



412809

412809

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

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

Domicilio: WILMINGTON, Delaware, 19898, USA.

Enunciado: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ELASTOMERO MEJORADO DE COPOLI-ESTER TERMOPLASTICO SEGMENTADO.

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense n° 236.266 del 20 marzo 1.972.

Fc 7-4-75

Stamp area containing the handwritten text "E.I. DU PONT DE NEMOURS" and "C08F".

MGS.-

412809



ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1 Esta invención se refiere a copoliésteres termoplás-
ticos ramificados y más especialmente a copoliésteres en
los que la ramificación es efectuada por la presencia de un
5 agente ramificante durante la preparación de dicho copoli-
éster. El agente ramificante sirve para reducir sustancial-
mente el tiempo necesario para producir un copoliéster de
viscosidad aceptable en estado fundido; es decir, la presen-
10 cia del ramificante dentro del copoliéster sirve para redu-
cir el tiempo de reacción que es necesario para producir un
copoliéster de la viscosidad deseada. El agente ramifican-
te debe encontrarse presente en una cantidad crítica que se
definirá posteriormente.

15 Los copoliésteres termoplásticos lineales han sido
sugeridos antes de ahora para diversos fines, especialmente
para la producción de filmes y fibras. Recientemente, han
resultado adecuados ciertos polímeros de este tipo para apli-
caciones particulares como, por ejemplo, neumáticos moldea-
dos para vehículos en los que son necesarias una superior re-
20 sistencia al desgarramiento, resistencia a la tracción, du-
ración a la flexión y resistencia a la abrasión. Los copo-
liésteres que poseen estas deseables características requie-
ren un periodo de reacción bastante prolongado para alcanzar
un índice adecuado en estado fundido, para aplicaciones de
25 extrusión, moldeo por inyección y moldeo por soplado, v.g.

412809



1 alrededor de 10-1 a 220°C. Por consiguiente, es necesario
un método para la producción del copoliéster que reduzca
al mínimo el tiempo requerido para alcanzar la viscosidad
deseada, con objeto de reducir la inversión en el equipo de
5 polimerización o inversamente aumentar la producción de un
equipo dado.

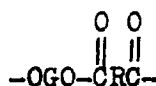
De acuerdo con esta invención, se proporciona un mé-
todo para producir dicho copoliéster termoplástico ramifi-
cado, que reduce al mínimo el tiempo requerido para la pro-
10 ducción del copoliéster con un índice de fusión deseado
(v.g. 10 a 1). El copoliéster posee todas sus propiedades
originales deseadas tal como superior resistencia al desgarramiento,
resistencia a la tracción, duración a la flexión,
etc. y sus propiedades a elevada temperatura son mejores
15 que las del copoliéster no ramificado. Además, se conserva
la buena transformabilidad del copoliéster que incluso puede
ser mejorada para uso en extrusión y moldeo por soplado.
Para ciertos copoliésteres, este método permite la prepara-
ción de polímeros con propiedades superiores respecto al
20 correspondiente polímero no ramificado.

La mejora antes descrita se consigue preparando el
copoliéster en presencia de una cantidad crítica de un agen-
te ramificante, que responde a la fórmula general $(HO)_a X(COOH)_b$,
donde X es un radical polifuncional, a = 0-6, b = 0-4 y
25 a + b = 3-6.

412809



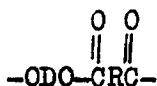
1 El copoliéster que se prepara en presencia del agente ramificante de esta invención es un copoliéster termoplástico constituido esencialmente por una multiplicidad de unidades éster de cadena larga y de cadena corta, intralinea-
 5 neales y periódicas, conectadas cabeza a cola a través de uniones éster, siendo representadas dichas unidades éster de cadena larga por la siguiente estructura:



(a)

10

y siendo representadas dichas unidades éster de cadena corta por la siguiente estructura:



(b)

15

donde

G es el radical divalente que queda después de separar los grupos hidroxilo terminales de los poli(óxido de alquilen)glicoles con una relación de carbono a oxígeno comprendida aproximadamente entre 2,0 y 4,3 y un peso molecular entre 400 y 4000 aproximadamente;

20

R es el radical divalente que queda después de separar los grupos carboxilo de un ácido dicarboxílico con un peso molecular inferior a 300 aproximadamente y

25

D es el radical divalente que queda después de sepa-

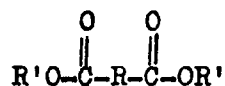
412809



1 rar los grupos hidroxilo de un diol de bajo peso molecular,
inferior a 250 aproximadamente.

5 Se prefiere que las unidades éster de cadena corta
constituyan alrededor del 15-95 % del peso del copoliéster
y por lo menos alrededor del 50 % de las unidades éster de
cadena corta deben ser idénticas.

10 El copolietéster termoplástico segmentado antes
descrito se prepara por reacción a temperatura elevada y por
medios convencionales de un ácido dicarboxílico con un peso
molecular inferior a unos 300 o su correspondiente equiva-
lente éster, que puede ser representado por la fórmula:



15 donde R es un radical divalente y R' está seleccionado inde-
pendientemente entre el grupo formado por hidrógeno y alqui-
lo C₁-C₁₀; un poli(óxido de alquileo)glicol con un peso
molecular del orden de 400-4000 y una relación de carbono a
oxígeno de 2,0 a 4,3 aproximadamente, que sería representa-
do por la fórmula HO-G-OH, donde G es un radical divalente
20 y un diol de un peso molecular inferior a 250 aproximadamen-
te, que sería representado por la fórmula HO-D-OH, donde D
es un radical divalente.

