



CONFEDERAZIONE SVIZZERA

UFFICIO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

⑤ Int. Cl.³: C 08 L 67/02
C 08 K 5/42
C 08 G 63/18

Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein

Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein



⑫ FASCICOLO DEL BREVETTO A5

618 206

⑪ Numero della domanda: 14461/73

⑫ Data di deposito: 10.10.1973

⑬ Priorità: 12.10.1972 IT 30386/72

⑭ Brevetto rilasciato il: 15.07.1980

⑮ Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 15.07.1980⑯ Titolare/Titolari:
Montecatini Edison S.p.A., Milano (IT)⑰ Inventore/Inventori:
Carlo Nicora, Varese (IT)
Andrea Mattiussi, Bollate/Milano (IT)
Antonio Vandì, Saronno/Varese (IT)⑱ Mandatario:
Dr. Mario Pozzi, Lugano

⑤④ Procedimento per la preparazione di resine termoplastiche per stampaggio ad iniezione a base di poliesteri saturi.

⑤⑦ Per la preparazione di composizioni da stampaggio termoplastiche aventi elevata velocità di cristallizzazione. Si aggiunge ad un poliestere lineare del tipo del polietilentereftalato 0,05-1,5 % in peso di un sale alcalino o alcalino-terroso di un acido organico solfonico di data formula (I), come ad esempio il sale sodico dell'acido isetionico od acetilisetionico, della taurina, dell'acido N-metil-N-palmitoiltaurico o di un acido alcansolfonico.

L'aggiunta di tali solfonati, che può essere effettuata prima, durante o dopo la preparazione del poliestere, consente per la loro duplice azione nucleante e lubrificante di abbreviare il ciclo di stampaggio ad iniezione e quindi di accrescere la velocità di produzione, ed inoltre permette di ottenere manufatti dotati di stabilità dimensionale e di stabilità di forma a temperature elevate.

Viene così evitata completamente l'aggiunta di sostanze inorganiche solide e quindi la comparsa di agglomerati e cricche che ne deriva con la diminuzione di resilienza degli oggetti finiti che ne consegue.

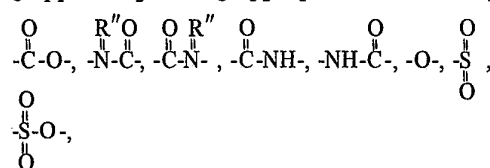
Le non pregiudicate caratteristiche tecnico-applicative del poliestere che derivano dalla aggiunta di tali solfonati permettono un aumento notevole del ritmo di produzione con prodotti finiti di elevate caratteristiche meccaniche (resilienza).



dove:

Me = metallo alcalino o alcalino-terroso;

R = atomo d'idrogeno o un radicale alchilico, arilico o aralchilico contenente da 1 a 20 atomi di carbonio;

R' = radicale alchilenico lineare o ramificato a 1 o più atomi di carbonio, che nelle sue ramificazioni può contenere gruppi polari come -COOR" o -CH₂COOR",X = gruppo -CH₂ o un gruppo polare come -OC(=O)-,

dove R" è un radicale idrocarburico.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per preparare composizioni di stampaggio termoplastiche dotate di elevata velocità di cristallizzazione, caratterizzato dal fatto che ad un poliestere lineare saturo, ottenuto da un acido bicarbossilico aromatico o sua miscela con piccole quantità di un acido bicarbossilico alifatico, e da un glicole saturo alifatico o cicloalifatico si aggiunge 0,05 - 1,5% in peso, di uno o più composti solfonati organici di formula generale:

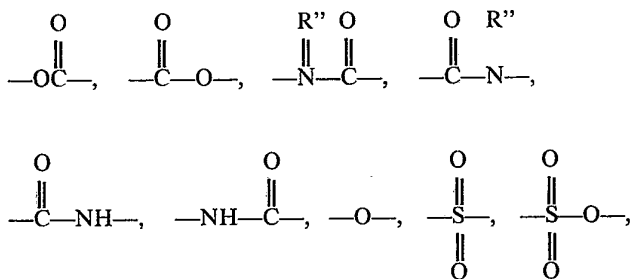


in cui Me è un metallo alcalino o alcalino terroso,

R può essere un metallo d'idrogeno o un radicale alchilico, arilico o aralchilico contenente da 1 a 20 atomi di carbonio,

R' è un radicale alchilenico lineare o ramificato a 1 o più atomi di carbonio, che nelle sue ramificazioni può contenere gruppi polari come $-COOR''$ o $-CH_2COOR''$,

X può essere un gruppo $-CH_2$ o un gruppo polare come



R'' essendo un radicale idrocarburico.

