



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____

402552

402552

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Int. Cl.: 008L

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
Domicilio: WILMINGTON, Delaware, Estados Unidos.
Enunciado: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE MEZCLAS UNIFORMES DE POLIMEROS
DE CLORURO DE VINILO Y COPOLIMEROS
DE COPOLIESTER SEGMENTADO TERMOPLASTICO
Prioridad: De la solicitud de patente estadounidense
Nº 145.062 del 19 Mayo 1.971

MP.

402552



1972

1 biertos, recubrimientos de alambres, pavimentos y tiras con-
tra la intemperie. Debido a que estos polímeros termoplásti-
cos son generalmente frágiles y presentan malas propiedades
de alargamiento y abrasión, ha sido práctica común agregar
5 varios modificadores como poliuretanos termoplásticos, plas-
tificantes monoméricos, poliésteres alifáticos de bajo peso
molecular y caucho nitrílico; sin embargo, las mezclas que
contienen estos modificadores adolecen de una serie de incon-
venientes como volatilidad, inestabilidad hidrolítica, escasa
10 resistencia a la abrasión, susceptibilidad a los hongos, difi-
cultades de transformación y malas propiedades a baja tempera-
tura. Existe la necesidad de un modificador de los polímeros
termoplásticos de cloruro de vinilo que comunique a estas com-
posiciones modificadas buena resistencia a la abrasión, resis-
15 tencia a los impactos, resistencia a los hongos, mayor facili-
dad de transformación, buenas propiedades a baja temperatura
y mayor estabilidad hidrolítica.

COMPENDIO DE LA INVENCION

De acuerdo con esta invención, se proporciona una
20 mezcla uniforme constituida por alrededor de 5-95 % en peso
de polímero de cloruro de vinilo (el término polímero compren-
de los copolímeros de cloruro de vinilo), con un módulo de
tracción de alrededor de 50.000 psi (3500 kg/cm²) como mínimo
según la norma ASTM D-638 y alrededor de 95-5 % en peso de
25 por lo menos un polímero de copoliéster segmentado termoplás-

402552



1 tico que comprende: (1) 5-90 % en peso de unidades o segmen-
tos éster de cadena larga derivados de por lo menos un gli-
col de cadena larga con un peso molecular de 600-6000 aproxi-
5 molecular inferior a 300 aproximadamente y (2) 10-95 % en pe-
so de unidades éster de cadena corta derivadas de por lo me-
nos un diol de bajo peso molecular inferior a 250 aproxima-
mente y por lo menos un ácido dicarboxílico de bajo peso mole-
cular inferior a unos 300.

10 Las mezclas preparadas de acuerdo con esta invención
son resistentes a los hongos, presentan un amplio intervalo de
temperaturas de transformación, poseen buenas propiedades a ba-
ja temperatura, no son volátiles, presentan buena resistencia
a los impactos, tienen una resistencia a la abrasión excepcio-
15 nalmente alta, que se mantiene incluso en presencia de grandes
cantidades de plastificantes o cargas, y presentan mayor esta-
bilidad hidrolítica. Además, las mezclas que son ricas en polí-
mero de copoliéster presentan mayor rigidez, resistencia al
desgaste y, en muchos casos, mayor resistencia al desgarro.
20 Respecto a los plastificantes poliméricos como uretanos termo-
plásticos, los copoliésteres de esta invención son más esta-
bles térmicamente, permitiendo un intervalo más amplio de tempe-
raturas de transformación, no se adhieren a los cilindros trans-
formadores cromados altamente pulimentados y permiten el uso de
25 husillos mezcladores con una acción de cizallamiento más intensa

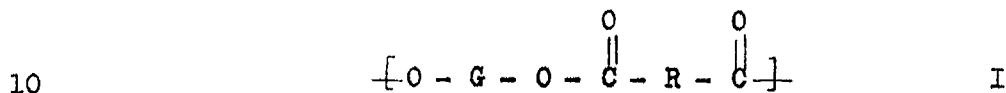
402552



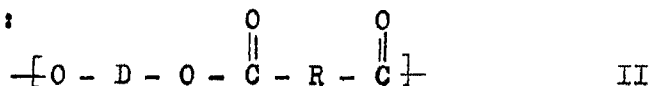
1 (más eficientes)

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

En general, los copoliésteres útiles en esta inven-
ción son polímeros de copoliéster segmentados constituidos
5 esencialmente por unidades éster de cadena larga y unidades
éster de cadena corta intralineales, periódicas, unidas al
azar cabeza-cola a través de uniones éster, estando represen-
tadas dichas unidades éster de cadena larga por la fórmula:



y estando representas dichas unidades éster de cadena corta
por la fórmula:



donde G es un radical divalente que queda después de separar
15 los grupos hidroxilo terminales de por lo menos un glicol de
cadena larga con un peso molecular de 600-6000 aproximadamen-
te; R es un radical divalente que queda después de separar
los grupos carboxilo de por lo menos un ácido dicarboxílico
con un peso molecular inferior a 300 aproximadamente; y D es
20 un radical divalente que queda después de separar los grupos
hidroxilo de por lo menos un diol de bajo peso molecular in-
ferior a 250.

Los copoliésteres del tipo aquí descrito, que pre-
sentan puntos de fusión altos, no se mezclan fácilmente con
25 los polímeros de cloruro de vinilo a temperaturas de transfor-

402552



1 mación seguras para dichos polímeros de cloruro de vinilo.
Por lo tanto, para uso en las composiciones de esta invención
no se prefieren los copoliésteres con punto de fusión superior
a 215°C, a no ser que primeramente sean premezclados con plas
5 tificantes de forma que las temperaturas de mezclado se reduz
can a un nivel aceptable para la incorporación del producto
vinílico.