25 La reacción entre el ácido dicarboxílico, el poli-
(óxido de alquileo)glicol y el diol se realiza en presen-
cia de un agente ramificante. El agente ramificante respon-

412809



1 de a la fórmula general $(HO)_a X(COOH)_b$ y tiene un peso mo-
lecular de 92 a 5000 aproximadamente. X es un radical po-
lifuncional, $a = 0$ a 6, $b = 0$ a 4 y la suma de $a + b = 3$ a
5 6. Es crítico para esta invención que el agente ramifican-
te se encuentre en una proporción del orden de 0,3 a 1,2
equivalentes por cada 100 moles de ácido dicarboxílico.
Cuando el agente ramificante se encuentra en cantidades in-
feriores a 0,3 equivalentes, el aumento de producción de
10 copoliéster con la viscosidad en estado fundido deseada es
insignificante. A concentraciones superiores a 1,2 equiva-
lentes, ciertas propiedades, como la resistencia a la
tracción y la resistencia a la flexión del copoliéster
acabado, son afectadas adversamente.

15 En una realización de este invento, el diol y el áci-
do dicarboxílico pueden hacerse reaccionar independiente-
mente en un principio y después el producto de reacción
se hace reaccionar a su vez con el glicol. El agente rami-
ficante puede ser agregado en cualquier fase cuando se
utiliza este procedimiento.

20 DESCRIPCION DETALLADA

25 El término "unidades éster de cadena larga" aplicado
a las unidades de una cadena polimérica se refiere al pro-
ducto de reacción de un glicol de cadena larga con un áci-
do dicarboxílico. Estas "unidades éster de cadena larga",
que constituyen una unidad periódica en los copoliet-

412809



1 ésteres de esta invención, corresponden a la fórmula (a)
anterior. Los glicoles de cadena larga son glicoles poli-
méricos con grupos hidroxilo terminales (o tan terminales
5 como sea posible) y un peso molecular de 400 a 4000 apro-
ximadamente. Los glicoles de cadena larga utilizados para
preparar los copoliésteres de esta invención son poli-
(óxido de alquileno)glicoles con una relación de carbono
a oxígeno de 2,0 a 4,3 aproximadamente. Los glicoles de
cadena larga representativos son poli(óxido de etileno)-
10 glicol, poli(óxido de 1,2- y 1,3-propileno)glicol, poli-
(óxido de tetrametileno)glicol, copolímeros estadísticos
o de bloque de óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno
y copolímeros estadísticos o de bloque de tetrahidrofurano
con pequeñas cantidades de un segundo monómero tal como
15 3-metiltetrahidrofurano (utilizado en proporciones tales
que la relación molar de carbono a oxígeno del glicol no
pase de 4,3 aproximadamente). Una relación de carbono a
oxígeno comprendida aproximadamente entre 2,0 y 4,3 inclu-
ye también los glicoles de peso molecular más bajo en los
20 que la relación de carbono a oxígeno es de 1,8, ya que la
relación de 2,0 a 4,3 no tiene en cuenta los elementos
del agua, que están presentes en el glicol además de las
unidades óxido de alquileno pero que se separan y no for-
man parte del polímero.

25 El término "unidades éster de cadena corta" aplicado

412809



1 a las unidades de una cadena polimérica se refiere a las
unidades de bajo peso molecular de la cadena polimérica,
con pesos moleculares inferiores a 550 aproximadamente.
Se preparan por reacción de un diol de bajo peso molecular
5 (inferior a unos 250) con un ácido dicarboxílico para for-
mar unidades éster representadas por la fórmula (b) ante-
rior.

Entre los dioles de bajo peso molecular que reaccio-
nan para formar unidades éster de cadena corta se encuen-
10 tran los compuestos dihidroxilados acíclicos y alicíclici-
cos. Se prefieren los dioles de 2 a 15 átomos de carbono
como etilenglicol, propilenglicol, tetrametilenglicol,
pentametilenglicol, 2,2-dimetiltrimetilenglicol, hexameti-
lenglicol, decametilenglicol, dihidroxiciclohexano, ciclo-
15 hexanodimetanol, etc. Especialmente preferidos son los
dioles alifáticos que contienen de 2 a 8 átomos de carbo-
no. Los derivados equivalentes formadores de éster de los
dioles también son útiles (v.g. puede utilizarse óxido de
etileno o carbonato de etileno en lugar de etilenglicol).
20 El término "dioles de bajo peso molecular" en el sentido
utilizado aquí debe considerarse como incluyente de deriva-
dos formadores de éster equivalentes como los diacetatos;
sin embargo, con la condición de que el requisito del pe-
so molecular pertenece al diol solamente y no a sus deri-
25 vados.

412809



1 Los ácidos dicarboxílicos que se hacen reaccionar
con los glicoles de cadena larga y con los dioles de bajo
peso molecular anteriores para producir los copoliésteres
de esta invención son ácidos dicarboxílicos alifáticos, ci
5 cloalifáticos o aromáticos de bajo peso molecular, es de-
cir, con un peso molecular inferior a 300 aproximadamente.
El término "ácidos dicarboxílicos" en el sentido utilizado
aquí comprende los equivalentes de los ácidos dicarboxíli-
cos con dos grupos carboxilo funcionales que se comportan
10 sustancialmente como los ácidos dicarboxílicos en la reac-
ción con glicoles y dioles para formar polímeros de copo-
liéster. Estos equivalentes son los ésteres y derivados
formadores de éster, tales como los anhídridos. El requisi-
to relativo al peso molecular pertenece al ácido y no a su
15 éster o derivado formador de éster equivalente. Así, se in
cluyen los ésteres de un ácido dicarboxílico con un peso mo-
lecular superior a 300 o los equivalentes de un ácido dicar-
boxílico con un peso molecular superior a 300, siempre que
el ácido tenga un peso molecular inferior a 300 aproxima-
20 damente. Los ácidos dicarboxílicos pueden contener cualquier
grupo o combinación de grupos sustituyentes que no interfie-
ran sustancialmente con la formación del polímero de copo-
liéster ni con el uso del polímero de esta invención.

