



1970

381817

381817

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

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

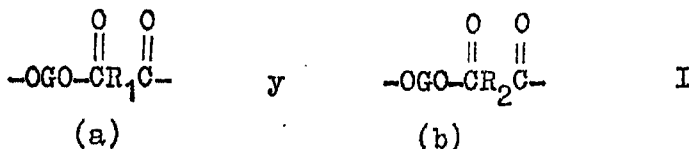
Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Domicilio: WILMINGTON, Delaware, USA.

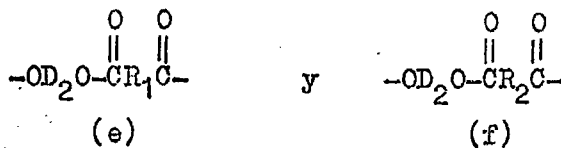
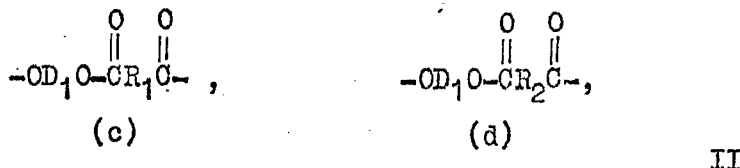
Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ELASTOMERO TERMOPLASTICO SEGMEN TADO DE COPOLIESTER".

Prioridad: de la solicitud de patente estadouni- dense n° 843.243 del 18 julio 1.969.

MGS.-



5 y estando representadas dichas unidades éster de cadena corta por lo menos por dos de las siguientes estructuras:



15 donde G es un radical divalente que permanece después de separar los grupos hidroxilo terminales de un glicol polimérico de cadena larga, es decir, un glicol con un peso molecular superior a 600 aproximadamente y con un punto de fusión inferior a unos 55°C;

20 R₁ y R₂ son radicales divalentes diferentes que permanecen después de separar los grupos carboxilo de diferentes ácidos dicarboxílicos, cada uno de ellos con un peso molecular inferior a 300 aproximadamente;

D₁ y D₂ son radicales divalentes diferentes que permanecen después de separar los grupos hidroxilo de diferentes dioles de bajo peso molecular, es decir, con pesos moleculares inferiores a 250 aproximadamente.

25 Las unidades éster de cadena corta en el copoliés-

381817



1 ter termoplástico constituyen alrededor del 30-60 % del
peso de dicho copoliéster; alrededor del 50-90 % de di-
chas unidades éster de cadena corta en el copoliéster
son idénticas y un homopolímero de estas unidades éster
5 en su intervalo de pesos moleculares formadores de fibras
tiene un punto de fusión superior a 174°C; también un po-
límero formado a partir de las unidades éster del copo-
liéster, todas ellas de cadena corta, tiene un punto de
fusión en su intervalo formador de fibra de pesos molecu-
10 lares inferior a 200°C.

DESCRIPCION DETALLADA

EL término "unidades éster de cadena larga" apli-
cado a las unidades en una cadena de polímero, se refiere
al producto de reacción de un glicol de cadena larga con
15 un ácido dicarboxílico. Estas "unidades éster de cadena
larga", que son una unidad periódica en los copoliésteres
de esta invención, corresponden a las fórmulas (a) o (b)
anteriores. Los glicoles de cadena larga son glicoles po-
liméricos con grupos hidróxi terminales (o tan terminales
20 como sea posible) y un peso molecular superior a 600 apro-
ximadamente y preferiblemente de 600 a 6000 aproximamen-
te. Los glicoles de cadena larga utilizados para preparar
los copoliésteres de esta invención son generalmente poli-
(óxido de alquileo) glicoles o ésteres glicólicos de áci-
25 dos poli(óxido de alquileo) dicarboxílicos. La estructu-



1 ra química de la parte polimérica de cadena larga del
glicol de cadena larga no es crítica y pueden encontrar
se presentes cualesquiera grupos sustituyentes que no in-
terfieran con la polimerización del compuesto con el o
5 los glicoles o el o los ácidos dicarboxílicos, según el
caso, para formar los polímeros de esta invención. Así,
la cadena puede ser un grupo hidrocarburo sencillo diva-
lente, acíclico, alicíclico o aromático, un grupo poli-
(óxido de alquileo), un grupo poliéster, una combina-
10 ción de los mismos o similares, que cumpla los restantes
requisitos establecidos aquí y cualquiera de ellos puede
contener sustituyentes que no interfieran en grado sustan-
cial con la polimerización, para formar copoliésteres de
esta invención. Los grupos hidroxilo funcionales de los gli-
15 coles de cadena larga que reaccionan para formar los co-
poliésteres deben ser grupos terminales en la medida de
lo posible.

El término "unidades éster de cadena corta" apli-
cado a las unidades en una cadena polimérica se refiere
20 a compuestos de bajo peso molecular o unidades de cadena
polimérica con pesos moleculares inferiores a 550 aproxi-
madamente. Se preparan haciendo reaccionar un diol de bajo
peso molecular (inferior a 250 aproximadamente) con un
ácido dicarboxílico para formar una unidad periódica co-
25 rrespondiente a las fórmulas (c), (d), (e) o (f) anterio-
res.

381817



15 JUN

1 El término "ácido dicarboxílico" en el sentido
utilizado aquí se refiere a los equivalentes de los áci-
dos dicarboxílicos en la polimerización por condensación,
es decir, a sus ésteres o derivados formadores de éste-
5 res como cloruros de ácido y anhídridos u otros deriva-
dos que se comporten sustancialmente como ácidos dicar-
boxílicos en una reacción de polimerización con un gli-
col.

10 Los puntos de fusión aquí especificados se deter-
minan por extinción de la luz polarizada observada mien-
tras la muestra se calienta en un microscopio de placa
caliente, sustancialmente por el procedimiento descrito
en "Preparative Methods of Polymer Chemistry", Sorenson
y Campbell, Interscience Publishers, Segunda Edición,
15 1968, págs. 53-55. El punto de fusión es el promedio de
las temperaturas a las cuales la primera y la última par-
tícula de muestra se mezcla con el fondo mientras se ca-
lienta a 1°C/minuto después de templar primero la muestra
durante 30 minutos a una temperatura inferior en unos
20 20°C al punto de fusión aproximado.

25 En comparación con los poliésteres conocidos en la
técnica, los polímeros de la presente invención presentan
una mejora sustancial en (a) el desgarró a mano, (b) la
duración bajo flexión y (c) la resistencia al hinchamiento
en aceites y combustibles de alto contenido en aromáticos
cuando se comparan materiales de dureza similar. La re-

381817

15 JU



1 sistencia a la abrasión y la compresión permanente de
los polímeros también son buenas. Además, los poliésteres de la presente invención alcanzan las propiedades físicas óptimas para pesos moleculares más bajos que se preparan más cómodamente.