Los polímeros de copoliéster segmentado útiles pa-
ra las composiciones de esta invención son producidos general
10 mente (más adelante se dan indicaciones para preparar políme-
ros con puntos de fusión convenientemente bajos) por reacción
de una mezcla de por lo menos un glicol de cadena larga, por
lo menos un diol de bajo peso molecular y por lo menos un áci
do dicarboxílico. Las unidades éster de cadena larga son seg-
15 mentos de la cadena de copoliéster formados como producto de
reacción del glicol de cadena larga y el ácido dicarboxílico.
Las unidades éster de cadena corta son segmentos de la cadena
de copoliéster formados como producto de reacción del diol de
bajo peso molecular y el ácido dicarboxílico. La reacción se
20 lleva a cabo por métodos y en condiciones convencionales. Las
unidades éster de cadena corta deben ser seleccionadas de for
ma que un polímero constituido exclusivamente por unidades és-
ter de cadena corta y con un peso molecular en el intervalo
formador de fibra (>5000), tenga un punto de fusión de 150°C
25 como mínimo. El punto de fusión es determinado por extinción

POOR
QUALITY

402552



1 de la luz polarizada observada mientras la muestra se calien-
ta sobre un microscopio de platina caliente, sustancialmente
por el procedimiento descrito en la obra "Preparative Methods
of Polymer Chemistry", Sorenson y Campbell, Interscience Pu-
5 blishers, segunda edición, 1968, págs. 53-55. El punto de
fusión es el promedio de las temperaturas a las cuales las
primeras y las últimas partículas de muestra se mezclan con
el fondo mientras se calienta a razón de $1^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ después
de haber templado primero la muestra durante 30 minutos a una
10 temperatura de unos 20°C por debajo del punto de fusión apro-
ximado.

Generalmente, las unidades de cadena larga y de cade-
na corta se combinan para formar el polímero de copoliéster de
acuerdo con sus tendencias a reaccionar bajo las condiciones
15 utilizadas. Este orden de combinación puede ser denominado al
azar o estadístico. Las diversas unidades éster se combinan
en una disposición cabeza-a-cola a través de uniones éster
que forman un polímero sustancialmente intralineal. La configu-
ración exacta de la cadena polimérica no es crítica siempre
20 que se cumplan los diversos parámetros relativos a las sustan-
cias reaccionantes y a las proporciones.

Los polímeros de copoliéster que son especialmente
útiles para las composiciones de esta invención contienen de
5 a 90 % en peso de unidades éster de cadena larga y por lo me-
25 nos 50 moles por ciento de las unidades éster de cadena corta

402552

= 8



1 totales del mismo tipo, es decir derivadas de un tipo de áci-
do y un tipo de diol de bajo peso molecular. Se prefieren los
copoliésteres que contienen 30-65 % en peso de unidades éster
de cadena larga. Estos copoliésteres preferidos están descri-
5 tos en la patente estadounidense nº 3.023.192 de Shivers.

Los polímeros de copoliéster útiles para la prepara-
ción de las composiciones de esta invención pueden ser obte-
nidos convenientemente por reacciones convencionales de inter-
cambio de éster. Un procedimiento preferido consiste en calen-
10 tar a unos 150-260°C el éster dimetílico de un ácido dicarbo-
xílico con un glicol de cadena larga y un exceso molar de un
diol de cadena corta, en presencia de un catalizador de inter-
cambio de éster. El metanol formado en la reacción de intercam-
bio es separado por destilación y la calefacción se continúa
15 hasta que se ha completado el desprendimiento de metanol. La
reacción de intercambio o polimerización se completa típicamen-
te en un intervalo de algunos minutos a algunas horas, según
la temperatura particular, el catalizador, el exceso de glicol
y las sustancias reaccionantes empleados. Este procedimiento
20 produce un prepolímero de bajo peso molecular que puede ser
transformado en un copoliéster de alto peso molecular por in-
tercambio adicional de éster como se describe aquí.

El prepolímero de éster de bajo peso molecular puede
ser preparado por otros procedimientos de intercambio de éster.
25 Se puede hacer reaccionar un glicol de cadena larga con un homo

402552



1972

1 polímero o copolímero de éster de cadena corta, de peso mole
cular alto o bajo, en presencia de un catalizador de inter-
cambio de éster, hasta que se produce un prepolímero de éster
estadístico por la reacción de intercambio. El homopolímero
5 o copolímero de éster de cadena corta puede ser preparado por
intercambio de éster a partir de ésteres dimetílicos y dioles
de bajo peso molecular, como antes, o a partir de ácidos li-
bres con acetatos de diol. El copolímero de éster de cadena
10 corta puede ser preparado por esterificación directa de los
ácidos, anhídridos o cloruros de ácido apropiados con dioles
o alternativamente por reacción de los ácidos con éteres o car-
bonatos cíclicos. Los prepolímeros de éster también pueden ser
preparados empleando un glicol de cadena larga en lugar de un
diol o utilizando una mezcla de sustancias reaccionantes.

15 El peso molecular del prepolímero de éster es aumen-
tado separando el exceso de diol de cadena corta destilándolo
del prepolímero. Esta operación es denominada frecuentemente
"policondensación". Otro intercambio de éster se produce du-
rante la destilación aumentando el peso molecular y haciendo
20 aún más estadística la disposición de las unidades de copoli-
éster. Las condiciones de destilación son típicamente menos
de 5 mm de mercurio a 220-280°C. Para reducir la degradación
pueden añadirse antioxidantes, como sim-di- β -naftil-p-fenilen-
diamina y 1,3,5-trimetil-3,4,6-tri-(3,5-di-terc-butil-4-hidro-
25 xibencil)benceno.

402552



1 Para aumentar la velocidad de intercambio de éster,
pueden utilizarse catalizadores para las etapas de prepolíme-
ro y policondensación. Puede emplearse uno cualquiera de una
amplia variedad de catalizadores conocidos pero se prefieren
5 los titanatos orgánicos, como titanato de tetrabutilo, ya sea
sole o combinado con acetatos de magnesio o cinc. Son muy efi-
caces los titanatos complejos derivados de alcóxidos de meta-
les alcalinos o alcalino-térreos y los ésteres titánicos.
Otros catalizadores que pueden utilizarse son los titanatos
10 inorgánicos (como titanato de lantano), mezclas de acetato cá-
lcico/trióxido de antimonio y alcóxido de litio y magnesio. La
policondensación también puede ser acelerada añadiendo ésteres
o carbonatos diarílicos como los descritos en las patentes es-
tadounidenses n^{ms}. 3.433.770 y 3.444.141, respectivamente,
15 ambas de Teijin Limited.

