



Int. Cl. 3 <u>C08G 63/12</u>
Nº <u>412.811</u>

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 COPOLIESTER
TERMOPLASTICO SEGMENTADO.

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense nº 236.445 del 20 Marzo 1.972



1

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5

10

15

20

Los copoliésteres o copolieterésteres lineales han sido utilizados antes de ahora con diversos fines, especialmente para la producción de filmes y fibras pero los polímeros conocidos de este tipo no han sido tan eficaces como es de desear para ciertas aplicaciones. En especial, ciertos copoliésteres de este tipo que poseen propiedades muy interesantes tales como superior resistencia al desgarramiento, resistencia a la tracción, duración a la flexión, resistencia a la abrasión y buenas propiedades a baja temperatura, para ciertos usos, tienen que ser mejorados en lo que se refiere a características como estabilidad hidrolítica, resistencia al frotamiento y propiedades a alta temperatura. Así, para usos como tubos de mangueras hidráulicas, mangueras de vapor de agua, cubiertas de mangueras y revestimiento de cables es necesaria frecuentemente una combinación de notable estabilidad hidrolítica, buena resistencia al frotamiento y propiedades a alta temperatura. En especial, la resistencia al frotamiento en combinación con notables propiedades a baja temperatura es necesaria para las pistas moldeadas de vehículos de nieve y botas de esquiar y otros artículos moldeados o extruídos expuestos a un manejo rudo a baja temperatura.

25

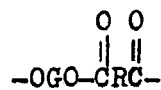
COMPENDIO DE LA INVENCION

De acuerdo con esta invención, se proporciona un po-



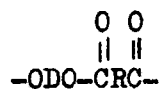
1 límero mejorado de copoliéster habitualmente termoendure-
cible que posee una resistencia al frotamiento, una esta-
bilidad hidrolítica y unas propiedades a alta temperatura
superiores.

5 El copoliéster que ha de ser mejorado mediante esta
invención está constituido esencialmente por una multipli-
cidad de unidades éster de cadena larga y cadena corta, pe-
riódicas, intralineales, conectadas cabeza a cola a través
de uniones éster, estando representadas dichas unidades
10 éster de cadena larga por la siguiente estructura:



(a)

15 y estando representadas las unidades éster de cadena cor-
ta por la siguiente estructura:



(b)

donde:

20 G es el radical divalente que queda después de sepa-
rar los grupos hidroxilo terminales de los poli(óxido de
alquileo)glicoles con una relación de carbono a oxígeno
de 2,0 a 4,3 aproximadamente y un peso molecular compren-
dido entre 400 y 6000 aproximadamente;

25 R es el radical divalente que queda después de sepa-



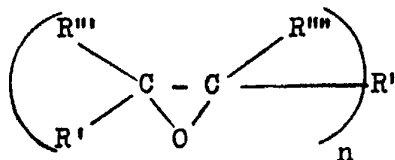
1 rar los grupos carboxilo de un ácido dicarboxílico con un
peso molecular inferior a unos 300 y

5 D es el radical divalente que queda después de separar los grupos hidroxilo de un diol de bajo peso molecular, inferior a 250 aproximadamente,

10 con las condiciones de que las unidades éster de cadena corta constituyan alrededor del 15 al 95 % del peso del copoliéster y, por lo tanto, que las unidades éster de cadena larga constituyan alrededor del 5 al 85 % del peso del copoliéster; de que por lo menos alrededor del 50 %
15 de las unidades éster de cadena corta deben ser idénticas y de que un homopolímero en el intervalo de pesos moleculares formadores de fibra (peso molecular superior a 5000) constituido por unidades éster de cadena corta idénticas debe fundir a 150°C como mínimo.

El copoliéster es modificado añadiendo al mismo, después de haberse formado:

20 (1) un poliepóxido con una funcionalidad alrededor de 2 como mínimo, que tiene un equivalente epóxido del orden de 50-2000 y que puede ser descrito por la fórmula general:

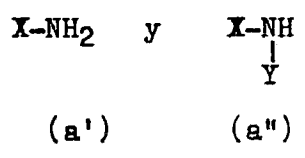


25 donde n tiene un valor de 2 a 15 aproximadamente, R' R''' y



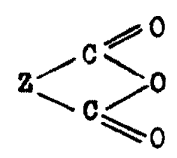
1 R''' son independientemente hidrógeno o alquilo inferior,
v.g. C₁ a C₄ y R'' es un radical polivalente que contiene
solamente los elementos C, H y O, con la excepción de que
los núcleos aromáticos carbocíclicos contenidos en R'' pue
5 den estar sustituidos con Cl o Br; R' y R'' también pueden
estar unidos para formar un anillo carbocíclico de 5 ó 6
miembros y

(2) un agente de curado epoxi seleccionado entre
(a) poliaminas aromáticas y alifáticas que contienen como
10 mínimo dos grupos amino, representadas por las fórmu-
las:



15 donde X es un radical aromático o alifático (también
cicloalifático) e Y es un radical alifático y X e Y
pueden estar unidos para formar un anillo de 5 ó 6
miembros y X y/o Y contienen por lo menos un grupo
amino más que puede ser representado por las fórmulas
(a') y/o (a'') y

20 (b) anhídridos cíclicos de ácidos policarboxílicos que
contienen por lo menos una unidad estructural repre-
sentada por la siguiente fórmula general



25



1 donde Z es un radical bivalente que forma un anillo
de 5 ó 6 miembros en combinación con los 2 átomos de
carbono carbonílicos y el átomo de oxígeno del anhí-
drido.