25 Los ácidos dicarboxílicos alifáticos, en el sentido
en que el término se utiliza aquí, se refieren a los ácidos

412809



1 carboxílicos que contienen dos grupos carboxilo, unidos ca-
da uno de ellos a un átomo de carbono saturado. Si el átomo
de carbono al que está unido el grupo carboxilo es saturado
y se encuentra en un anillo, el ácido es cicloalifático. Los
5 ácidos alifáticos o cicloalifáticos con insaturación conju-
gada con frecuencia no pueden ser utilizados debido a la ho-
mopolimerización. Sin embargo, pueden emplearse algunos áci-
dos insaturados como el ácido maleico.

10 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos, en el sentido
en que aquí se utiliza este término, son ácidos dicarboxí-
licos con los dos grupos carboxilo unidos a un átomo de car-
bono en un anillo bencénico aislado o fusionado. No es nece-
sario que ambos grupos carboxilo funcionales estén unidos al
mismo anillo aromático y cuando hay presente más de un ani-
15 llo, pueden estar unidos por radicales divalentes alifáticos
o aromáticos o radicales divalentes como $-O-$ o $-SO_2-$.

20 Los ácidos alifáticos y cicloalifáticos representati-
vos que pueden ser utilizados para esta invención son el áci-
do sebácico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-
ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido glutárico,
ácido succínico, ácido carbónico, ácido oxálico, ácido azelai-
co, ácido dietilmalónico, ácido alilmalónico, ácido 4-ciclo-
hexen-1,2-dicarboxílico, ácido 2-etilsubérico, ácido 2,2,3,3-
tetrametilsuocínico, ácido ciclopentanodicarboxílico, áci-
do decahidro-1,5-naftalendicarboxílico, ácido 4,4'-biciclo-
25

412809



1 hexildicarboxílico, ácido decahidro-2,6-naftalendicarboxí-
lico, 4,4'-metilen-bis(ácido ciclohexanocarboxílico), áci-
do 3,4-furandicarboxílico y ácido 1,1-ciclobutanodicarboxí-
lico. Los ácidos alifáticos preferidos son los ácidos ciclo
5 hexanodicarboxílicos y el ácido adípico.

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos representati-
vos que pueden ser utilizados son los ácidos tereftálico,
ftálico e isoftálico, ácido bibenzoico, compuestos dicarbo-
xilados sustituidos con dos núcleos bencénicos como bis(p-
10 carboxifenil)metano, ácido p-oxi(p-carboxifenil)benzoico,
etilen-bis(ácido p-oxibenzoico), ácido 1,5-naftalendicarbo-
xílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido 2,7-nafta-
lendicarboxílico, ácido fenantrendicarboxílico, ácido antra-
cendicarboxílico, ácido 4,4'-sulfonildibenzoico y derivados
15 alquílicos C₁-C₁₂ y de sustitución en el anillo de los mis-
mos, como los derivados halogenados, alcoxilados y arilados.
También pueden utilizarse los ácidos hidroxilados como áci-
do p-(β-hidroxietoxi)benzoico siempre que también se encuen-
tre presente un ácido dicarboxílico aromático.

20 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos constituyen una
clase preferida para la preparación de los polímeros de co-
poliéster de esta invención. Entre los ácidos aromáticos se
prefieren los que contienen de 8 a 16 átomos de carbono,
especialmente los ácidos fenilendicarboxílicos, es decir,
25 los ácidos tereftálico, ftálico e isoftálico. Como se ha

412809



1 mencionado anteriormente, los ésteres de los ácidos fenil-
lencarboxílicos y en particular sus ésteres dimetílicos
están incluidos dentro del término ácido dicarboxílico.

5 Se prefiere con mucho que por lo menos alrededor del
50 % de los segmentos cortos sean idénticos y que los seg-
mentos idénticos formen un homopolímero en el intervalo de
pesos moleculares formadores de fibra (peso molecular su-
perior a 5000), con un punto de fusión de 150°C como míni-
mo y preferiblemente superior a 200°C. Los polímeros que
10 cumplen estos requisitos presentan un nivel útil de propie-
dades tales como resistencia a la tracción y resistencia al
desgarramiento. Los puntos de fusión poliméricos son deter-
minados convenientemente por calorimetría diferencial explo-
ratoria.

15 Las unidades éster de cadena corta constituirán al-
rededor del 15-95 % del peso del copoliéster. El resto del
copoliéster serán los segmentos largos y, por lo tanto, el
segmento largo constituirá alrededor del 5-85 % del peso
del copoliéster.

20 Los agentes ramificantes a utilizar en esta inven-
ción deben encontrarse en el medio de reacción en el inter-
valo crítico de 0,3 a 1,2 equivalentes por 100 moles del
ácido dicarboxílico que se utiliza. El agente ramificante
responde a la fórmula general $(HO)_a X(COOH)_b$ y debe tener
25 un peso molecular de 92 a 5000 aproximadamente. X es un ra-

412809



1 dical polifuncional y $a = 0-6$, $b = 0-4$ y la suma de $a + b$
debe ser de 3 a 6. Con más detalle, el agente ramificante
puede ser un poliol conteniendo de 3 a 6 grupos hidroxilo,
un ácido policarboxílico conteniendo 3 ó 4 grupos carboxi-
5 lo o un hidroxiaácido con un total de 3 a 6 grupos hidroxii-
lo y carboxilo.