5 Los copoliésteres de esta invención se preparan por polimerización de (a) uno o más ácidos dicarboxílicos o sus equivalentes (sus ésteres o derivados formadores de éster como cloruros de ácido, anhídridos, etc.),
10 (b) uno o más glicoles de cadena larga lineal y (c) uno o más dioles de bajo peso molecular, con la condición, sin embargo, de que se utilicen dos o más ácidos dicarboxílicos o sus equivalentes cuando solamente se encuentra presente un diol de cadena corta y se utilicen dos o más dioles de cadena corta cuando solamente se encuentra presente un ácido dicarboxílico o su equivalente. La reacción de polimerización puede ser efectuada por procedimientos convencionales, por ejemplo en masa o en un medio disolvente que disuelva a uno o más de los monómeros.

15 Los ácidos dicarboxílicos monómeros útiles aquí tienen un peso molecular inferior a 300 aproximadamente. Pueden ser aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos. Los ácidos dicarboxílicos pueden contener cualquier grupo sustituyente o combinación de los mismos que no interfieran con la reacción de polimerización. Los ácidos dicarboxí-

25



1 licos representativos son los ácidos tereftálico e
isofotálico, ácido bibenzoico, compuestos dicarboxi
sustituídos con núcleos de benceno tales como bis
(p-carboxifenil)-metano, ácido p-oxi(p-carboxifenil)
5 benzoico, etilen-bis-(ácido p-oxibenzoico), ácido
1,5-naftalendicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarbo
xílico, ácido 2,7-naftalendicarboxílico, ácido fe-
nantralendicarboxílico, ácido antralendicarboxílico,
ácido 4,4'-sulfonildibenzoico, etc. y derivados alquí
10 licos C_1-C_{10} y otros derivados del mismo de sustitu-
ción en el anillo como los derivados halogenados, al-
coxilados ó arílicos. También pueden utilizarse los
hidroxiácidos, como el ácido p-(β -hidroxietoxi)benzoí-
co, siempre que también se encuentre presente un áci-
15 do dicarboxílico aromático.

Los "ácidos dicarboxílicos aromáticos" son áci-
dos carboxílicos en los que cada grupo carboxi está
unido a un átomo de carbono contenido en un anillo de
benceno aislado o fusionado, como los mencionados ante-
riormente. Los "ácidos dicarboxílicos alifáticos" son
20 ácidos en los que cada grupo carboxi está unido a un
átomo de carbono totalmente saturado ó que forma par-
te de un doble enlace olefínico. Si dicho átomo de car-
bono está en un anillo, el ácido es cicloalifático, si nó
es alifático. Los ácidos alifáticos y cicloalifáticos representati-
25



1 vos son ácido sebáico, ácido 1,3- o 1,4-ciclohexanodicar-
boxílico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido succínico,
ácido carbónico, ácido oxálico, ácido itacónico, ácido ace-
5 laico, ácido dimetilmalónico, ácido fumárico, ácido citra-
cónico, ácido alilmalónico, ácido 4-ciclohexeno-1,2-dicarbo-
xilico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido 2,5-dietil-
adípico, ácido 2-etilsubérico, ácido 2,2,3,3-tetrametilsuc-
cínico, ácido ciclopentanodicarboxílico, ácido decanidro-
10 1,5-(o 2,6-)naftilendicarboxílico, ácido 4,4'-biciclohexil
dicarboxílico, 4,4'-metilen-bis(ácido ciclohexilcarboxíli-
co), 3,4-furandicarboxilato y 1,1-ciclobutanodicarboxila-
to. Los ácidos alifáticos preferidos son los ácidos ciclo-
hexanodicarboxílico y adípico. Los ácidos alifáticos pre-
feridos son los ácidos ciclohexanodicarboxílico y adípi-
15 co.

Es importante que el ácido dicarboxílico tenga un pe-
so molecular inferior a 300 aproximadamente y se prefieren
los ácidos aromáticos de 8 a 16 átomos de carbono. Son es-
20 pecialmente preferidos los ácidos fenilendicarboxílicos,
como el ácido tereftálico e isoftálico. El requisito rela-
tivo al peso molecular del ácido pertenece al propio ácido
y no a su éster o derivado formador de éster. Así, el éster
de un ácido dicarboxílico con un peso molecular superior a
300 está incluido en esta invención siempre que el ácido
25 tenga un peso molecular inferior a 300 aproximadamente.

381817



15

1 Entre los dioles de bajo peso molecular (inferior a
250 aproximadamente) que reaccionan para formar unidades
éster de cadena corta de los copoliésteres se encuentran
los compuestos dihidroxi acíclicos, alicíclicos y aromá-
5 ticos. Son preferidos los dioles de 2 a 15 átomos de car-
bono, como etilenglicol, propilenglicol, isobutilenglicol,
tetrametilenglicol, pentametilenglicol, 2,2-dimetiltrime-
tilenglicol, hexametilenglicol y decametilenglicol, dihidro-
xiciclohexano, ciclohexanodimetanol, resorcinol, hidroqui-
10 nona, 1,5-dihidroxi naftaleno, etc. Son especialmente pre-
feridos los dioles alifáticos que contienen de 2 a 8 áto-
mos de carbono. Entre los bis-fenoles que pueden ser utili-
zados se encuentran el bis(p-hidroxi)difenilo, bis(p-hidro-
xifenil)metano y bis(p-hidroxifenil)propano. Los deriva-
15 dos de dioles equivalentes formadores de éster también son
útiles (v.g. en lugar de etilenglicol se puede utilizar
óxido de etileno o carbonato de etileno). El término "dio-
les de bajo peso molecular" en el sentido utilizado aquí
debe considerarse como inclusivo de estos derivados equi-
20 valentes formadores de éster, pero con la condición de que
el requisito sobre el peso molecular se refiera al diol so-
lamente y no a sus derivados. El etilenglicol no puede ser
utilizado como diol de bajo peso molecular cuando la tota-
lidad o parte del ácido dicarboxílico es un ácido alifáti-
25 co, debido a la reducida estabilidad hidrolítica de estos

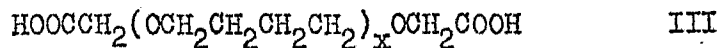


1 sistemas.

5 Los glicoles de cadena larga utilizados en esta invención tienen un peso molecular comprendido entre 600 y 6000 aproximadamente, un punto de fusión inferior a unos 55°C y la relación de carbono a oxígeno en el glicol de cadena
10 larga es superior a 2,5 aproximadamente. Aunque pueden utilizarse glicoles de cadena larga con una relación de carbono a oxígeno inferior a 2,5, no se recomiendan debido a que los polímeros resultantes presentan un mayor hinchamiento en agua y una menor resistencia a la hidrólisis. Los
15 glicoles de cadena larga que pueden ser utilizados en la preparación de los polímeros de esta invención son los poli(óxido de alquileno)glicoles (donde el alquileno es C₃-C₈), tales como poli(1,2- y 1,3-óxido de propileno)glicol, poli(óxido de tetrametileno)glicol, poli(óxido de pentametileno)glicol, poli(óxido de hexametileno)glicol, poli(óxido de heptametileno)glicol, poli(óxido de octametileno)glicol, poli(óxido de nonametileno)glicol y poli(óxido de 1,2-butileno)glicol; copolímeros al azar o en bloque de óxido de
20 etileno y óxido de 1,2-propileno (utilizados en proporciones tales que la relación en moles de carbono a oxígeno en el glicol pase de 2,5) y poliformales preparados por reacción de formaldehído con glicoles, como pentametilenglicol o mezclas de glicoles, como una mezcla de tetrametilenglicol y pentametilenglicol.
25