Las polimerizaciones con intercambio de éster se
llevan a cabo generalmente en estado fundido sin añadir disol-
vente, pero puede utilizarse un disolvente inerte para facili-
tar la separación de los componentes volátiles de la masa a
20 bajas temperaturas. Para polímeros y problemas específicos
pueden utilizarse otras técnicas especiales de procesado, co-
mo destilación azeotrópica empleando un disolvente para prepa-
rar el prepolímero y polimerización interfacial. Pueden emplear-
se métodos continuos y discontinuos para cualquier fase de la
25 preparación del polímero de copoliéster. La policondensación

402552



1 del prepolímero también puede efectuarse en fase sólida,
calentando un prepolímero sólido finamente dividido a vacío
o en una corriente de gas inerte para separar el diol de ba-
jo peso molecular liberado. Este método tiene la ventaja de
5 reducir la degradación porque debe ser utilizado a tempera-
turas inferiores al punto de ablandamiento del prepolímero.
Su principal inconveniente es el largo tiempo necesario para
alcanzar un grado dado de polimerización.

10 Los glicoles de cadena larga que pueden ser utili-
zados para producir los polímeros de copoliéster útiles para
las composiciones de esta invención son glicoles sustancial-
mente lineales con grupos hidroxilo en la cadena que son ter-
minales o tan terminales como sea posible y con un peso mole-
cular superior a unos 600 y preferiblemente comprendido entre
15 600 y 6000.

Un grupo preferido de glicoles de cadena larga tiene
un punto de fusión inferior a unos 60°C y una relación de car-
bono a oxígeno de 2 aproximadamente como mínimo. Estos glico-
les preferidos producen composiciones de naturaleza elastomé-
rica.
20

Los glicoles de cadena larga que pueden ser utiliza-
dos para preparar los polímeros de copoliéster útiles para la
composición de esta invención son los poli(óxido de alquile-
no)glicoles donde el grupo alquilenno contiene de 2 a 10 áto-
25 mos de carbono, tales como

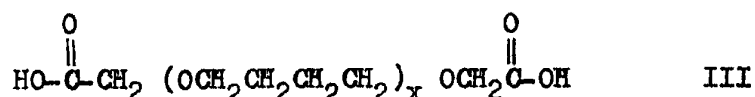
402552



1 poli(óxido de etileno)glicol
poli(óxido de 1,2- y 1,3-propileno)glicol
poli(óxido de tetrametileno)glicol
poli(óxido de pentametileno)glicol
5 poli(óxido de hexametileno)glicol
poli(óxido de heptametileno)glicol
poli(óxido de octametileno)glicol
poli(óxido de monometileno)glicol y
poli(óxido de 1,2-butileno)glicol;

10 copolímeros de bloque o estadísticos de óxido de etileno y
óxido de 1,2-propileno y poliformales preparados por reacción
de formaldehído con glicoles, como propilenglicol, o mezclas
de glicoles, tal como una mezcla de tetrametilenglicol y pen-
tametilenglicol.

15 Los glicoles de cadena larga también pueden ser for-
mados in situ a partir de ácidos dicarboximéticos de poli(óxido
de alquileo) tales como



20 derivados del óxido de politetrametileno. Cuando los ácidos
dicarboxílicos de cadena larga (III supra) son agregados a la
mezcla de polimerización en forma ácida, reaccionan con el
diol o dioles de bajo peso molecular presentes en exceso para
formar los correspondientes poli(óxido de alquileo)éster-gli-
25 coles. Los ácidos dicarboxílicos también pueden reaccionar con



1 los glicoles de cadena larga que están presentes, en cuyo
caso las unidades diol (D) en la cadena polimérica son restos
poliméricos de los glicoles de cadena larga. Sin embargo, es
ta segunda reacción se produce solamente en un grado muy limi
5 tado debido a que el diol de bajo peso molecular se encuentra
en un considerable exceso molar.

Los polioéster-glicoles y poliéster-glicoles tam
bién pueden ser utilizados como glicoles para la producción
de polímeros de copoliéster para las composiciones de esta
10 invención. Con los poliéster-glicoles generalmente ha de te
nerse cuidado de reducir la tendencia de estos glicoles a in
tercambiarse durante la polimerización. Pueden utilizarse como
glicoles de cadena larga en esta invención los polibutadien-
glicoles o poli-isoprenglicoles, sus copolímeros y los produc
15 tos de hidrogenación saturados de estos materiales. Los ésteres
glicólicos de ácidos dicarboxílicos formados por oxidación de
copolímeros diénicos poli-isobutilénicos también pueden ser
utilizados como glicoles para los polímeros de copoliéster
útiles para las composiciones de esta invención.

20 Los glicoles de cadena larga preferidos son poli(óxido
de tetrametileno)glicol, poli(óxido de 1,2-propileno)glicol,
poli(óxido de etileno)glicol y poli(óxido de 1,2-propileno)gli
col terminados con unidades óxido de etileno.

25 Los ácidos dicarboxílicos que pueden ser utilizados
para producir el polímero de copoliéster útil para las compo

402552



1 siciones de esta invención son los ácidos dicarboxílicos
alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos de bajo peso mole-
cular, es decir, con un peso molecular inferior a 300 apro-
ximadamente. El término ácido dicarboxílico, en el sentido
5 utilizado aquí, comprende los equivalentes ácidos con dos
grupos carboxilo funcionales que se comportan prácticamente
como los ácidos dicarboxílicos en la reacción con los glice-
les y los dioles formando polímeros de copoliéster. Estos
equivalentes son los ésteres, los derivados formadores de és-
10 ter, como haluros de ácido y anhídridos y otros derivados que
se comportan prácticamente como los ácidos dicarboxílicos for-
mando ésteres con los glicoles y dioles. Los requisitos rela-
tivos al peso molecular se refieren al ácido y no a su equi-
valente, éster o derivado formador de éster. Así, están inclui-
15 dos los ésteres de un ácido dicarboxílico con un peso molecu-
lar mayor de 300 o un equivalente ácido de un ácido dicarboxí-
lico con un peso molecular mayor de 300, siempre que el ácido
tenga un peso molecular inferior a 300 aproximadamente. Los
ácidos dicarboxílicos pueden contener cualquier grupo o combi-
20 nación sustituyente que no interfiera sustancialmente con la
formación del polímero de copoliéster y el uso del polímero
en las composiciones termoplásticas de esta invención.