Los polioles representativos que pueden utilizarse
son glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, 1,2,6-he-
xanotriol, sorbitol, 1,1,4,4-tetraquis-hidroximetilciclo-
10 hexano, isocianurato de tri-(2-hidroxietilo) y dipentaeri-
tritol. Además de estos polioles de bajo peso molecular,
también pueden utilizarse como agentes ramificantes los po-
lioles de peso molecular superior, especialmente trioles,
obtenidos por condensación de óxidos de alquileo de 2 a 3
15 átomos de carbono, v.g. óxido de etileno y óxido de propi-
leno, con iniciadores poliólicos, v.g. glicerol que contie-
nen de 3 a 6 átomos de carbono.

Los ácidos policarboxílicos representativos que pue-
den ser utilizados son el ácido hemimelítico, ácido trime-
20 lítico, ácido trimésico, ácido piromelítico, ácido 1,1,2,2-
etanotetracarboxílico, ácido 1,1,2-etanotricarboxílico,
ácido 1,3,5-pentanotricarboxílico y ácido 1,2,3,4-ciclopent-
tanotetracarboxílico. Los ácidos pueden ser utilizados co-
mo tales pero preferiblemente en forma de sus ésteres al-
25 quílicos inferiores.

412809



1 Los hidroxiaácidos representativos son el ácido málico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido 3-hidroxiglutarico, ácido múxico, ácido trihidroxiglutarico y ácido 4-β-hidroxietilftálico.

5 El agente ramificante, naturalmente, puede incluir polioles, ácidos policarboxílicos e hidroxiaácidos sustituidos, siempre que los compuestos sustituidos no perturben a la preparación de los copoliésteres.

10 En las realizaciones preferidas de esta invención, a es 3 ó 4 y b es cero o b es 3 ó 4 y a es cero. Los agentes individuales preferidos son glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, isocianurato de tri(2-hidroxietilo), pentaeritritol, poli(óxido de etileno)-triol y poli(óxido de propileno)triol de peso molecular alrededor de 400-3000, ácido trimelítico y ácido piromelítico. Son especialmente preferidos
15 el glicerol y el 1,1,1-trimetilolpropano.

Una clase preferida de copoliésteres que se preparan por el procedimiento de esta invención son los obtenidos a partir de teréftalato de dimetilo, 1,4-butanodiol y poli-
20 (óxido de tetrametileno)glicol con un peso molecular de 600-2000 aproximadamente o poli(óxido de etileno)glicol con un peso molecular de 600-1500 aproximadamente.

Opcionalmente, alrededor de 30 moles por ciento y preferiblemente de 5 a 25 moles por ciento del tereftalato de
25 dimetilo en estos polímeros puede ser sustituido por ftala-

412809



1 to de dimetilo o isoftalato de dimetilo. Otros copoliésteres
preferidos son los preparados a partir de tereftalato
de dimetilo, 1,4-butanodiol y poli(óxido de propileno)gli-
col con un peso molecular de 600-1600 aproximadamente. Has-
5 ta 30 moles por ciento y preferiblemente de 10 a 25 moles
por ciento del tereftalato de dimetilo puede ser sustituí-
do por isoftalato de dimetilo o el butanodiol puede ser
sustituido por neopentilglicol hasta una proporción del or-
den del 30 % y preferiblemente del 10 al 25 % de las unida-
10 des éster de cadena corta derivan del neopentilglicol en
estos polímeros de poli(óxido de propileno)glicol. Los po-
límeros a base de poli(óxido de tetrametileno)glicol son
especialmente preferidos porque se preparan fácilmente, po-
seen propiedades físicas globales superiores y son especial-
15 mente resistentes al agua.

Este método permite la preparación de copoliésteres
a base de poli(óxido de 1,2-propileno)glicol que presentan
un grado de polimerización (indicado por la viscosidad in-
herente y el índice de fusión) superior al obtenible por
20 la polimerización convencional por condensación en estado
fundido. Los copoliésteres ramificados de peso molecular
superior presentan notables mejoras en las propiedades fí-
sicas tales como resistencia a la tracción, resistencia al
desgarramiento, duración a la flexión y resistencia a la
25 fluencia. Como se ha mencionado previamente, los agentes

412809



1 ramificantes deben ser agregados a la mezcla de reacción
en la proporción de 0,3 a 1,2 equivalentes por 100 moles
de ácido dicarboxílico.

5 Los ácidos dicarboxílicos o sus derivados, el glicol
polimérico y el agente ramificante se incorporan al copo-
liéster final en las mismas proporciones molares en que
están presentes en la mezcla de reacción. Los equivalentes
del diol de bajo peso molecular realmente incorporados co-
rresponden a la diferencia entre la suma de los equivalen-
10 tes de grupos carboxilo proporcionados por el diácido y el
agente ramificante (si contiene grupos carboxilo) y la su-
ma de los equivalentes de grupos hidroxilo proporcionados
por el glicol polimérico y el agente ramificante (si con-
tiene grupos hidroxilo) presentes en la mezcla de reacción.

15 Cuando se emplean mezclas de dioles de bajo peso mo-
lecular, las cantidades de cada diol incorporadas son en
gran parte función de las cantidades de los dioles presen-
tes, de sus puntos de ebullición y de sus reactividades re-
lativas.