1 Además, pueden utilizarse los ácidos dicarboxímetilicos de poli(óxidos de alquileo) tales como el derivado del óxido de politetrametileno:



5 para formar in situ glicoles de cadena larga, como se discute más adelante. Los politioéter-glicoles y poliéster-glicoles también proporcionan productos útiles. En la utilización de los poliéster-glicoles en general ha de tenerse cuidado de controlar la tendencia al intercambio durante la

10 polimerización en estado fundido, pero ciertos poliésteres con impedimento estérico, v.g. poli(adipato de 2,2-dimetil-1,3-propileno), poli(2,5-dimetiltereftalato de 2,2-dimetil-1,3-propileno/2-metil-2-etil-1,3-propileno), poli(1,4-ciclohexanodicarboxilato de 2,2-dimetil-1,3-propileno/2,2-diethyl-

15 1,3-propileno) y poli(1,4-ciclohexanodicarboxilato de 1,2-ciclohexilendimetileno/2,2-dimetil-1,3-propileno) pueden ser utilizados en las condiciones normales de reacción y otros poliéster-glicoles más reactivos pueden ser utilizados si se emplea un tiempo de permanencia corto. El poli-

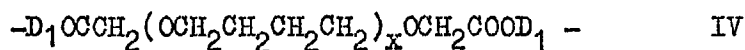
20 butadienglicol y el poli-isoprenglicol, los copolímeros de éstos y los productos de hidrogenación saturados de estos materiales, también son glicoles poliméricos de cadena larga satisfactorios. Además, constituyen materias primas útiles los ésteres glicólicos de los ácidos dicarboxílicos formados por oxidación de copolímeros diénicos de poli-

25 isobutileno.

381817



1 Aunque los ácidos dicarboxílicos de cadena larga (III)
anteriores pueden ser agregados a la mezcla de reacción de
polimerización en forma de ácidos, reaccionan con el diol
o dioles de bajo peso molecular presentes, que siempre se
5 encuentran en exceso, para formar los correspondientes po-
li(óxido de alquileo)éster-glicoles que después se polime-
rizan para formar las unidades G en la cadena polimérica,
teniendo estas unidades G particulares la siguiente estruc-
tura:



cuando solamente se emplea un diol de bajo peso molecular
(correspondiente a D_1). Cuando se utilizá más de un diol,
en cada extremo de la unidad de la cadena polimérica puede
encontrarse un grupo diol diferente (v.g. D_1 y D_2). Estos
15 ácidos dicarboxílicos también pueden reaccionar con glico-
les de cadena larga si se encuentran presentes, en cuyo ca-
so se obtiene un material cuya fórmula es la misma que en
IV a excepción de que los radicales D son sustituidos por
restos poliméricos de los glicoles de cadena larga. No obs-
tante, la extensión en que se produce esta reacción es bas-
tante pequeña, ya que el diol de bajo peso molecular se en-
20 cuentra presente en un considerable exceso molar.

En la producción de los poliésteres de esta invención,
puede utilizarse un solo glicol de cadena larga o una mez-
25 cla de glicoles. En este último caso, habrá más de una uni-

381817



1 dad G en la cadena polimérica (v.g. G_1 , G_2 , etc.) y el número de diferentes unidades de cadena larga será aumentado
proporcionalmente. En cualquier caso, el glicol o glicoles
de cadena larga reaccionan con una mezcla de por lo menos
5 un diol de bajo peso molecular y por lo menos un ácido dicarboxílico, habiendo por lo menos dos dioles o por lo menos dos de estos ácidos presentes, para formar un poliéster termoplástico en el que las unidades éster de cadena larga y de cadena corta están conectadas en forma de cabeza-cola
10 a través de uniones éster, estando representadas las unidades éster de cadena larga por una o más de las estructuras indicadas por I anteriormente. Los dioles de bajo peso molecular en la mezcla reaccionan con uno o más ácidos dicarboxílicos para formar unidades éster de cadena corta en el
15 elastómero termoplástico de poliéster, estando representadas estas unidades éster por lo menos por dos de las estructuras del grupo II anterior.

 En lugar de un solo diol de bajo peso molecular, puede emplearse una mezcla de estos dioles; en lugar de un
20 solo glicol de cadena larga o equivalente, puede utilizarse una mezcla de estos compuestos y en lugar de un solo ácido dicarboxílico de bajo peso molecular o su equivalente puede emplearse una mezcla de dos o más compuestos para la
preparación de los elastómeros termoplásticos de copoliéster de esta invención, siempre que la suma de los diferentes
25 dioles y ácidos dicarboxílicos de bajo peso molecular



15

1 sea 3 como mínimo. Así, la letra "G" en las fórmulas I anteriores pueden representar el resto de un solo glicol de cadena larga o el resto de varios glicoles diferentes y las letras "D₁" y "D₂" en las fórmulas II pueden representar los restos de uno o varios dioles de bajo peso molecular. Cuando se emplea un ácido alifático que contiene una mezcla de isómeros geométricos, como los isómeros cis-trans de ácido ciclohexanodicarboxílico, los diferentes isómeros deben ser considerados como diferentes compuestos que forman distintas unidades éster de cadena corta con el mismo diol en los copoliésteres de esta invención.

10

15

20

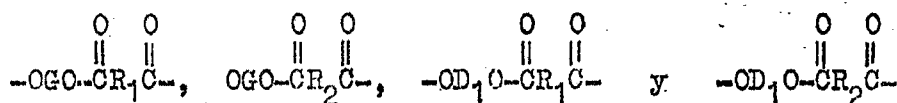
25

Las unidades éster de cadena corta de fórmula II deben constituir del 30 al 60 % del peso del copoliéster y es importante para conseguir las propiedades aquí descritas que alrededor del 50-90 % del total de las unidades éster de cadena corta sean idénticas, es decir, sean el producto de reacción de un solo ácido dicarboxílico de bajo peso molecular con un solo diol de bajo peso molecular. Normalmente estarán distribuidas estadísticamente a lo largo del esqueleto polimérico. Además, es igualmente importante que estas unidades éster idénticas sean tales que un homopolímero en la gama de pesos moleculares formadores de fibras, es decir 5000 o más, formado a partir de estas unidades tenga un punto de fusión superior a unos 174°C. Una lista de diversos poliésteres aromáticos con sus puntos de

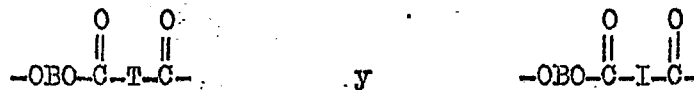


1 fusión puede encontrarse en las páginas 155-157 de la obra
"Fibres From Synthetic Polymers", editada por Rowland Hill,
Elsevier Publishing Company, 1953.