El término ácidos dicarboxílicos alifáticos, en el
sentido utilizado aquí, se refiere a los ácidos carboxílicos
25 con dos grupos carboxilo unidos cada uno de ellos a un átomo

402552



1 de carbono saturado. Si el átomo de carbono al cual está uni-
do el grupo carboxilo está saturado y se encuentra en un anillo,
el ácido es cicloalifático. No pueden utilizarse ácidos
alifáticos o cicloalifáticos con una insaturación conjugada
5 debido a que estos ácidos no forman satisfactoriamente los
polímeros de copoliéster necesarios para las composiciones de
esta invención, pero pueden emplearse ácidos con insaturación
que no sea conjugada.

El término ácidos dicarboxílicos aromáticos, en el
10 sentido utilizado aquí, se refiere a los ácidos dicarboxílicos
con dos grupos carboxilo unidos a un átomo de carbono en un
anillo bencénico aislado o fusionado. No es necesario que
ambos grupos carboxilo funcionales estén unidos al mismo anillo
aromático y cuando hay más de un anillo presente, pueden
15 estar unidos por radicales divalentes alifáticos o aromáticos
o por radicales divalentes como $-O-$ o $-SO_2-$.

Los ácidos alifáticos y cicloalifáticos representa-
tivos que pueden ser empleados para esta invención son el áci-
do sebácico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ci-
clohexano-dicarboxílico, ácido adípico, ácido glutárico, áci-
do succínico, ácido carbónico, ácido oxálico, ácido azelaico,
20 ácido dietilmalónico, ácido alilmalónico, ácido 4-ciclohexen-
1,2-dicarboxílico, ácido 2-etilsubérico, ácido 2,2,3,3-tetra-
metilsuccínico, ácido ciclopentanodicarboxílico, ácido decahi-
dro-1,5-naftilendicarboxílico, ácido 4,4'-biciclohexildicarbo-
25

402552



1 xílico, ácido decahidro-2,6-naftilendicarboxílico, 4,4'-meti-
len-bis(ácido ciclohexilcarboxílico), ácido 3,4-furandicarbo-
xílico y ácido 1,1-ciclobutanodicarboxílico. Los ácidos ali-
fáticos preferidos son los ácidos ciclohexanodicarboxílicos
5 y el ácido adípico.

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos representati-
vos de los que pueden ser utilizados son los ácidos ftálico,
tereftálico e isoftálico, ácido bibenzoico, compuestos di car-
boxi sustituidos con núcleos bencénicos como bis(p-carboxife-
10 nil)metano, ácido p-oxi(p-carboxifenil)benzoico, etilen-bis-
(ácido p-oxibenzoico), ácido 1,5-naftalendicarboxílico, ácido
2,6-naftalendicarboxílico, ácido 2,7-naftalendicarboxílico,
ácido fenantralendicarboxílico, ácido antralendicarboxílico,
ácido 4,4'-sulfonildibenzoico, derivados alquílicos C_1-C_{12} y
15 de sustitución en el anillo de los mismos, como derivados ha-
logenados, alcoxi y arílicos. Los hidroxiaácidos como ácido p-
(β -hidroxietoxi)benzoico también pueden ser utilizados siem-
pre que también se encuentre presente un ácido dicarboxílico
aromático.

20 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos constituyen
una clase preferida para la preparación de los polímeros de
copoliéster útiles para las composiciones de esta invención de-
bido a que estos polímeros elastoméricos poseen inherentemente
una buena estabilidad hidrolítica. Entre estos ácidos aromáti-
25 cos, son preferidos los de 8 a 16 átomos de carbono, especial-



1 . mente los ácidos fenilendicarboxílicos, es decir ácidos ftá-
lico, tereftálico e isoftálico.

Los dioles de bajo peso molecular que pueden ser
utilizados para producir polímeros de copoliéster útiles en
5 las composiciones de esta invención son dioles alifáticos, ci-
cloalifáticos y aromáticos con un peso molecular inferior a
250 aproximadamente y dos grupos hidroxilo funcionales. Están
incluidos los equivalentes diólicos que forman ésteres con
los ácidos dicarboxílicos y el requisito relativo al peso mo-
10 lecular se aplica solamente al diol y no a su equivalente. Es-
tos equivalentes son ilustrados por el óxido de etileno y el
carbonato de etileno que pueden ser empleados en lugar del eti-
lenglicol.

Los términos "alifático", "cicloalifático" y "aromá-
15 tico" utilizados para definir los dioles útiles para esta in-
vención tienen el mismo significado general que el aplicado a
los ácidos dicarboxílicos y glicoles antes descritos, y siendo
la situación de los grupos hidroxilo funcionales el factor de-
terminante similar a la situación de los grupos carboxilo pa-
20 ra los ácidos dicarboxílicos.

Los dioles de bajo peso molecular preferidos útiles
para la preparación de las composiciones de esta invención son
los dioles de 2 a 15 átomos de carbono, como etilenglicol, 1,2-
o 1,3-propilenglicol, isobutilenglicol, tetrametilenglicol, pen-
25 tametilenglicol, 2,2-dimetiltrimetilenglicol, hexametilenglicol

402552



1 y decametilenglicol, dihidroxiciclohexano, ciclohexanodime-
tanol, hidroquinon-bis(β -hidroxietil)éter, resorcinol, hidro
quinona, 1,5-dihidroxi-naftaleno, etc. Son especialmente pre-
5 feridos los dioles alifáticos que contienen de 2 a 8 átomos
de carbono. Pueden utilizarse los bisfenoles como bis(p-hidro
xi)difenilo, bis(p-hidroxifenil)metano y bis(p-hidroxifenil)-
propano.