20 Un procedimiento preferido para preparar el copoli-
éster consiste en calentar el ácido dicarboxílico, v.g.
el éster dimetílico del ácido tereftálico, con un glicol de
cadena larga, v.g. poli(óxido de tetrametileno)glicol, y
diol, v.g. 1,4-butanodiol, en presencia de un catalizador
25 a unos 150-260°C y una presión de 0,5 a 5 atmósferas, pre-

412809



1 feriblemente a la presión ambiente, mientras se destila el
metanol formado por este intercambio de éster. Según la tem-
peratura, el catalizador, el exceso de glicol y el equipo,
esta reacción puede ser completada en algunos minutos, v.g.
5 2 minutos, o algunas horas, v.g. 2 horas. El agente ramifi-
cante se introduce preferiblemente en el copoliéster agre-
gándolo en la fase de intercambio de éster junto con el
diéster, el glicol de cadena larga y el diol. Cuando se uti-
liza como procedimiento preparativo la esterificación di-
10 recta de un ácido dicarboxílico con el glicol de cadena lar-
ga y el diol, el agente ramificante se agrega preferible-
mente a la esterificación junto con las otras sustancias
reaccionantes. El agente ramificante puede ser agregado co-
mo corriente distinta o en solución en una de las otras sus-
15 tancias reaccionantes.

Respecto a la relación molar de las sustancias reac-
cionantes, aparte del agente ramificante, debe encontrarse
presente por lo menos alrededor de 1,1 moles de diol por
cada mol de ácido, preferiblemente por lo menos alrededor
20 de 1,25 moles de diol por cada mol de ácido. El glicol de
cadena larga debe encontrarse en una proporción del orden
de 0,0025 a 0,85 moles por mol de ácido dicarboxílico y
preferiblemente de 0,01 a 0,6 moles por mol de ácido.

Este procedimiento da lugar a la preparación de un
25 prepolímero de bajo peso molecular que puede ser llevado

412809



1 al copoliéster de alto peso molecular de esta invención
por el procedimiento descrito más adelante. Estos prepolí-
meros también pueden ser preparados por otros diversos pro-
cedimientos de esterificación o de intercambio de éster;
5 por ejemplo, el glicol de cadena larga puede reaccionar con
un homopolímero o copolímero de éster de cadena corta, de
peso molecular alto o bajo, en presencia del catalizador y
del agente ramificante hasta que se produce la distribución
estadística.

10 El homopolímero o copolímero de éster de cadena cor-
ta puede ser preparado por intercambio de éster a partir de
los ésteres dimetílicos y dioles de bajo peso molecular, co-
mo antes, o a partir de los ácidos libres con los acetatos
de diol. Como ya se ha indicado, el agente ramificante se
15 introduce preferiblemente en el proceso en la fase de prepa-
ración conveniente más temprana, v.g. durante el intercambio
de éster. Alternativamente, el copolímero de éster de cadena
corta puede ser preparado por esterificación directa a par-
tir de ácidos, anhídridos o cloruros de ácido apropiados,
20 por ejemplo con dioles o por otros procedimientos como la
reacción de los ácidos con éteres o carbonatos cíclicos.
Evidentemente, el prepolímero también puede ser preparado
llevando a cabo estos procesos en presencia del glicol de
cadena larga.

25 El prepolímero resultante se lleva después a alto

412809



1 peso molecular por destilación del exceso de diol de cade-
na corta. Este proceso es conocido por "policondensación".

5 Durante esta policondensación se produce un intercam-
bio de éster adicional que sirve para aumentar el peso mo-
lecular y distribuir estadísticamente la disposición de las
unidades de copoliéster. El agente ramificante también pue-
de ser introducido durante las primeras fases de la policon-
densación. Con los agentes ramificantes de punto de ebulli-
ción más bajo, parte del agente ramificante puede separarse
10 por destilación de la masa de policondensación antes de
reaccionar. Se prefiere agregar el agente ramificante en fa-
ses más tempranas del proceso para evitar esta complicación
y para proporcionar al agente ramificante las máximas oportu-
nidades de distribuirse estadísticamente en el seno del
15 polímero. Habitualmente se obtienen los mejores resultados
si esta destilación o policondensación final se realiza a
una presión inferior a unos 5 mm Hg y alrededor de 200-270°C
durante menos de unas 2 horas, v.g. durante 0,5 a 1,5 ho-
ras.

20 Las técnicas de polimerización más prácticas se fun-
dan en el intercambio de éster para completar la reacción
de polimerización. Con objeto de evitar un tiempo de reten-
ción excesivo a temperaturas elevadas con la posible degra-
dación térmica irreversible, debe emplearse un catalizador
25 para la reacción de intercambio de éster. Aunque puede em-

412809



1 plearse una amplia variedad de catalizadores, se prefieren
 los titanatos orgánicos como titanato de tetrabutilo, usa-
 dos junto o en combinación con acetatos de magnesio o cal-
 cio. También son muy eficaces los titanatos complejos, como
5 $Mg[HTi(OR)_6]_2$, derivados de los alcóxidos de metales alcali-
 nos o alcalino-térreos y los ésteres titánicos. Los titana-
 tos inorgánicos, como el titanato de lantano, las mezclas
 de acetato cálcico/trióxido de antimonio y los alcóxidos de
 litio y magnesio son representativos de otros catalizadores
10 que pueden utilizarse.

 El catalizador debe encontrarse en una proporción de
 0,005 a 0,2 % en peso, calculado sobre las sustancias reac-
 cionantes totales.

 Las polymerizaciones de intercambio de éster se efec-
15 túan generalmente en estado fundido sin adición de disol-
 vente, pero pueden utilizarse disolventes inertes para faci-
 litar la separación de los componentes volátiles de la masa
 a bajas temperaturas. Esta técnica es especialmente valiosa
 durante la preparación de prepolímero, por ejemplo por este-
 rificación directa. Pueden utilizarse métodos continuos y
20 discontinuos para cualquier etapa de la preparación del po-
 límero de copoliéster. La policondensación del prepolímero
 también puede realizarse en fase sólida calentando el prepo-
 límero sólido dividido a vacío o en una corriente de gas
 inerte para separar el diol de bajo peso molecular liberado.
25

412809



1 Este método tiene la ventaja de reducir la degradación por-
que debe ser utilizado a temperaturas inferiores al punto
de ablandamiento del prepolímero.