5 Una importante característica de los polímeros de
esta invención es la presencia en el esqueleto polimérico
de por lo menos dos unidades diferentes de éster de cadena
corta, como en el caso en que se prepara un polímero a par-
tir de un glicol (HOGO₂H), un diol (HOD₁OH) y por lo menos
dos ácidos dicarboxílicos (HOOCR₁COOH, HOOCR₂COOH). En este
10 caso, estas unidades de ácido dicarboxílico están distribuí-
das al azar a través del polímero de forma que el polímero
final contiene en su esqueleto las siguientes unidades:



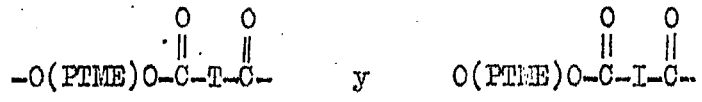
15 donde G, D₁, R₁ y R₂ tienen el significado dado anterior-
mente, siendo R₁ diferente de R₂. Por ejemplo, en una rea-
lización preferida de esta invención en la que se prepara
un poliéster con una distribución estadística de las unida-
des a partir de politetrametilen-éter-(PTME)glicol con un
20 peso molecular de 1000 aproximadamente, ácido tereftálico
(T), ácido isoftálico (I) y 1,4-butanodiol (B), las unida-
des éster de cadena corta tienen las siguientes estructuras



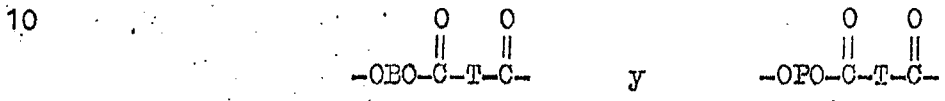
25



1 y las unidades éster de cadena larga tienen las siguientes estructuras



5 En el caso en el que el polímero se prepare a partir del mismo glicol, 2 dioles, 1,4-butanodiol (B) y 1,5-pentanodiol (P) y solamente un ácido dicarboxílico (T), las unidades éster de cadena corta tendrán las siguientes estructuras



y las unidades éster de cadena larga tendrán la estructura



20 Como ya se ha indicado, el elastómero de copoliéster contiene por lo menos una unidad éster de cadena larga y por lo menos dos unidades éster de cadena corta y estas últimas se encuentran presentes en una cantidad suficiente para constituir del 30 al 60 % del peso del elastómero de copoliéster. Además, una de las unidades éster de cadena corta debe encontrarse presente en una proporción del 50-90 por ciento de todas las unidades éster de cadena corta presentes y un homopolímero en la gama de pesos moleculares formadores de fibra de esta unidad éster puede tener

25

381817



15

1 un punto de fusión superior a 174°C. Un polímero en la gama de pesos moleculares formadores de fibra formado a partir de todas las unidades éster de cadena corta tendrá un punto de fusión inferior a 200°C. La "gama de pesos moleculares formadores de fibra" es superior a 5000 aproximadamente. La descripción que precede no exige que las unidades éster de cadena corta tal como aparecen en el copoliéster formen en realidad un polímero con un peso molecular superior a 5000, sino que significan que las unidades éster de cadena corta sean elegidas de manera que si se forma un polímero (homopolímero en el caso de unidades idénticas) a partir de dichas unidades éster de cadena corta, debe tener un punto de fusión igual al indicado.

5
10
15 Los copoliésteres preparados a partir de ácido tereftálico, ácido isoftálico, 1,4-butanodiol y politetrametilen-éter-glicol con un peso molecular de 600-3000 aproximadamente, son especialmente preferidos en esta invención. Las materias primas son fácilmente asequibles y las propiedades físicas de estos polímeros, especialmente su resistencia al desgarro, son notables. En general, se prefieren los copoliésteres en el que el 65-85 % de sus unidades éster de cadena corta son idénticas.

20
25 Los polímeros descritos en esta invención pueden prepararse convenientemente por una reacción convencional de intercambio de éster. Un procedimiento preferido consis-



15 JUN

1 te en calentar los ésteres dimetílicos mezclados de los
ácidos tereftálico e isoftálico con un glicol de cadena
larga y un exceso molar de un diol de cadena corta, en pre-
5 sencia de un catalizador a 150-260°C, seguido de destila-
ción del metanol formado en el intercambio. La calefacción
se prosigue hasta que se completa el desprendimiento de
metanol. Dependiendo de la temperatura, del catalizador y
del exceso de glicol, esta polimerización se completa en-
tre algunos minutos y algunas horas. Este procedimiento da
10 lugar a la preparación de un prepolímero de bajo peso mo-
lecular que puede convertirse en un copoliéster de alto pe-
so molecular de esta invención por el procedimiento descri-
to más adelante. Estos prepolímeros también pueden ser pre-
parados mediante otros procesos de esterificación o de in-
15 tercambio de ésteres; por ejemplo, el glicol de cadena lar-
ga puede reaccionar con un homopolímero o copolímero de és-
ter de cadena corta, de peso molecular alto o bajo, en
presencia de un catalizador hasta que se produce la dis-
tribución al azar. El homopolímero o copolímero de éster
de cadena corta puede ser preparado por intercambio de és-
20 teres a partir de los ésteres dimetílicos y de dioles de
bajo peso molecular, como en el caso anterior, o a partir
de los ácidos libres con los acetatos de diol. Alternativa-
mente, el copolímero de éster de cadena corta puede ser
25 preparado por esterificación directa a partir de los ácidos,



1 anhídridos o cloruros de ácido apropiados, por ejemplo,
con dioles o por otros procesos como la reacción de los
ácidos con éteres cíclicos o carbonatos. Evidentemente, el
prepolímero también puede ser preparado realizando estos
5 procedimientos en presencia del glicol de cadena larga.

 El prepolímero resultante se convierte después en
un peso molecular elevado por destilación del exceso de
diol de cadena corta. Habitualmente se obtienen los mejo-
res resultados si esta destilación final se realiza a una
10 presión inferior a 1 mm y a una temperatura de 240-260°C,
durante menos de 2 horas, en presencia de antioxidantes co-
mo sim-di-beta-naftil-p-fenilendiamina y 1,3,5-trimetil-
2,4,6-tri[3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil]benceno. La
mayor parte de las técnicas prácticas de polimerización se
15 basan en el intercambio de éster para completar la reacción
de polimerización. Con objeto de evitar un tiempo excesivo
de permanencia a temperaturas elevadas, con posible degra-
dación térmica irreversible, es conveniente emplear un ca-
talizador para las reacciones de intercambio de éster. Aun-
20 que puede utilizarse una amplia variedad de catalizadores,
se prefieren los titanatos orgánicos como el titanato de te-
trabutilo, utilizado solo o en combinación con acetato de
magnesio o de calcio. También son muy eficaces los titanatos
complejos, como $Mg[HTi(OR)_6]_2$, derivado de alcóxidos de me-
25 tales alcalinos o alcalino-térreos y ésteres titánicos. Los
titanatos inorgánicos, como el titanato de lantano, mez-

15 JUL



1

clas de acetato cálcico/trióxido de antimonio y alcóxidos de litio y magnesio son representativos de otros catalizadores que pueden ser utilizados.