Un grupo especialmente preferido de copoliésteres
son los basados en ácido tereftálico, butanodiol 1,4 y poli-
10 (óxido de tetrametileno)glicol; opcionalmente conteniendo áci-
do ftálico y/o ácido isoftálico en la medida necesaria para re-
ducir el punto de fusión del copoliéster al nivel deseado.

Como se ha indicado previamente, es conveniente em-
plear copoliésteres segmentados en esta invención, con puntos
15 de fusión inferiores a unos 215°C. La relación general entre
la fracción molar de monómero y el punto de fusión del polí-
mero ha sido discutida por Flory, Principles of Polymer Che-
mistry, pág. 570, Cornell University Press, 1953. Ha sugerido
que el punto de fusión del copolímero (T_m) depende del punto
20 de fusión de los homopolímeros (T_m^0), de la fracción molar del
homopolímero (N_A), del calor de fusión del homopolímero (ΔH_f)
y de la constante de los gases (R), según la siguiente ecuación:

$$1/T_m - 1/T_m^0 = -(R/\Delta H_f) \ln N_A.$$

Esta ecuación es aproximadamente válida para la cla-
25 se de copoliésteres empleada en las mezclas de esta invención.

402552



1 Para los copoliésteres en los que las unidades éster de ca-
dena corta principales son unidades tereftalato de 1,4-bu-
tileno, $T_m^0 \approx 234^\circ\text{C}$ y $\Delta H_f \approx 12,1 \text{ cal/g}$. Para preparar copoli-
ésteres con puntos de fusión inferiores a 215°C aproximadamen-
5 te, puede calcularse que la fracción molar de unidades teref-
talato de 1,4-butileno debe ser menor de 0,90 aproximadamente.
El valor calculado está apoyado por los puntos de fusión ob-
servados para un número de copoliésteres a base de unidades
de tereftalato de 1,4-butileno. De forma similar, se ha encon-
10 trado que los copoliésteres a base de unidades de tereftalato
de etileno deben tener una fracción molar de unidades de teref-
talato de etileno no mayor de 0,85 aproximadamente para obten-
er copoliésteres que fundan por debajo de unos 215°C .

Los polímeros de cloruro de vinilo útiles en esta
15 invención son los homopolímeros y copolímeros con un módulo
de tracción de aproximadamente 50.000 psi (3500 kg/cm^2) como
mínimo en ausencia de agentes como flexibilizantes o plasti-
ficantes. El módulo de tracción se mide por el método ASTM
D-638.

20 Los copolímeros que son útiles son los que contienen
hasta alrededor de 30 % en peso de unidades procedentes de co-
monómeros interpolimerizables como acetato de vinilo, esteara-
to de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, ésteres
acrílicos y metacrílicos, formiato de dibutilo y maleatos de
25 dietilo.

402552



- 9 MAY 1974

1 Los polímeros de cloruro de vinilo que son preferi-
dos para uso en esta invención son los homopolímeros y copo-
límeros de cloruro de vinilo con acetato de vinilo y cloruro
de vinilideno.

5 Las mezclas de esta invención contienen alrededor
de 5-95 % en peso del copoliéster, calculado sobre el peso
total del copoliéster y el polímero de cloruro de vinilo (ex-
cluido el peso de los aditivos convencionales, plastificantes
y auxiliares de transformación que, naturalmente, pueden ser
10 empleados con las mezclas de esta invención). Las mezclas de
polímeros rígidos de cloruro de vinilo que contienen 5-25 %
de copoliéster son las preferidas para aumentar la resisten-
cia a los impactos y mejorar las características de transfor-
mación de los vinilos rígidos. Las mezclas que contienen alre-
15 dedor de 10-50 % de copoliéster son las preferidas para mejo-
rar las propiedades de los polímeros plastificados de cloruro
de vinilo. Estas mezclas presentan una mayor resistencia a la
abrasión y mejores características de soporte de la carga y
son útiles como tapas para tacones. Las mezclas de 30 a 60 %
20 de copoliéster con resinas de polímeros de cloruro de vinilo
no plastificadas en las que el copoliéster funciona como plas-
tificante del polímero de cloruro de vinilo son especialmente
útiles para tapicería, aplicaciones del interior de automóvi-
les, películas para el embalaje de alimentos, recubrimiento
25 de paredes, pavimentos, revestimientos de hilos y cables y si-

402552



1 milares. Estas mezclas tienen buena flexibilidad a baja tem-
peratura y son útiles a temperaturas elevadas. El copoliés-
ter es permanente en estas mezclas y resiste a la extracción,
a la migración y al envejecimiento. Las mezclas que contienen
5 alrededor de 60 a 90 % de copoliéster son las preferidas para
comunicar rigidez y mejorar la resistencia al desgaste y en
algunos casos la resistencia al desgarro de los copoliésteres
mientras se mantiene una resistencia a la abrasión útil. Las
mezclas ricas en copoliéster son económicas para uso en suelas
10 para zapatos, neumáticos moldeados, revestimientos de hilos y
tejidos recubiertos.