5 La incorporación del agente ramificante al copoliéster-
éster en cantidades de 0,3 a 1,2 equivalentes por 100 moles
de ácido dicarboxílico aumenta considerablemente la viscosi-
dad en estado fundido (disminuye el índice de fusión) para
un grado dado de polimerización, como indica la viscosidad
inherente. Como resultado de ello, pueden producirse polí-
10 meros con índices de fusión adecuados para su transformación
como termoplásticos, con unos ciclos de reacción considera-
blemente menores. Los poliésteres que contienen el agente
ramificante conservan las valiosas propiedades presentadas
por sus contrapartidas lineales (o no ramificadas) y poseen
15 propiedades superiores de tensión-deformación a alta tempe-
ratura. Como se ha indicado antes, es posible mejorar con-
siderablemente las propiedades físicas del copoliéster a ba-
se de poli(óxido de propileno)glicol mediante este procedi-
miento. Como ya se ha mencionado, por debajo del límite in-
20 ferior de 0,3 equivalentes de agente ramificante por 100 mo-
les de ácido dicarboxílico, el tiempo requerido para la po-
limerización no se reduce significativamente. Por encima de
1,2 equivalentes de agente ramificante, ciertas propiedades
físicas del copoliéster son gravemente afectadas. En parti-
25 cular, disminuyen la resistencia a la tracción, el alarga-

412809



1 miento a la ruptura, la resistencia a la flexión y los módulos a alargamientos bajos (inferiores al 10 %).

5 También pueden añadirse al copoliéster diversos antioxidantes. Estos son los estabilizantes amínicos como sim-di- β -naftil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina y 4,4'-bis(α , α -dimetilbencil)difenilamina y los estabilizantes fenólicos con impedimento estérico como 1,3,5-trimetil-2,4,6-tri-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benceno y 1,3,5-tri-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaoil)hexahidro-S-triazina. Para la protección contra la luz ultravioleta, pueden añadirse absorbentes UV
10 tales como benzofenonas y benzotriazoles sustituidos.

Las propiedades de los copoliésteres también pueden ser modificadas por incorporación de diversas 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 dentro de una gama de valores de la dureza mezclando copoliésteres duros y blandos de esta invención.
15
20

Todas las partes, proporciones y porcentajes descritos aquí se dan en peso salvo indicación en contrario.

Los siguientes ejemplos ilustran mejor la invención:

EJEMPLOS

25 Para determinar las propiedades de los polímeros pre

412809



| | | |
|----|--|----------|
| 1 | parados en los ejemplos que siguen se emplean los siguientes métodos ASTM: | |
| | Módulo a 100 % de alargamiento | D412* |
| | Módulo a 300 % de alargamiento | D412* |
| 5 | Módulo a 500 % de alargamiento | D412* |
| | Resistencia a la tracción | D412* |
| | Alargamiento a la ruptura | D412* |
| | Dureza Shore D | D1484 |
| | Desgarramiento Trouser | D470** |
| 10 | Índice de fusión | D1238*** |
| | Flexión Ross | D1052 |
| | Envejecimiento térmico | D573 |

* cabeza cruzada 50,8 cm/minuto

15 ** modificado mediante el uso de una muestra de 3,8 cm x 7,6 cm con un corte de 3,8 cm sobre el eje mayor de la muestra. Esta configuración impide la formación de cuello de botella en el punto de desgarramiento.

*** carga de 2160 g.

En la preparación de las composiciones de los ejemplos se utilizó el siguiente catalizador:

20 Catalizador

25 Un matraz agitado provisto de equipo de reflujo se carga con 400 ml del alcohol metanol, 22,3 g de acetato magnésico anhidro, 88,8 ml de titanato de tetrabutilo y 300 ml de 1,4-butanodiol. Se inicia la agitación y la mezcla se calienta a reflujo a 65°C durante media hora aproximadamente

412809



1 hasta que se produce la disolución completa de los sólidos.

EJEMPLO 1

A) En un matraz dispuesto para la destilación se introducen los siguientes materiales:

| | | |
|----|--|-------------|
| 5 | Poli(óxido de tetrametileno)glicol, peso molecular medio numeral 974 | 385 partes |
| | Tereftalato de dimetilo | 600 partes |
| | 1,4-butanodiol | 365 partes |
| | Glicerol | 0,71 partes |
| | Sim-di- β -naftilfenilendiamina | 2,98 partes |
| 10 | Catalizador | 7,1 partes |

Un agitador de acero inoxidable, con la paleta cortada para adaptarse al radio interno del matraz, se coloca a unos 3,2 mm del fondo del matraz y se inicia la agitación. El matraz se introduce en un baño de aceite a 160°C, se agita durante 5 minutos y después se añade al catalizador. El metanol destila de la mezcla de reacción a medida que la temperatura se aumenta lentamente hasta 250°C durante un periodo de 70 minutos. Cuando la temperatura alcanza los 250°C, la presión se reduce gradualmente hasta 0,35mm Hg dentro de 30 minutos. La masa de polimerización se agita a 250°C/0,25 mm Hg durante un periodo de tiempo especificado como se indica más adelante, v.g. 50 minutos. Después se interrumpe la polimerización por policondensación y el producto fundido viscoso resultante se separa del matraz rascando sus paredes en atmósfera de nitrógeno (exento de agua y oxígeno)

412809



1 y se deja enfriar.