5

Aunque estas polimerizaciones de condensación se realizan generalmente en estado fundido sin adición de disolvente, algunas veces es ventajoso efectuarlas en presencia de un disolvente inerte con objeto de facilitar la eliminación de los productos volátiles a temperaturas más bajas que las habituales. Esta técnica es especialmente valiosa durante la preparación del prepolímero, por ejemplo por esterificación directa. Sin embargo, ciertos dioles de bajo peso molecular, por ejemplo el butanodiol en terfenilo, son separados convenientemente durante la alta polimerización por destilación azeotrópica. Otras técnicas especiales de polimerización, por ejemplo la polimerización interfacial de bisfenol con haluros de bisacilo y dioles lineales coronados por haluro de bisacilo pueden resultar útiles para la preparación de polímeros específicos.

10

15

20

Los procedimientos antes descritos pueden realizarse por métodos continuos y discontinuos. El método preferido para la polimerización continua, es decir por intercambio de éster de un prepolímero, constituye un procedimiento comercial bien establecido.

25

Aunque los copoliésteres de esta invención poseen muchas propiedades deseables, algunas veces es conveniente estabilizar algunas de las composiciones frente al calor

381817



1 o frente a la radiación con luz ultravioleta. Afortunada-
mente, esto se puede hacer con gran facilidad incorporando
estabilizantes a las composiciones de poliéster. Los esta-
bilizantes satisfactorios son los fenoles y sus derivados,
5 las aminas y sus derivados, los compuestos que contienen
grupos hidroxilo y amina simultáneamente, hidroxiazinas,
oximas, ésteres fenólicos poliméricos y sales de metales po-
livalentes en las que el metal se encuentra en su estado
de valencia inferior.

10 Los derivados fenólicos representativos útiles co-
mo estabilizantes son el 4,4'-bis(2,6-di-terc-butilfenol),
1,3,5-trimetil-2,4,6-tri[3,5-di-terc-butil-4-hidroxiben-
cil]benceno y 4,4'-butiliden-bis(6-terc-butil-m-cresol).
Pueden utilizarse varias sales o hidróxidos metálicos inor-
15 gánicos así como complejos orgánicos como el dibutilditio-
carbamato de níquel, el salicilato manganoso y el 3-fenil-
salicilato de cobre. Los estabilizantes amínicos típicos
son la N,N'-bis(beta-naftil)-p-fenilendiamina, la N,N'-bis-
(1-metilheptil)-p-fenilendiamina y la fenil-beta-naftil-
20 amina o sus productos de reacción con aldehidos. Son espe-
cialmente útiles las mezclas de fenoles con impedimento es-
térico con ésteres de ácido tioldipropiónico, mercapturos
y ésteres fósforosos. La estabilización adicional frente a
la luz ultravioleta puede ser obtenida mezclando con diver-
25 sos absorbentes de ultravioleta como las benzofenonas sus-



1

tituidas o los benzotriazoles.

5

Las propiedades de estos copoliésteres pueden ser modificadas por incorporación de varias cargas inorgánicas convencionales como negro de humo, gel de sílice, alúmina, arcillas y fibra de vidrio cortada. En general, estos aditivos ejercen el efecto de aumentar el módulo del material a diversos alargamientos. Pueden obtenerse mezclas con una gama de valores de la dureza mezclando poliésteres duros y blandos de esta invención.

10

Debido a su índice de fusión relativamente alto (especialmente para una fuerza de cizalla baja), a su excelente estabilidad térmica a la temperatura de procesado, a las grandes velocidades de endurecimiento, a las excelentes características de fluidez y mojado del molde y a la insensibilidad relativa a la humedad, los polímeros de esta invención pueden ser procesados prácticamente por todos los procedimientos que han sido utilizados para los termoplásticos en general y, en muchos casos, estos polímeros presentan una notable ventaja de procesado sobre los polímeros termoplásticos competitivos. Los materiales pueden ser moldeados por inyección, compresión, transferencia y soplado para formar artículos moldeados elásticos, que, si se desea, pueden contener inserciones, cumpliendo estrechas tolerancias. Pueden ser fácilmente extruídos para producir películas (sopladas o no sopladas), tubos, otras formas con

15

20

25



1 complicadas secciones transversales y pueden ser extruídos
con una cabeza cruzada para mangueras, hilos, cables y
otras cubiertas de substratos. Pueden ser calandrados fá-
cilmente para producir películas y láminas o para producir
5 géneros tejidos y no tejidos con una capa de calandra y
otras sustancias.

En forma finamente dividida, los polímeros de esta
invención ofrecen las ventajas de procesado antes menciona-
das para los procedimientos que emplean termoplásticos pul-
verizados. Además, los polímeros de esta invención pueden
10 ser utilizados en forma de migas. Las características úni-
cas de fluidez de estos polímeros dan una excelente defini-
ción sobre superficies moldeadas y facilitan los procesos
de unión por fusión tales como el moldeo rotacional (méto-
dos de uno o dos ejes), moldeo lubricado y moldeo a cen-
trífuga, así como las técnicas de revestimiento en polvo
como el revestimiento en lecho fluidificado, con rociada
15 electrostática, rociada a la llama, revestimiento en copos,
revestimiento por fluxión en polvo, cámara de niebla y re-
vestimiento por termofusión (para substratos flexibles).

Las características de viscosidad y estabilidad de
la masa fundida de estos polímeros presentan ventajas para
uso en ciertos procedimientos de revestimiento y adhesivos
como revestimiento por inmersión, transferencia, a rodillo
20 y a cuchilla y adhesivos por fusión en caliente. Las mismas



1 ventajas son útiles en varias operaciones de combinación y laminación tales como laminación en rodillo caliente, en velo y a la llama, así como otros procesos de termose-llado termoplástico.

5 La baja viscosidad en estado fundido de estos polímeros permite el uso de substratos más delicados en las operaciones de combinación, laminación y calandrado y permite la penetración en el substrato, si así se desea.

10 Todas las partes, proporciones y porcentajes descritos aquí se dan en peso salvo indicación en contrario. Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Para determinar las propiedades de los polímeros preparados en los ejemplos que siguen se emplean los siguientes métodos ASTM.

15	Módulo al 100 % de alargamiento, M_{100}	D412
	Módulo al 300 % de alargamiento, M_{300}	D412
	Resistencia a la ruptura, T_B	D412
	Deformación permanente a la ruptura, S_B	D412
	Deformación permanente al 300 % de alargamiento, S_{300}	D412
20	Desgarro con hendidura	D470
	Resiliencia Bashore, %	D1054
	Compresión permanente	D395
	Desgarro en pieza en forma de pantalón	D470*
	Módulo de torsión Clash-Berg	D1053
25	Punto de fragilidad	D746

381817



1	Duración a la flexión	D813
	Resistividad en volumen	D991
	Hinchamiento en aceite	D471

5 * Modificado mediante el uso de una muestra de 1,5" x 3" (3,8 x 7,6 cm) con un corte de 1,5" (3,8 cm) en el eje largo de la muestra. Esta configuración impide la formación de "rebajo" en el punto de desgarro.