Para obtener los mejores resultados, en la prepara-
ción de las mezclas de esta invención los componentes deben
ser mezclados íntima y uniformemente, porque de lo contrario
15 se producirían áreas localizadas con propiedades diferentes.
Las composiciones pueden ser preparadas calentando los compo-
nentes a una temperatura suficiente para ablandarlos y agitan-
do hasta que se forma una mezcla uniforme. La temperatura re-
querida para ablandar o fundir los componentes depende del co
20 poliéster y del polímero de cloruro de vinilo particulares,
pero generalmente estará comprendida entre 150° y 215°C. En
general, se prefiere utilizar la temperatura más baja que per-
mita que los medios mezcladores disponibles sean efectivos.
Si se desea, pueden utilizarse disolventes o plastificantes
25 para favorecer la mezcla del copoliéster con el polímero de

402552



1 cloruro de vinilo a temperaturas más bajas o para reducir la
temperatura de mezcla de los copoliésteres que funden per
encima de unos 215°C. Los dispositivos mezcladores adecuados
son los mezcladores de cilindros calientes para caucho, mez-
5 cladores internos (mezclador Banbury) y extruidoras de tambor
gemelo o extruidoras de un solo husillo provistas de un dis-
positivo mezclador adosado al husillo. Un procedimiento espe-
cialmente conveniente para la preparación de las composicio-
nes consiste en mezclar en seco un polvo fino del polímero de
10 cloruro de vinilo con un polvo fino del copoliéster e incorpo-
rar el polímero de cloruro de vinilo al copoliéster en el tam-
bor de una extruidora o máquina de moldeo por inyección en el mo-
mento en que el copoliéster está siendo utilizado para prepa-
rar artículos extruidos o moldeados. El polímero de cloruro de
15 vinilo también puede ser agregado convenientemente al copoli-
éster fundido inmediatamente después de terminada la etapa de
policondensación en la preparación del copoliéster. También
pueden prepararse mezclas combinando látex vinílicos o disper-
siones en polvo con dispersiones de copoliéster. Estas mezclas
20 pueden ser empleadas en los procesos normalmente utilizados pa-
ra los látex o dispersiones vinílicos. Para mejorar al máximo
las propiedades, habitualmente es necesario fluidificar la mez-
cla durante la transformación.

25 La extrusión de las mezclas aquí descritas también
presenta ventajas sobre el uso de plastificantes poliméricos

402552

- 9



1 como los uretanos termoplásticos. En primer lugar, la exce-
lente estabilidad en estado fundido de los copoliésteres
segmentados permite el uso de una gama más amplia de tempe-
raturas de extrusión. En segundo lugar, la mezcla extruída
5 tiene poca tendencia a adherirse a los cilindros de lamina-
ción y de la calandra cromados y altamente pulidos. (Se sabe
que los uretanos termoplásticos se pegan mucho a las superfi-
cies muy pulimentadas). En tercer lugar, a las proporciones
mayores de copoliéster segmentado (alrededor de 50-95 %), la
10 excelente estabilidad en estado fundido y la baja viscosidad
de la mezcla fundida permiten el uso de husillos de extrusión
de mayor relación de compresión, permitiendo mayores veloci-
dades de husillo y mayores velocidades de producción sin un
aumento indeseable en la temperatura de la masa fundida.

15 Además de estas ventajas de transformación, las mez-
clas de esta invención, como ya se ha indicado previamente,
proporcionan ventajas en las propiedades, tales como mayor re-
sistencia a la abrasión, resistencia a los impactos y buenas
propiedades a baja temperatura.

20 Las mezclas de esta invención pueden ser procesadas
prácticamente por todos los procedimientos que han sido uti-
lizados para los termoplásticos en general y, en muchos casos,
ofrecen importantes ventajas de procesado sobre los materiales
termoplásticos competitivos. Las mezclas pueden ser moldeadas
25 por inyección, compresión, transferencia y por soplado para

402552



1 formar artículos moldeados elásticos (como neumáticos) que
pueden contener inserciones, si se desea, cumpliendo tole-
rancias estrechas . Pueden ser fácilmente extruidas para pro-
ducir películas (sopladas o no sopladas), tuberías, otras
5 formas con secciones complicadas y extruidos en una máquina
de cabeza cruzada para mangueras, hilos, cables y otras cu-
biertas de substratos. Pueden ser fácilmente calandradas pa-
ra producir películas y láminas o para producir géneros teji-
dos y no tejidos recubiertos en calandra y otras sustancias.

10 En forma finamente dividida, las mezclas de esta in-
vención presentan ventajas para los procedimientos que emplean
termoplásticos pulverizados. Además, pueden ser empleadas en
forma de migas. Las características de fluidez de estas mez-
clas facilitan los procedimientos de encolado por fusión ta-
15 les como moldeo rotatorio (método de uno o dos ejes), moldeo
de papillas y moldeo centrífugo así como técnicas de revesti-
miento en polvo como las de lecho fluidificado, atomización
electrostática, atomización a la llama, revestimiento de borra,
revestimiento fluido en polvo, cámara de niebla y revestimien-
20 to por fusión térmica (para substratos flexibles). Los plasti-
soles preparados a partir de las dispersiones mixtas de polvo
de vinilo-copoliéster son útiles para el revestimiento de su-
perficie, tejidos recubiertos y espumas.

25 Las características de estas mezclas presentan venta-
jas para uso en ciertos procedimientos de revestimiento y ad-



1 hesión, como inmersión, transferencia, revestimiento a cilindro y cuchilla y adhesivos por fusión en caliente. Estas mismas ventajas son útiles en varias operaciones de combinación y estratificación como estratificación en cilindro caliente,
5 en velo y a la llama así como en otros procesos de termosellado termoplástico.

Todas las partes, proporciones y porcentajes aquí incluidos son en peso salvo indicación en contrario.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

10

EJEMPLOS

Se prepara el Copoliéster A por intercambio de éster de 4,53 moles de tereftalato de dimetilo (en adelante DMT), 1,27 moles de isoftalato de dimetilo (en adelante DMI), 1,0 moles de politetrametilen-éter-glicol (en adelante PTMEG-
15 980) (con un peso molecular medio numeral de 970 aproximadamente) y un exceso de 1,4-butanodiol, en presencia de un catalizador de titanato de tetrabutilo/acetato magnésico y un estabilizante [sim-di-β-naftilfenilendiamina o 1,3,5-trimetil-2,4,6-tri(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxibencil)benzeno]. El
20 intercambio de éster se lleva a cabo a la presión atmosférica hasta una temperatura final de 220°C. El intercambio de éster va seguido de policondensación a 250°C a 1 torr aproximadamente, durante unos 90 minutos. A presiones más altas se obtiene un producto con una viscosidad inherente menor pero
25 una velocidad de producción mayor. Convenientemente, se

402552



1 emplean presiones inferiores a unos 5 torrs. El polímero re-
sultante tiene una viscosidad inherente de 1,45-1,55 aproxi-
madamente.