2. Procedimento per preparare composizioni di stampaggio secondo la rivendicazione 1, in cui come composto solfonato organico si impiega l'isetionato sodico o suoi derivati come l'acetilisetionato sodico e l'estere dell'isetionato sodico con gli acidi derivati dalla noce di cocco, la taurina ed i suoi derivati come N-metil-N-palmitoiltaurato sodico, gli esteri del solfosuccinato sodico come il diisottilsolfosuccinato sodico, gli alcansolfonati lineari o ramificati come il pentadecansolfonato sodico.

3. Procedimento per preparare composizioni di stampaggio secondo le rivendicazioni 1 e 2, in cui come poliestere si impiega un polietilentereftalato avente viscosità intrinseca compresa fra 0,5 e 2,0 di g^{-1} .

4. Procedimento per preparare composizioni di stampaggio secondo le rivendicazioni 1, 2 e 3, in cui al poliestere si aggiunge anche un nucleante solido inorganico.

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per preparare composizioni adatte allo stampaggio ad iniezione a base di poliesteri lineari saturi e più in particolare a base di polietilentereftalato.

E' noto che resine termoplastiche a base di poliesteri saturi di acidi bicarbossilici aromatici possono essere impiegate per preparare manufatti mediante stampaggio ad iniezione od estrusione.

Il polietilentereftalato in particolare presenta eccellenti proprietà fisiche quando è cristallino e può essere usato per applicazioni meccaniche che richiedono prestazioni elevate.

Tuttavia il polietilentereftalato cristallizza lentamente dal fuso e gli articoli stampati presentano tensioni interne in parte dovute ad una crescita degli sferuliti non uniforme e ai lunghi tempi di cristallizzazione.

L'aggiunta di agenti di nucleazione aumenta la velocità di cristallizzazione fornendo un gran numero di centri che iniziano la formazione degli sferuliti.

Si è già proposto di aggiungere al polietilentereftalato come agente di nucleazione sostanze inorganiche solide finemente suddivise, per aumentare la velocità di cristallizzazione della massa poliestere iniettata nello stampo. Si raggiunge così un aumento della cristallinità e della densità delle parti finite, ottenute per stampaggio ad iniezione, e quindi un miglioramento della stabilità dimensionale e della stabilità di forma a temperature elevate.

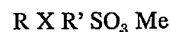
Come sostanze inorganiche solide sono state citate sostanze come ad esempio ossidi metallici, sali di metalli alcalino-terrosi, polvere di talco, polvere di vetro o metalli. Le sostanze inorganiche devono presentare granulometria inferiore a 5 μ .

Dette sostanze inorganiche sono in genere difficilmente disperdibili in maniera omogenea nella massa di poliestere e si constata sovente che i pezzi stampati aderiscono alle pareti dello stampo complicando notevolmente l'operazione di stampaggio.

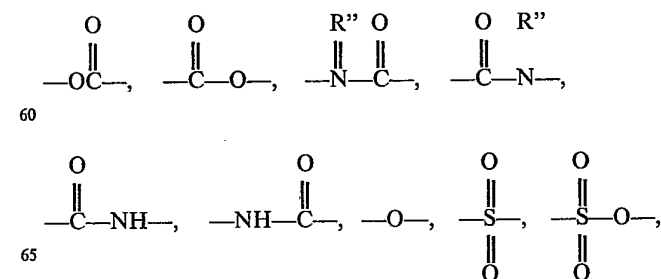
Gli agenti di nucleazione inorganici possono essere usati in combinazione con alcune sostanze liquide in grado di favorire ulteriormente la cristallizzazione del polietilentereftalato. Possono inoltre essere impiegati insieme a sostanze quali i solfonati aromatici capaci di favorire l'estrazione del pezzo formato dallo stampo (v. domanda di brevetto olandese 7 012 640). I solfonati aromatici non possono però sostituire completamente i nucleanti inorganici in quanto non possiedono proprietà nucleanti.