Catalizador A

10 Se agregan 1,41 g (0,058 átomos-gramo) de magnesio metálico a 300 ml de butanol-1 seco y el butanol se calienta a reflujo durante 4 horas aproximadamente en ausencia de humedad. El magnesio reacciona para formar una masa gelatinosa después de lo cual se agregan 36,0 g (0,106 moles) de titanato de tetrabutilo y se prosigue el reflujo durante 1 hora más. La solución homogénea resultante se enfría y se embotella hasta que es necesaria.

Catalizador B

20 La Solución 1 se prepara disolviendo 111,05 ml de titanato de tetrabutilo en 900 ml de butanol-1 seco.

La Solución 2 se prepara disolviendo 3 g de acetato magnésico anhidro en 100 ml de metanol seco.

25 En los ejemplos que siguen, el uso de 1 ml de Solución 1 más 0,5 ml de Solución 2 da unos resultados prácticamente iguales a los obtenidos con 1 ml de Catalizador A.

381817



EJEMPLO 1

En un matraz de destilación de 300 ml, convenientemente equipado, se introducen los siguientes materiales:

Politetrametilen-éter-glicol (PTMEG); peso molecular medio numérico alrededor de 1000	35,0 ml
1,4-butanodiol (BDO)	25,0 ml
Tereftalato de dimetilo (DMT)	31,0 g
Isoftalato de dimetilo (DMI)	9,0 g
Sim-di-beta-naftil-p-fenilendiamina	0,15 g

Aproximadamente a 1/8" (3,2 mm) del fondo del matraz se coloca un agitador de acero inoxidable con un corte de la paleta adecuado para adaptarse al radio interno del matraz y se inicia la agitación. El matraz se introduce en un baño de aceite a 200°C, se agita durante 5 minutos y después se agregan 0,3 ml de Catalizador A. La destilación de metanol comienza casi inmediatamente y es prácticamente completa en 20 minutos. La temperatura del baño de aceite se mantiene durante 1 hora después de la adición del catalizador. Después la temperatura del baño se aumenta hasta 260°C a lo largo de unos 30 minutos. A continuación se reduce la presión sobre el sistema a 0,5 mm de mercurio o menos (alrededor de 0,1 mm de mercurio, medido con un manómetro McLeod en la bomba) y se prosigue la destilación a presión reducida durante 90 minutos aproximadamente. El producto fundido viscoso resultante se rasca del matraz en una atmósfera de nitrógeno (exenta de agua y oxígeno) y se deja enfriar. La viscosidad inherente del producto a una

381817

15 JUL



1 concentración de 0,5 g/dl en un disolvente mixto de 60 partes de fenol líquido*/40 partes de 1,1,2-tricloroetano es
1,45. Las muestras para los ensayos físicos se preparan
por moldeo por compresión a 175-185°C durante 1 minuto y
5 enfriando rápidamente en la prensa. El polímero tiene una dureza Shore A de 91.

Con fines comparativos, se prepara por el mismo procedimiento un polímero de control de la técnica anterior utilizando tereftalato de dimetilo sólo en lugar de una
10 mezcla de tereftalato de dimetilo e isoftalato de dimetilo. Las cantidades de materiales utilizadas se encuentran a continuación:

Politetrametilen-éter-glicol; peso molecular medio numérico alrededor de 1000	25,0 g
1,4-butanodiol	17,5 ml
15 Tereftalato de dimetilo	17,5 g
Sim-di-beta-naftil-p-fenilendiamina	0,075 g
Catalizador A	0,3 ml

El polímero de control resultante tiene una viscosidad inherente de 1,97, medida en la forma antes descrita en este ejemplo. Las muestras para los ensayos físicos por los métodos ASTM citados se preparan por moldeo por compresión a 170-180°C durante 1 minuto y enfriando rápidamente en la prensa. El polímero de control tiene una dureza
20 * Una mezcla de 90 partes en peso de fenol y 10 partes en peso de agua.



1

reza Shore A de 90 o aproximadamente la misma que el polímero de este ejemplo.

Las propiedades del polímero de este ejemplo y del polímero de control se encuentran en la Tabla I.

5

TABLA I

		<u>Polímero de este ejemplo</u>	<u>Control</u>
	Unidades éster de cadena corta, % en peso	48,5	33,1
	Unidades idénticas de éster de cadena corta, % en moles	77,5	100
10	Punto de fusión, homopolímero de unidades éster de cadena corta, °C	232	232
	Punto de fusión, copolímero de unidades éster de cadena corta, °C	190	-
15	M ₁₀₀ , psi (kg/cm ²)	} 25°C	1225 (86)
	M ₃₀₀ , psi (kg/cm ²)		1560 (110)
	T _B , psi (kg/cm ²)		5900 (415)
	E _B , %		805
	Desgarro con hendidura, pli (kg/cm)	170 (30,4)	140 (25,0)
20	M ₃₀₀ , psi (kg/cm ²)	} 70°C	1305 (92)
	T _B , psi (kg/cm ²)		>2560 (180)
	Resiliencia Bashore, %	53	60
	Compresión permanente, (%) Método B, 22 horas/70°C	60	60
25	Desgarro en pieza en forma de pantalón, pli (kg/cm)		
	5" (12,7 cm)/minuto	710 (127)	800 (143)
	50" (127 cm)/minuto	400 (89,4)	90 (16)

381817



TABLA I (continuación)

	<u>Polímero de este ejemplo</u>	<u>Control</u>
1		
5		
10		
15		
20		
25		

Módulo de torsión Clash-Berg, °C para 10^4 psi (7×10^2 kg/cm) -40 -76

Punto de fragilidad, °C -94 -94

Flexión De Mattia, ciclos en tallados hasta fallo $>1,6 \times 10^6$ $0,35 \times 10^6$

Resistividad en volumen, ohm/cm a 10^5 ciclos
24°C/50 % HR $7,7 \times 10^{14}$ 5×10^{12}
24°C/100 % HR $6,7 \times 10^{14}$ 3×10^{12}

Hinchamiento en aceite, % de aumento de volumen en aceite ASTM nº 3, 7 días, 100°C 22 40

Combustible B de referencia, 7 días, 25°C 28 40

El homopolímero de unidades éster de cadena corta se prepara polimerizando tereftalato de dimetilo con un exceso de 1,4-butanodiol para formar un polímero con un peso molecular superior a 5000, siguiendo sustancialmente las condiciones de reacción descritas anteriormente en este ejemplo.

El copolímero de unidades éster de cadena corta se prepara por polimerización de una mezcla de tereftalato de dimetilo e isoftalato de dimetilo, presentes en las mismas proporciones que en la formulación de este ejemplo, con un exceso de 1,4-butanodiol, para formar un polímero con un peso molecular superior a 5000, siguiendo las condiciones de reacción anteriormente descritas en este ejemplo.