El polímero, con un contenido calculado en agente ramificante de 0,75 equivalentes por 100 moles de ácido dicarboxílico, se caracteriza midiendo la viscosidad inherente a una concentración de 0,1 g/dl en m-cresol a 30°C y el índice de fusión determinado a 220°C. Los datos pertinentes están tabulados más adelante.

5 B. Se repite sustancialmente el procedimiento antes descrito, a excepción de que se utilizan 0,994 partes de glicerol en lugar de 0,71 partes. El polímero presenta un contenido calculado en agente ramificante de 1,05 equivalentes por 100 moles de ácido dicarboxílico.

10 Con fines de control se repite sustancialmente la preparación anterior del copoliéster, a excepción de que los polímeros de control nº 1 y nº 2 no contienen agente ramificante, mientras que el polímero de control nº 3 presenta un contenido en agente ramificante (glicerol) de 1,35 equivalentes por 100 moles de ácido dicarboxílico, que se encuentra fuera de los límites críticos de esta invención.

20 Los resultados de estos cinco experimentos de polimerización están tabulados a continuación:

-
-

25

412809



| Composición del polímero | Conc. de agente ramificante (equiv/100 moles de ácido dicarboxílico) | Longitud del ciclo de condensación (min.) | Viscosidad inherente (dl/g) | Índice de fusión (g/10 min.) |
|--------------------------|--|---|-----------------------------|------------------------------|
| Ej. 1A | 0,75 | 48 | 1,60 | 3,77 |
| Ej. 1B | 1,05 | 40 | 1,40 | 5,2 |
| Control 1 | 0 | 50 | 1,18 | 19,8 |
| Control 2 | 0 | 95 | 1,70 | 4,10 |
| Control 3 | 1,35 | 35 | 1,55 | 2,36 |

10 Resulta evidente de estos resultados que, en presencia de un agente ramificante en la cantidad mínima crítica, se requieren tiempos de policondensación más cortos para obtener polímeros de alta viscosidad en estado fundido, indicada por el índice de fusión. Como la relación viscosidad inherente/índice de fusión viene afectada por el grado de ramificación, los datos relativos a la viscosidad inherente no reflejan las diferencias en el grado de polimerización en la misma extensión.

20 Las propiedades físicas de las composiciones poliméricas de este ejemplo y de los polímeros de control 2 y 3 fueron determinadas sobre planchas de 2,03 mm que fueron moldeadas por compresión a 240°C. Los datos pertinentes están tabulados a continuación.

25

412809



| | <u>Propiedades a la temperatura ambiente</u> | <u>Ejemplo 1A</u> | <u>Ejemplo 1B</u> | <u>Control 2</u> | <u>Control 3</u> |
|----|---|-------------------|-------------------|------------------|------------------|
| 1 | Resistencia a la tracción, kg/cm ² | 401 | 295 | 415 | 211 |
| 5 | Alargamiento a la ruptura, % | 740 | 650 | 730 | 440 |
| | Módulo a 100 %, kg/cm ² | 148 | 148 | 148 | 144 |
| | Módulo a 300 %, kg/cm ² | 167 | 161 | 166 | 162 |
| 10 | Módulo a 500 %, kg/cm ² | 165 | 218 | 254 | - |
| | Desgarramiento Trouser, kg/cm | 78,5 | 68,7 | 71,4 | 83,9 |
| | Dureza Shore D | 56 | 57 | 56 | 54 |
| 15 | Duración a la flexión Ross, muestra perforada, 10 ⁶ ciclos hasta un crecimiento del corte de 500 % | >1,5 | 1,0 | >1,5 | 0,5 |
| | <u>Propiedades a 150°C</u> | | | | |
| 20 | Resistencia a la tracción, kg/cm ² | >143 | >125 | >133 | >171 |
| | Alargamiento a la ruptura, % | >570 | >510 | >550 | >600 |
| | Módulo a 100 %, kg/cm ² | 42 | 48 | 37 | 56 |
| | Módulo a 300 %, kg/cm ² | 66 | 77 | 61 | 79 |
| 25 | Módulo a 500 %, kg/cm ² | 116 | 123 | 115 | 130 |

412809



1 Los polímeros 1A y 1B mantienen considerablemente
las valiosas propiedades presentadas por el polímero de con-
trol 2 no ramificado. Los polímeros 1A y 1B también presen-
tan un módulo a temperatura elevada mejorado con respecto
5 al del polímero de control 2. El polímero de control 3, que
contiene el agente reticulante en una cantidad superior a
los límites de esta invención es deficiente en resistencia
a la tracción y a la flexión.

EJEMPLO 2

10 A) Se repite esencialmente el Ejemplo 1B a excepción de
que se utilizan 1,45 partes de 1,1,1-trimetilolpropano en
lugar de 0,994 partes de glicerol.

B) Se repite esencialmente el Ejemplo 2A a excepción de
que el 1,1,1-trimetilolpropano se sustituye por 2,3 partes
15 de isocianurato de tri-(2-hidroxietilo).

C) Se repite esencialmente el Ejemplo 2A a excepción de
que el 1,1,1-trimetilolpropano se sustituye por 2,72 partes
de trimelitato de trimetilo.

20 Las composiciones poliméricas 2A, 2B y 2C contienen
la misma concentración de agente ramificante que el polí-
mero 1B, es decir, 1,05 equivalentes por 100 moles de ácido
dicarboxílico.

25 Los agentes ramificantes de este ejemplo aumentan la
velocidad de la polimerización de policondensación práctica-
mente de la misma forma que en el Ejemplo 1B. Los polímeros

412809



1 resultantes presentan esencialmente las mismas propiedades
mejoradas a alta temperatura que el copoliéster 1B.