E' quindi desiderabile disporre di un agente di nucleazione facilmente ed uniformemente disperdibile nella massa di poliestere che permetta di accorciare notevolmente i tempi di cristallizzazione del polimero e di ottenere mediante cicli di stampaggio relativamente brevi pezzi ben formati e dimensionalmente stabili.

Si è ora inaspettatamente trovato che si possono preparare composizioni termoplastiche dotate di elevata velocità di cristallizzazione e che permettono cicli di stampaggio relativamente brevi aggiungendo un poliestere lineare saturo ottenuto da un acido bicarbossilico aromatico o sua miscela con piccole quantità di un acido bicarbossilico alifatico, e da un glicole saturo alifatico o cicloalifatico si aggiunge 0,05 - 1,5% in peso, di uno o più composti solfonati organici di formula generale:



in cui Me è un metallo alcalino o alcalino terroso, R può essere un metallo d'idrogeno o un radicale alchilico, arilico o aralchilico contenente da 1 a 20 atomi di carbonio, R' è un radicale alchilenico lineare o ramificato a 1 o più atomi di carbonio, che nelle sue ramificazioni può contenere gruppi polari come $-COOR''$ o $-CH_2COOR''$, X può essere un gruppo $-CH_2$ o un gruppo polare come



R'' essendo un radicale idrocarburico.

I composti organici solfonati della presente invenzione agiscono sia da agenti nucleanti sia da agenti di estrazione della forma. Poiché fondono all'atto della lavorazione si raggiunge una più fine suddivisione nel poliestere e quindi una maggiore efficacia di quanto sarebbe per esempio possibile con la semplice aggiunta di sostanze solide inorganiche. Inoltre essi non danno luogo nel poliestere a comparsa di agglomerati, rilevabili invece nel caso di aggiunta esclusiva di sostanze solide inorganiche. La comparsa di tali agglomerati può provocare difetti e quindi una diminuzione di resilienza degli oggetti finiti, ottenuti per iniezione.

Mediante aggiunta di composti solfonati secondo la presente invenzione si può notevolmente abbreviare il ciclo di iniezione e quindi la velocità di produzione, senza pregiudicare le caratteristiche tecnico-applicative del poliestere.

Pertanto non soltanto è possibile sostituire parzialmente con i suddetti solfonati le sostanze inorganiche solide: queste ultime possono anche essere totalmente tralasciate purché si incorporino quantità sufficienti di composti solfonati.

Come solfonati organici possono essere impiegati l'isetionato sodico ed i suoi derivati, ad es. l'acetilisetionato sodico e l'estere dell'isetionato sodico con gli acidi derivati dalla noce di cocco, la taurina ed i suoi derivati come l'N-metil-N-palmitoiltaurato sodico, gli esteri del solfosuccinato sodico come il diisottilsolfosuccinato sodico, gli alcansolfonati lineari o ramificati, ad esempio il pentadecansolfonato sodico.

I composti solfonati che agiscono da agenti nucleanti e di estrazione dallo stampo possono essere aggiunti al poliestere sia all'atto della preparazione del poliestere, prima o durante la policondensazione, che al polimero già preparato.

In questo caso la dispersione del solfonato sul granulo può essere effettuata mediante l'ausilio di un solvente o direttamente in tamburo rotante. Per ottenere una migliore omogeneizzazione è preferibile rigranulare in estrusore i granuli così rivestiti.

Come poliestere, si presta soprattutto il polietilentereftalato. Si possono però anche usare altri poliesteri, per esempio policicloesan-1,4-dimetiloltereftalato. Sono altresì adatti poliesteri che come componente acido, accanto all'acido tereftalico, contengono sino al 5% in moli di altri acidi dicarbossilici aromatici o alifatici, per esempio gli acidi isoftalico, naftalin-2,6-dicarbossilico o adipico, o come componente alcoolico, accanto all'etilenglicol, sino al 30% in moli di altri dioli alifatici, per esempio 2,2-dimetilpropandiolo-1,3 oppure butandiolo-1,4- o sino all'1% di tetrol, per esempio 1,1,4,4-tetrametilolcicloesano. Si possono anche impiegare poliesteri da acidi ossicarbossilici. I poliesteri devono presentare viscosità intrinseca (misurata su una soluzione di fenolo/tetracloroetano, 50 : 50 a 25°C compresa fra 0,5 e 2,0 dl/g, di preferenza tra 0,8 e 1,6 dl/g).