381817

POOR
QUALITY



1 Las propiedades de tensión-alargamiento del polí-
mero de esta invención son en general bastante similares
a las del polímero de la técnica anterior de dureza apro-
ximadamente igual. Sin embargo, la resistencia al desgarro
5 en pieza en forma de pantalón del polímero de esta inven-
ción a gran velocidad de desgarro es más de cuatro veces
superior al desgarro del polímero de la técnica anterior.
También se observan mejoras significativas en la duración
a la flexión, en la resistividad en volumen y en el hincha-
10 miento en aceite para el polímero de esta invención con
respecto al control de la técnica anterior.

Otro polímero de control preparado con la misma
composición anterior pero con una viscosidad inherente de
1,45 tiene una resistencia a la tracción (T_B) de 2500-
15 3000 (176-211) solamente (comparado con 5900 (415) para el
polímero de este invento) y otras propiedades citadas ante-
riormente son análogamente deficientes. Los polímeros de
viscosidad inherente 1,45 se producen fácilmente en esca-
la comercial mientras que los polímeros con viscosidades
superiores a 1,5 son difíciles de producir en escala co-
20 mercial.

EJEMPLO 2

25 Siguiendo prácticamente los procedimientos descri-
tos en el Ejemplo 1, se prepara un elastómero termoplásti-
co de copoliéster a partir de los siguientes materiales:

15 JUN



1	Politetrametilen-éter-glicol, peso molecular medio numérico 984	24,6 ml
	Tereftalato de dimetilo	29,4 g
	1,4-butanodiol	18,2 g
	1,3-Propanodiol	3,9 g
5	Sin-di-beta-naftil-p-fenilendiamina	0,165 g
	Catalizador A	0,36 ml

El producto resultante tiene una viscosidad inherente de 1,68 medida por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Las muestras para los ensayos físicos se preparan por moldeo por compresión a 200-235°C durante 1 minuto y enfriando rápidamente en la prensa.

Las propiedades del polímero a 25°C se encuentran en la Tabla II.

TABLA II

15	Unidades éster de cadena corta, % en peso	50
	Unidades idénticas éster de cadena corta, % en moles	80
	Punto de fusión, homopolímero de unidades idénticas éster de cadena corta, °C	232
	Punto de fusión, copolímero de unidades éster de cadena corta, °C	194
20	M ₁₀₀ , psi (kg/cm ²)	1235 (87)
	M ₃₀₀ , psi (kg/cm ²)	1550 (109)
	T _B , psi (kg/cm ²)	4550 (320)
	E _B , %	630
25	Desgarro en muestra en forma de pantalón, pli (kg/cm), 50" (127 cm)/minuto	215(38,4)

15 JUN



1	Dureza Shore A	90
	Compresión permanente, %, Método B, 22 horas/70°C	65
	Módulo de torsión Clash-Berg, °C para 10 ⁴ psi (7 x 10 ² kg/cm ²)	-37

5

* Preparado por polimerización de DMT con 1,4-butanodiol como se describe para el homopolímero en el Ejemplo 1.

** Preparado por polimerización de DMT con una mezcla de 1,4-butanodiol y 1,3-propanodiol, presente en las mismas proporciones que en la formulación de este ejemplo, para preparar un polímero con un peso molecular superior a 5000. Las condiciones de la polimerización son prácticamente las mismas descritas en el Ejemplo 1.

10

La dureza Shore A de este polímero iguala a la del polímero de control del Ejemplo 1, pero su desgarró en la muestra en forma de pantalón es más del doble que el del control.

15

EJEMPLO 3

Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se prepara un polímero a partir de los siguientes materiales:

20	Politetrametilén-éter-glicol; peso molecular medio numérico alrededor de 1000	35,0 ml
	1,4-butanodiol	25,0 ml
	Tereftalato de dimetilo	28,0 g
	Isoftalato de dimetilo	12,0 g
	Sim-di-beta-naftil-p-fenilendiamina	0,15 g
	Catalizador A	0,6 ml

25

La viscosidad inherente del producto, medida por el

381817



15

1 método descrito en el Ejemplo 1, es 1,55. El polímero tie-
 ne una dureza Shore A de 85. Las propiedades del polímero
 se encuentran en la Tabla III. Las muestras para los ensa-
 5 yos físicos por los procedimientos ASTM anteriores se pre-
 paran por moldeo por compresión durante 1 minuto a 175-
 185°C y enfriamiento del molde rápidamente en la prensa.

TABLA III

	Unidades éster de cadena corta, % en peso		48,5
	Unidades idénticas éster de cadena corta, % en moles		70,0
10	Punto de fusión, homopolímero de unidades és- ter de cadena corta ¹ , °C		232
	Punto de fusión, copolímero de unidades és- ter de cadena corta ¹ , °C		176
	M ₁₀₀ , psi (kg/cm ²)	} 25°C	790 (56)
	M ₃₀₀ , psi (kg/cm ²)		1020 (72)
15	T _B , psi (kg/cm ²)		5400 (380)
	E _B , %		750
	S _B , %		115
	S ₃₀₀ , %		115
20	Desgarro con hendidu- ra, pli (kg/cm)		125 (32,3)
	Resiliencia Bashore, %		53
	Compresión permanente, (%) Método B, 22 horas/70°C		67

25

381817

15 JUL



1

TABLA III (continuación)

Desgarro en muestra en forma de pantalón,
pli (kg/cm)

5" (12,7 cm)/minuto

705 (134)

50" (127 cm)/minuto

305 (54,5)

5

* Preparado de la misma forma que el homopolímero de unidades éster de cadena corta descrito en el Ejemplo 1.

** Preparado de la misma forma que el copolímero de unidades éster de cadena corta del Ejemplo 1, a excepción de que las proporciones de DMT y DMI son las mismas que en la formulación de este ejemplo.

10

Se observará que el polímero de este ejemplo contiene la misma concentración de segmentos éster de cadena corta y una proporción menor de segmentos éster tereftálico que el polímero del Ejemplo 1.

15

EJEMPLO 4

Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se preparan dos polímeros (4A y 4B) que solamente difieren en las proporciones de segmentos éster tereftálico y segmentos éster isoftálico. La concentración de unidades totales éster de cadena corta en estos polímeros es mayor que en el polímero del Ejemplo 1. Los polímeros se preparan a partir de los siguientes materiales.

20

25

381817



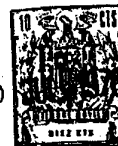
	<u>4A</u>	<u>4B</u>
1 Politetrametilen-éter-glicol, peso molecular medio numérico alrededor de 1000	35,0 ml	35,0 ml
1,4-Butanodiol	30,0 ml	30,0 ml
5 Tereftalato de dimetilo	35,0 g	40,0 g
Isoftalato de dimetilo	15,0 g	10,0 g
Sim-di-beta-naftil-p-fenilendiamina	0,15 g	0,15 g
Catalizador A	0,6 ml	0,6 ml

10 El polímero 4A tiene una viscosidad inherente de 1,52 y el 4B una viscosidad inherente de 1,63, medidas por el método del Ejemplo 1. Los polímeros 4A y 4B tienen una dureza Shore A de 89 y 92, respectivamente.