5 El Copoliéster B se prepara por intercambio de éster
de 3,5 moles de DMT, 1 mol de PTMEG-980 y un exceso de 1,4-
butanodiol, utilizando las condiciones de intercambio de éster
y de policondensación y el catalizador y el estabilizan-
te descritos para la preparación del Copoliéster A. El Copo-
liéster B tiene una viscosidad inherente de 1,5 aproximada-
mente.

10 El Copoliéster C se prepara por intercambio de éster
de 7,85 moles de DMT, 1 mol de PTMEG-980 y un exceso de 1,4-
butanodiol, utilizando las condiciones de intercambio de éster
y de policondensación y el catalizador descritos para la
preparación del Copoliéster A. El Copoliéster C tiene una vis-
cosidad inherente de 1,45 aproximadamente.

15 Las viscosidades inherentes de los copoliésteres an-
tes descritos son medidas a 30°C a una concentración de 0,5 g/
dcl en una mezcla disolvente de 60 partes de fenol líquido
20 (90 % de fenol, 10 % de agua) y 40 partes de 1,1,2-tricloro-
etano.

En la determinación de las propiedades de los polí-
meros preparados en los ejemplos anteriores, se siguieron los
métodos ASTM citados a continuación.

25 Módulo a 100 % de alargamiento, M_{100} D412

402552

- 9



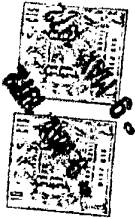
1	Módulo a 300 % de alargamiento, M_{300}	D412
	Resistencia a la tracción a la ruptura T_R	D412
	Alargamiento a la ruptura, %	D412
	Resistencia al desgarro	D470
5	Dureza Shore D	D1484
	Indice de abrasión NBS	D1630
	Impacto Izod, dentado	D256

EJEMPLO 1

Se preparan cuatro mezclas de polímero con la composición y propiedades indicadas en la Tabla I. Con fines comparativos, se incluyen en la tabla las propiedades de los polímeros contenidos en las mezclas. Las mezclas que contienen Copoliéster A se preparan moliendo en un mezclador de caucho caliente durante 10 minutos a unos 165°C. Las mezclas que contienen Copoliéster C se preparan de la misma forma con el mezclador a 185°C. Se preparan planchas (con un espesor de 0,075", 1,9 mm) para determinar las propiedades físicas por moldeo por compresión, a temperaturas próximas a las requeridas para la molienda.

20

25



402559

402552

1

TABLA I

Mezcla de polímero o control 1-A 1-B 1-C 1-D 1-E 1-F 1-G

Componentes:

Homopolímero de cloruro de vinilo #	-	67	50	100	67	50	-
Copolíster A	100	33	50	-	-	-	-
Copolíster C	-	-	-	-	33	50	100

Propiedades:

R. tracción, psi (kg/cm ²)	5900(415)	5110(359)	5165(363)	3200(576)	5400(380)	5075(357)	6275(441)
Alargamiento a la ruptura, %	805	290	370	35	250	335	730
Módulo a 100 %, psi (kg/cm ²)	925(65)	2600(183)	1755(123)	-	3080(217)	2315(163)	2250(158)
Índice de abrasión NBS	800	522	410	275	1275	1275	3540
Dureza Shore D	40	72	57	83	73	70	55

15

* El homopolímero de cloruro de vinilo es un cloruro de polivinilo rígido formulado con lubricantes, estabilizantes y pigmentos. Tiene un peso específico de 1,40 y un módulo de tracción de 300.000 psi (21.100 kg/cm²). El material es vendido como Geon 82662 por F.B. Goodrich Chemical Company.

20

25

402552

1

TABLA I

Mezcla de polímero o control	1-A	1-B	1-C	1-D
Componente:				
Homopolímero de cloruro de vinilo *	-	67	50	100
Copoliéster A	100	33	50	-
Copoliéster C	-	-	-	-
Propiedades:				
R. tracción, psi (kg/cm ²)	5900(415)	5110(359)	5165(363)	8200(57)
Alargamiento a la ruptura, %	805	290	370	35
Módulo a 100 %, psi (kg/cm ²)	925(65)	2600(183)	1755(123)	-
Índice de abrasión NBS	800	522	410	275
Dureza Shore D	40	72	57	83

5

10

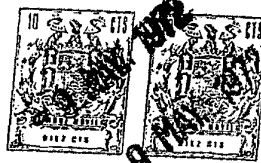
15

* El homopolímero de cloruro de vinilo es un cloruro de polivinilo estabilizantes y pigmentos. Tiene un peso específico de 1,40 y un (21.100 kg/cm²). El material es vendido como Geon 82662 por F.B.

20

25

402552



	1-C	1-D	1-E	1-F	1-G
	50	100	67	50	--
	50	-	-	-	-
		-	33	50	100
59) 5165(363) 3200(576) 5400(380) 5075(357) 6275(441)					
	370	35	250	335	730
83) 1755(123)	-		3080(217)	2315(163)	2250(158)
	410	275	1275	1275	3540
	57	83	73	70	55

Loruro de polivinilo rígido formulado con lubricantes,
pecífico de 1,40 y un módulo de tracción de 300.000 psi
Geon 82662 por F.B. Goodrich Chemical Company.



1 La adición de los copoliésteres al homopolímero
de cloruro de vinilo comunica carácter elastomérico al homo-
polímero de cloruro de vinilo como indican los grandes aumen-
tos en el alargamiento a la ruptura. Al mismo tiempo, aumen-
5 ta considerablemente la resistencia a la abrasión del vinilo.