Quando non è possibile raggiungere i valori desiderati di viscosità intrinseca mediante policondensazione allo stato fuso, si ricorre alla polimerizzazione allo stato solido da condurre su granuli di adatta pezzatura prima o dopo l'aggiunta del solfonato organico.

I granuli di poliestere possono essere ricoperti con 0,01 sino a 1% in peso, preferibilmente 0,05 sino a 0,5% in peso, e in modo particolarmente preferito 0,1 sino a 0,4% in peso rispetto al poliestere di cere a punto di fusione compreso tra 50 e 150°C.

La viscosità intrinseca del manufatto deve essere compresa fra 0,5 e 1,6 dl/g⁻¹ e preferibilmente fra 0,7 e 1,3 dl/g⁻¹. Tali valori possono essere ottenuti sia stampando il polimero avente una viscosità intrinseca leggermente superiore sia innalzando la viscosità intrinseca del polimero durante lo stampaggio o in un'estrusione preliminare mediante aggiunta di sostanze polifunzionali in grado di reagire con i gruppi terminali del polimero.

Nella formulazione della resina da stampaggio possono essere aggiunti altri additivi quali: agenti inorganici di nucleazione (es. talco, pirofillite, carbonato di calcio, ecc.), pigmenti e modificanti organici aventi lo scopo di migliorare la resistenza all'urto (per esempio una gomma reticolata).

Per l'ottenimento di manufatti cristallini e dimensionalmente stabili è opportuno che lo stampo sia termostato a temperatura compresa fra 100° e 150°C.

L'effetto dei composti solfonati sulla velocità di cristallizzazione del poliestere saturo lineare è stato determinato misurando al calorimetro differenziale la temperatura alla quale il picco di cristallizzazione presenta il suo massimo (T_c). Queste misure sono state effettuate raffreddando a due diverse velocità (16 e 32°C/minuto) i campioni portati a 30 ÷ 40°C al di sopra del punto di fusione in modo da cancellare ogni traccia di «memoria cristallina». Tanto più elevata è la T_c , tanto maggiore è l'effetto nucleante del composto solfonato. Il calorimetro impiegato per le misure è un calorimetro PERKIN-ELMER DSC/16.

I granuli preparati nei diversi modi su esposti sono stati inoltre impiegati per l'ottenimento mediante stampaggio ad iniezione di dischi (diametro 10 cm, spessore 3 mm) con temperatura del cilindro prossime ai 285°C e dello stampo ai 140°C. Il ciclo di lavorazione è stato variato scegliendo tempi di permanenza nello stampo compresi tra i 7 e i 100 secondi. E' stato così osservato il tempo di permanenza minimo per ottenere un oggetto non deformato durante l'espulsione o il successivo raffreddamento a temperatura ambiente. Non sono stati considerati tempi superiori ai 100 secondi perché privi di significato pratico dal punto di vista della trasformazione industriale di un materiale polimerico.

Questo tempo di permanenza è funzione di due diversi parametri: la velocità di cristallizzazione del polimero e la capacità del manufatto di scivolar via dall'impronta. Si avranno quindi tempi di permanenza in stampo tanto più brevi quanto più efficace sarà l'additivo solfonato come nucleante e come lubrificante.

I seguenti esempi, non limitativi, illustrano meglio l'oggetto della presente invenzione.

Esempio 1

500 g di «monomero» ottenuto dalla reazione di un acido tereftalico con glicole etilenico ed avente un rapporto molare totale glicole/acido di circa 1,3 vengono additivati di 0,033 g di Sb_2O_3 e fusi in un reattore di policondensazione. A 230°C si aggiungono 0,133 g di H_3PO_3 e quindi, nel giro di un'ora la temperatura è portata gradualmente a 285°C mentre la pressione viene ridotta a 0,1-0,3 mm Hg. La reazione viene proseguita fino a raggiungere una viscosità intrinseca del polimero di 0,6-1,0 dl/g.