15 Las muestras para los ensayos físicos por los métodos ASTM anteriores se preparan por moldeo por compresión durante 1 minuto a 175-185°C y enfriamiento rápido del molde en la prensa. Las propiedades de los polímeros se encuentran en la Tabla IV.

TABLA IV

	<u>4A</u>	<u>4B</u>
20 Unidades éster de cadena corta, % en peso	55,2	55,2
Unidades idénticas éster de cadena corta, % en moles	70,0	80,0
25 Punto de fusión, homopolímero de unidades éster de cadena corta, °C (preparado en la forma descrita en el Ejemplo 1)	232	232



1 TABLA IV (continuación)

	4A	4B				
5	Punto de fusión, copolímero de unidades éster de cadena corta, °C (preparado en la forma descrita en el Ejemplo 1 a excepción de que las proporciones de DMT y DHI son las mismas que en el polímero de este ejemplo)					
	176	194				
	<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: middle;"> M_{100}, psi (kg/cm²) M_{300}, psi (kg/cm²) T_B, psi (kg/cm²) E_B, % S_B, % S_{300}, % Desgarro con hendidura, pli (kg/cm) </td> <td style="width: 5%; text-align: center; vertical-align: middle;">}</td> <td style="width: 10%; text-align: center; vertical-align: middle;">25°C</td> <td style="width: 35%;"></td> </tr> </table>		M_{100} , psi (kg/cm ²) M_{300} , psi (kg/cm ²) T_B , psi (kg/cm ²) E_B , % S_B , % S_{300} , % Desgarro con hendidura, pli (kg/cm)	}	25°C	
M_{100} , psi (kg/cm ²) M_{300} , psi (kg/cm ²) T_B , psi (kg/cm ²) E_B , % S_B , % S_{300} , % Desgarro con hendidura, pli (kg/cm)	}	25°C				
	1000 (70)	1200 (84)				
	1300 (91)	1550 (109)				
	6650 (467)	7200 (506)				
10	660	670				
	135	215				
	120	136				
	143 (25,6)	173 (30,9)				
15	-	51				
	80	60				
	Desgarro en pieza en forma de pantalón, pli (kg/cm)					
	5" (12,7 cm)/minuto	720 (128,7) 820 (146,6)				
20	50" (127 cm)/minuto	500 (89,4) 420 (75,1)				

EJEMPLO 5

Siguiendo prácticamente los procedimientos descritos en el Ejemplo 1, se prepara un polímero a partir de los siguientes materiales:

25

15



1	Politetrametilen-éter-glicol, peso molecular medio numérico 984	25,2 ml
	Tereftalato de dimetilo	23,3 g
	Adipato de dimetilo	5,2 g
	1,4-Butanodiol	22,1 ml
5	Sim-di-beta-naftil-p-fenilendiamina	0,165 g
	Catalizador A	0,36 ml

El producto resultante tiene una viscosidad inherente de 1,82 medida por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Las muestras para los ensayos físicos se preparan por moldeo por compresión a 200-235°C durante 1 minuto y enfriamiento rápido en la prensa.

Las propiedades del polímero a 25°C se encuentran en la Tabla V.

TABLA V

15	Unidades éster de cadena corta, % en peso	50
	Unidades idénticas éster de cadena corta, % en moles	80
20	Punto de fusión, homopolímero de unidades idénticas éster de cadena corta, °C (el mismo homopolímero descrito en el Ejemplo 1)	232
	Punto de fusión, copolímero de unidades éster de cadena corta, °C (preparado de la misma forma que el copolímero de éster de cadena corta descrito en el Ejemplo 1 a excepción de que se emplea una mezcla de DMT y adipato de dimetilo en la misma proporción utilizada en la formulación de este ejemplo)	194
25	M ₁₀₀ ; psi (kg/cm ²)	1000 (70)

381817



1

TABLA V (continuación)

	M ₃₀₀ , psi (kg/cm ²)	1300 (91)
	T _B , psi (kg/cm ²)	6200 (436)
	E _B , %	885
5	Desgarro en muestra en forma de pantalón, pli (kg/cm) 50" (127 cm)/minuto	160 (28,6)
	Dureza Shore A	92
	Compresión permanente, %, Método B, 22 horas/70°C	44
	Módulo de torsión Clash-Berg, °C para 10 ⁴ psi (7 x 10 ² kg/cm ²)	-55

10

15

20

25

381817



- 1 (a) cuando se utiliza un ácido dicarboxílico alifático o su equivalente, no se emplea etilenglicol como diol de bajo peso molecular,
- 5 (b) el número total de ácidos dicarboxílicos diferentes o de sus equivalentes más el de dioles de bajo peso molecular o sus equivalentes que reaccionan debe ser de 3 como mínimo y
- (c) las sustancias reaccionantes y sus proporciones están seleccionadas de forma que:
- 10 (i) las unidades éster de cadena corta de dicho copoliéster derivado de los reactivos (A) y (B) constituyen del 30 al 60 % del peso del copolímero total,
- 15 (ii) del 50 al 90 % del número total de dichas unidades éster de cadena corta contenidas en dicho copolímero son idénticas, es decir, derivan de un sólo ácido dicarboxílico o su equivalente y un sólo diol de bajo peso molecular o su equivalente,
- 20 (iii) un homopolímero en la gama de pesos moleculares formadores de fibras, obtenido a partir de dichas unidades éster idénticas, tiene un punto de fusión superior a 174°C y
- 25 (iiii) un copolímero en la gama de pesos moleculares formadores de fibra, obtenido exclusivamente a

15 JUN



1 partir del total de unidades éster de cadena
corta tiene un punto de fusión inferior a
200°C.

5 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
caracterizado porque las sustancias reaccionantes son:
(A) un glicol de cadena larga con un punto de fusión in-
ferior a 55°C y un peso molecular de 600-6000,
(B) por lo menos un ácido dicarboxílico aromático C₈-C₁₆
o sus derivados formadores de éster y
10 (C) por lo menos un diol alifático o cicloalifático con
un peso molecular inferior a 250.

15 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
caracterizado porque las sustancias reaccionantes son un
poli(óxido de alquileo)glicol, un diol alifático C₂-C₈,
tereftalato de dimetilo e isoftalato de dimetilo.

20 4. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
caracterizado porque las sustancias reaccionantes son po-
li(tetrametilen-éter)glicol con un peso molecular de
600 a 3000 aproximadamente, tereftalato de dimetilo, isof-
talato de dimetilo y 1,4-butanodiol.

5. Un procedimiento según cualquiera de las pre-
cedentes reivindicaciones, caracterizado porque el 65-85 %
del total de unidades éster de cadena corta son idénticas.

25 6. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la patente de invención que se solicita:



1

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ELASTOMERO TERMOPLASTICO SEGMENTADO DE COPOLLESTER".

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de cuarenta y tres páginas mecanografiadas.

Madrid, 15 julio 1.970

BERNARDO UNGRIA
P.P.

10

15

20

25

381817