EJEMPLO 2

Se mezclan 10 partes de Copoliéster A con 100 par-
tes de un homopolímero de cloruro de vinilo rígido (peso es-
pecífico, 1,4; viscosidad inherente por ASTM D-1243-60, Mé-
10 todo A, 1;11; módulo de tracción, 300.000 psi, (21.100 kg/cm²)
y 3 partes de dilaurilmercapturo de dibutilestano como esta-
bilizante, mezclando durante 10 minutos a unos 165°C en un
mezclador de caucho. La mezcla tiene una resistencia al impac-
to Izod, dentado, de 1,9 libras/pulgada (0,34 kg/cm) en com-
15 paración con 0,4 libras/pulgada (0,07 kg/cm) para el homopo-
límero de cloruro de vinilo rígido normal.

Cuando el homopolímero de cloruro de vinilo rígido
se sustituye por un copolímero de cloruro de vinilo (86 %)/-
acetato de vinilo (14 %) con un módulo de tracción de 130.000
20 psi (9140 kg/cm²), la resistencia al impacto Izod, dentado,
es 2,6 libras/pulgada (0,46 kg/cm) en comparación con un va-
lor de 0,7 libras/pulgada (0,12 kg/cm) para el copolímero
normal.

25 La resistencia al impacto Izod de estas mezclas a
-40°F (-40°C) es por lo menos dos veces mayor que la resisten-

402552



1 cia de los correspondientes polímeros de cloruro de vinilo
normales. El punto de fragilidad de las mezclas es también
menor que el de los polímeros de cloruro de vinilo normales.
La Dureza Shore D de estas mezclas es prácticamente igual a
5 la dureza de los polímeros de cloruro de vinilo no mezclados.

EJEMPLO 3

Se prepara una mezcla de 8 partes del homopolímero
de cloruro de vinilo empleado en el Ejemplo 1, 4 partes de
Copolíéster A y 3 partes de ftalato de dioctilo, moliendo a
10 155-165°C. El índice de abrasión NBS de esta mezcla es 960.
La mezcla contiene 20 % de plastificante. Una mezcla de 4 par
tes del homopolímero de cloruro de vinilo y 1 parte de ftala
to de dioctilo tiene un índice de abrasión NBS de 515 sola
mente.

15 EJEMPLO 4

Se prepara una mezcla de 10 partes de un copolímero
de cloruro de vinilo (86 %)/acetato de vinilo (14 %), con un
peso específico de 1,36 y un módulo de tracción de 150.000
psi (10.500 kg/cm²), 100 partes de Copolíéster B y 3 partes
20 de un fosfito de trialilo mixto como estabilizante (Wytax
312, vendido por National Polychemicals, Inc., Wilmington,
Mass.) moliendo durante 10 minutos a unos 165°C en un mezcla
dor de caucho. La mezcla resultante es ópticamente clara y
transparente. El Copolíéster B en ausencia del copolímero vi
nílico es tan turbio que casi es opaco en forma de lámina de
25

402552



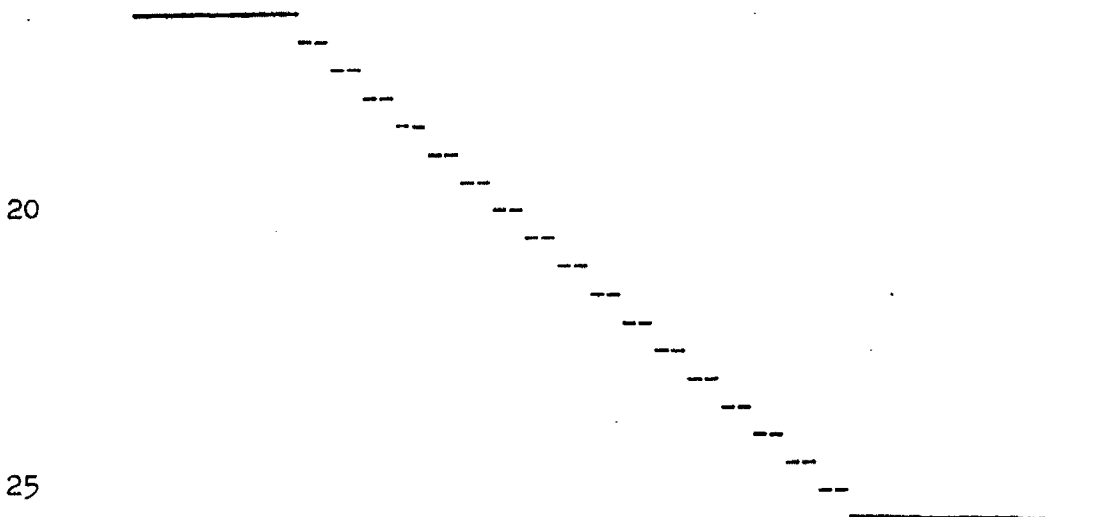
1 0,075" (1,9 mm) de espesor.

La mezcla tiene las siguientes propiedades físicas:

	Módulo a 100 %, psi (kg/cm ²)	1060(74)
	Módulo a 300 %, psi (kg/cm ²)	1350(95)
5	Alargamiento a la ruptura, %	800
	Resistencia a la tracción, psi, (kg/cm ²)	2200(154)
	Desgarro Trouser, pli (kg/cm)	145(25,9)

10 La resistencia al desgaste de la mezcla es considerablemente mayor que la del Copoliéster B normal como indica la cantidad de material separado y las marcas aplastadas formadas cuando el borde de un cuchillo se hace pasar por las láminas de la mezcla y el Copoliéster de control.

15 En resumen, la Patente de Invención que se solicita, deberá recaer sobre las siguientes:



402552



1 los grupos hidroxilo terminales del glicol de cadena larga;
R es un radical divalente que queda después de separar los
grupos carboxilo del ácido dicarboxílico y D es un radical
divalente que queda después de separar los grupos hidroxilo
5 del diol.

3. Se reivindica por último, como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MEZCLAS UNIFORMES DE
POLIMEROS DE CLORURO DE VINILO Y COPOLIMEROS DE COPOLIESTER
10 SEGMENTADO TERMOPLASTICO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de treinta y tres pá-
ginas mecánografiadas.

Madrid, 9 de Mayo de 1.972

15 BERNARDO UNGRIA

P.D.




20

25