L'aggiunta del solfonato organico viene effettuata assieme all' H_3PO_3 (Procedura A) o 30' dopo il raggiungimento dei 285°C (Procedura B).

La tabella 1 mostra i risultati ottenuti mediante calorimetria differenziale su campioni contenenti vari solfonati. Tali risultati indicano che, tenuto conto delle concentrazioni, i composti solfonati più attivi come agenti di nucleazione sono quelli corrispondenti alla definizione data nel testo.

TABELLA 1

Nucleante	Procedura di aggiunta	Peso di nucleante/ 100 g di polimero	Millimoli di nucleante/ 100 g di polimero	Viscosità intrinseca dl/g	Tc °C con raffreddamento di:	
					16°C/min	32°C/min
—	—	—	—	0,73	174	155
Fenopon AC 78 (*)	B	0,5	1,47	0,66	209	193
» »	A	0,25	0,73	0,65	179	166
Fenopon TN 74 (**)	B	0,5	1,25	0,67	200	178
Diisoottilsolfosuccinato di Na	A	0,5	1,12	0,66	199	190
»	B	0,5	1,12	0,68	207	193
»	A	1,0	2,25	0,66	194	187
Acetilsetionato di Na	B	0,5	2,63	0,60	210	199
»	B	0,75	3,94	0,64	206	193
Isetionato di Na	B	0,5	3,4	0,89	202	192
Pentadecansolfonato di Na (pur. 75%)	A	0,5	1,26	0,80	198	184
P-Toluensolfonato di Na	OA	0,5	2,58	0,62	185	172
Dodecilbensensolfonato di Na (pur. 88%)	A	0,5	1,26	0,95	163	—
Dimetilsolfosoftalato di Na	A	0,5	1,69	0,72	182	166

(*) Nome commerciale dell'estere dell'isetionato di Na con gli acidi della noce di cocco (G.A.F.)

(**) Nome commerciale dell'N-metil-N-palmitoiltaurato di Na (G.A.F.)

Esempio 2

7,5 kg di «monomero» ottenuto dalla esterificazione continua di acido tereftalico con glicole etilenico ed avente un rapporto molare totale glicole/acido = 1,26 vengono fusi in un reattore di policondensazione aumentando gradualmente la temperatura.

A 230°C vengono aggiunti 2,02 g di H_3PO_3 ed a 250°C 1,40 g di Sb_2O_3 . A partire da 250°C la pressione viene diminuita con gradualità mentre la temperatura viene fatta salire fino a raggiungere valori di 277°C e 0,1 mm Hg di pressione residua. Dopo circa un'ora dal raggiungimento delle condizioni suddette viene aggiunto il composto solfonato in ragione di 0,5% calcolato sul polimero finale. La policondensazione viene proseguita ancora per 25-30' fino al raggiungimento della viscosità intrinseca desiderata.

Il polimero viene quindi estruso sotto forma di «spaghetti» e ridotto in chips mediante taglierina.

35 Previo essiccamento, il polimero viene poi sottoposto ad un trattamento in tamburo rotante per aumentare la viscosità intrinseca. Le condizioni sono: 220°C, 0,02 mm Hg, 30-60 ore in funzione della viscosità iniziale e finale.

In una prova analoga di confronto non è stato aggiunto nessun composto solfonato.

40 La tabella 2 riporta per ogni campione di polimero i dati ottenuti mediante calorimetria differenziale e la valutazione del tempo minimo di permanenza nello stampo.

Esempio 3

45 100 parti in peso di granuli di polietilentereftalato con un contenuto di umidità inferiore allo 0,02% in peso e viscosità intrinseca 1,40 dl/g (misurata su una soluzione in fenolo/tetracloroetano 50 : 50 a 25°C) vengono rullati per un'ora con 0,5 parti in peso di un composto solfonato. I granuli così rivestiti vengono omogeneizzati ad una temperatura di 275°C ca. in un estrusore. Il granulato viene quindi essiccato