EJEMPLO 3

5 Se prepara un copoliéster de acuerdo con el procedi-
miento del Ejemplo 1 a partir de los siguientes materiales:

| | | | |
|----|---|------|--------|
| 10 | Poli(1,2-óxido de propileno)glicol, peso molecular medio numeral 1000 | 380 | partes |
| | Tereftalato de dimetilo | 657 | partes |
| | 1,4-Butanodiol | 380 | partes |
| | Poli(óxido de 1,2-propileno)triol a ba- se de glicerol, peso molecular medio numeral 1000 | 4,9 | partes |
| | Sim-di- β -naftilfenilendiamina | 3,25 | partes |
| | Catalizador | 7,5 | partes |

15 La reacción de policondensación se lleva a cabo agitan-
do la masa de polimerización a 250°C/0,1 mm Hg durante 75 mi-
nutos. El polímero resultante presenta un contenido calcula-
do en agente ramificante de 0,45 equivalentes por 100 moles
de ácido dicarboxílico, una viscosidad inherente de 1,32 dl/g
y un índice de fusión de 1,68 g/10 minutos medido a 220°C.

20 Con fines de control, se repite sustancialmente la
preparación del copoliéster de este ejemplo a excepción de
que no se utiliza agente ramificante. Independientemente de
la longitud del ciclo de policondensación, el polímero re-
sultante presenta una viscosidad inherente máxima de 1,19
dl/g y un índice de fusión de 5,5 g/10 minutos, medido a
25 220°C.

412809



1 Las propiedades físicas medidas sobre unas plan-
chas de 2,03 mm moldeadas por compresión están tabula-
das a continuación:

| | <u>Propiedades a la tempera- tura ambiente</u> | <u>Polímero del Ejemplo 3</u> | <u>Polímero de control</u> |
|----|--|-----------------------------------|--------------------------------|
| 5 | Resistencia a la tracción, kg/cm ² | 281 | 235 |
| | Alargamiento a la ruptura, % | 570 | 520 |
| | Módulo a 100 %, kg/cm ² | 144 | 143 |
| | Módulo a 300 %, kg/cm ² | 174 | 174 |
| 10 | Módulo a 500 %, kg/cm ² | 246 | 243 |
| | Desgarramiento Trouser, kg/cm | 44,6 | 35,7 |
| | Dureza Shore D | 53 | 53 |
| | <u>Propiedades a 150°C</u> | | |
| | Resistencia a la tracción, kg/cm ² | 150 | 122 |
| 15 | Alargamiento a la ruptura, % | 620 | 630 |
| | Módulo a 100 %, kg/cm ² | 51 | 48 |
| | Módulo a 300 %, kg/cm ² | 73 | 61 |
| | Módulo a 500 %, kg/cm ² | 116 | 109 |

20 El mayor grado de polimerización conseguido por
la modificación con un agente ramificante da lugar a una
resistencia a la tracción y al desgarramiento mayores,
así como a mejores propiedades a alta temperatura. Otras
propiedades físicas como la resistencia a la flexión y
25 la resistencia a la fluencia también son considerablemen-

412809



1 te mejoradas.

En resumen, la patente de invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la preparación de un elastómero mejorado de copoliéster termoplástico segmentado que consiste en preparar un elastómero de copoliéster termoplástico segmentado que comprende una multiplicidad de unidades éster de cadena larga, periódicas e intralí-
10 neales, derivadas de un ácido dicarboxílico o de sus equivalentes formadores de éster y un glicol de cadena larga o sus equivalentes formadores de éster y unidades éster de cadena corta derivadas de un ácido dicarboxílico o sus equivalentes formadores de éster y un diol de
15 bajo peso molecular o sus equivalentes formadores de éster, estando unidas dichas unidades éster cabeza a cola mediante uniones éster y preparado por reacción de: (A) uno o más ácidos dicarboxílicos con un peso molecular inferior a 300 aproximadamente o sus equivalentes formadores
20 de éster, (B) uno o más dioles de bajo peso molecular inferior a 250 aproximadamente o sus equivalentes formadores de éster, (C) uno o más poli(óxido de alquileo) glicoles con un peso molecular de 400 a 4000 aproximadamente y una relación de carbono a oxígeno comprendida
25 aproximadamente entre 2,0 y 4,3 o sus equivalentes forma

412809



1 dores de éster, cuyo procedimiento está caracterizado
porque la reacción se lleva a cabo en presencia de alre-
dedor de 0,3 a 1,2 equivalentes de un agente ramifican-
te por 100 moles de dicho ácido dicarboxílico, estando
5 seleccionado dicho agente ramificante entre el grupo for-
mado por polioles de 3 a 6 grupos hidroxilo, ácidos poli-
carboxílicos de 3 a 4 grupos carboxilo o hidroxiaácidos
con un total de 3 a 6 grupos hidroxilo y carboxilo.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en
10 el que dicho agente ramificante está seleccionado entre
el grupo formado por glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano,
isocianurato de tri-(2-hidroxietilo), pentaeritritol,
ácido trimelítico, ácido piromelítico y poli(óxido de -
etileno)- y poli(óxido de propileno)trioles con un peso
15 molecular de 400 a 3000 aproximadamente.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el que dicho agente ramificante es glicerol.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en
el que dicho agente ramificante es 1,1,1-trimetilol-pro-
20 pano.

5. 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 UN ELASTOMERO ME-
JORADO DE COPOLIESTER TERMOPLASTICO SEGMENTADO.

25

412809



1

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

Madrid, 17 marzo 1.973

5

BERNARDO UNGRIA

P. P.

10

15

20

25