOPLASTICOS DE MOLDEO A BASE DE POLIESTERES SATURADOS"

270

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

Madrid, 3 de septiembre de 1970