TABELLA 2

Campione	Nucleante	(η) (dl/g)	Tc (°C) con raffreddamento di:		Tempo di permanenza minima nello stampo in secondi
			16°/min	32°/min	
A	—	1,15	172,4	157,6	> 100
B	acetilsetionato	1,1	208,6	194,9	90
C	diisoottilsolfosuccinato sodico	1,05	205,0	191,4	90
D	Fenopon TN 74	1,22	187,2	171,3	90
E	Fenopon AC 78	1,20	204,2	197,2	45

nuovamente fino a un contenuto di umidità inferiore allo 0,02% in peso. La sua viscosità intrinseca è compresa tra 1,10 e 1,20 dl/g. Questo granulato viene quindi impiegato per l'ottenimento mediante stampaggio ad iniezione di dischi di diametro 10 cm e spessore 3 mm con temperature del cilindro di 285°C ca. e dello stampo di 140°C.

Tutti i risultati sono raccolti in tabella 3.

Come termine di paragone è stato riportato anche il campione F privo di nucleante, ottenuto facendo subire al polietilentereftalato di partenza gli stessi trattamenti (estrusione, essiccamento, ecc.) previsti per i campioni G ÷ L. I dischi ottenuti da polimero additivato hanno densità di 1,385 g/cm³, mentre il disco del campione F ha densità 1,375 g/cm³.

Esempio 4

Con la stessa metodologia descritta nell'esempio 3 vengono preparati due campioni (M ed N della tabella 4) di polietilentereftalato a viscosità intrinseca 0,55 dl/g, contenenti il primo 0,5 parti in peso di Fenopon AC 78 ed il secondo 0,5 parti in peso di Fenopon AC 78 che 0,45 parti in peso di Talco sempre riferite a 100 parti in peso di polietilentereftalato. Il granulato viene poi portato, mediante post-polimerizzazione in fase solida (a 225°C per 40 ore alla pressione di 0,1 mm Hg) ad una viscosità intrinseca di 1,18 dl/g.

Sui campioni viene effettuata la stessa valutazione tecnologica riferita negli esempi precedenti.

I dati sono raccolti in tabella 4.

TABELLA 3

Campioni di polietilentereftalato omogeneizzati con il nucleante in estrusore

Campione	Nucleante	T _c (°C) con raffreddamento di:		Tempo di permanenza minimo nello stampo in secondi
		16°C/min	32°C/min	
F	—	194,8	179,7	100
G	acetil isetionato sodico	218,1	203	35
H	diisooottilsolfosuccinato sodico	208,6	191,8	90
I	Fenopon TN 74	199,8	183,9	25
L	Fenopon AC 78	201,3	190,2	25

TABELLA 4

Campioni di polietilentereftalato additivati del nucleante mediante estrusione e post-polimerizzati in fase solida

Campione	Nucleante	T _c (°C) con raffreddamento di:		Tempo di permanenza minimo nello stampo in secondi
		16°C/min	32°C/min	
M	Fenopon AC 78	205	194,4	20
N	Fenopon AC 78 + Talco (0,45 phr)	208,2	197	40

Esempio 5

Granuli di polietilentereftalato (100 parti in peso) a contenuto di umidità inferiore allo 0,02% in peso e viscosità intrinseca 1,40 dl/g (misurata su una soluzione in fenolo/tetracloroetano 50 : 50 a 25°C) vengono rullati per un'ora con 0,5 parti in peso di Fenopon AC 78 e 20 parti in peso di un elastomero reticolato di tipo metilmetacrilato-butadiene-stirolo (nome commerciale: Kureha BTA III). La miscela così ottenuta viene poi rigranulata in estrusore a 275°C. Il granulato viene quindi essiccato fino a un contenuto di umidità inferiore allo 0,02% in peso. La sua viscosità intrinseca è 1,19 dl/g.

Sottoposto alle valutazioni descritte negli esempi 2 ÷ 3 sono state riscontrate T_c di 205° e 194,5°C per velocità di raffreddamento di 16° e 32°C/min rispettivamente.

Il tempo di permanenza minimo nello stampo è di 25" e la densità sul manufatto di 1,390 g/cm³.

La resilienza Izod con intaglio misurato su provini ricavati dal disco ha fornito valori di 13 ÷ 15 kg cm/cm contro i 2 ÷ 3 kg cm/cm riscontrati sul prodotto privo dell'antiurtizzante.