5 En una realización de esta invención también puede
agregarse al copoliéster un catalizador epoxi.

DESCRIPCION DETALLADA

10 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 son una unidad periódica en los copoliésteres de esta
invención, responden a la fórmula (a) anterior. Los glico-
les de cadena larga son glicoles poliméricos con grupos
15 hidroxil terminales (o lo más terminales posible) y un pe-
so molecular de 400 a 6000 aproximadamente. Los glicoles
de cadena larga utilizados para preparar los copoliésteres
de esta invención son poli(óxido de alquileo)glicoles
con una relación de carbono a oxígeno comprendida aproxi-
20 madamente entre 2,0 y 4,3. Los glicoles de cadena larga
representativos son poli(óxido de etileno)glicol, poli-
(óxido de 1,2- y 1,3-propileno)glicol, poli(óxido de te-
trametileno)glicol, copolímeros estadísticos o de bloque
de óxido de etileno y de óxido de 1,2-propileno y copolí-
25 meros estadísticos o de bloque de tetrahidrofurano con pe-



1 pequeñas cantidades de un segundo monómero tal como 3-metil-
tetrahidrofurano (utilizado en proporciones tales que la
relación molar de carbono a oxígeno en el glicol no pase
de 4,3 aproximadamente).

5 El término "unidades éster de cadena corta" aplicado
a las unidades de una cadena polimérica se refiere a com-
puestos de bajo peso molecular o unidades de cadena polimé-
rica con pesos moleculares inferiores a 550 aproximadamen-
te. Se obtienen por reacción de un diol de bajo peso mole-
10 cular (inferior a unos 250) con un ácido dicarboxílico pa-
ra formar unidades éster representadas por la fórmula (b)
anterior.

15 Entre los dioles de bajo peso molecular que reaccio-
nan para formar unidades éster de cadena corta se encuen-
tran los compuestos dihidroxilados acíclicos, alicíclicos
y aromáticos. Se prefieren los dioles de 2 a 15 átomos de
carbono como etilenglicol, propilenglicol, tetrametilen-
glicol, pentametilenglicol, 2,2-dimetiltrimetilenglicol,
hexametilenglicol, decametilenglicol, dihidroxiciclohexano,
20 ciclohexanodimetanol, resorcinol, hidroquinona, 1,5-dihí-
droxinaftaleno, etc. Son especialmente preferidos los dio-
les alifáticos que contienen de 2 a 8 átomos de carbono.
Entre los bisfenoles que pueden ser utilizados se encuen-
tran el bis(p-hidroxidifenilo), bis(p-hidroxifenil)metano
y bis(p-hidroxifenil)propano. También son útiles los deri-
25



1 vados de los dioles formadores de éster equivalentes (v.g.
puede utilizarse óxido de etileno o carbonato de etileno
en lugar de etilenglicol). El término "dioles de bajo pe-
so molecular" en el sentido utilizado aquí debe ser con-
5 siderado como incluyente de estos derivados formadores de
éster equivalentes; sin embargo, con la condición de que
el requisito relativo al peso molecular pertenece al diol
solamente y no a sus derivados.

10 Los ácidos dicarboxílicos que reaccionan con los gli-
coles de cadena larga citados y con los dioles de bajo pe-
so molecular para producir los copoliésteres de esta in-
vención son ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifá-
ticos o aromáticos de bajo peso molecular, es decir, con
un peso molecular inferior a 300 aproximadamente. El tér-
15 mino "ácidos dicarboxílicos" en el sentido utilizado aquí
incluye los equivalentes de los ácidos dicarboxílicos con
dos grupos carboxilo funcionales que se comportan sustan-
cialmente como los ácidos dicarboxílicos en la reacción
con los glicoles y dioles para formar polímeros de copo-
20 liéster. Estos equivalentes son los ésteres y derivados
formadores de éster, como los haluros de ácidos y anhídri-
dos. El requisito relativo al peso molecular pertenece al
ácido y no a su éster o derivado formador de éster equi-
valente. Así, puede utilizarse un éster de un ácido dicar-
25 boxílico con un peso molecular superior a 300 o un equivalente del



1 ácido dicarboxílico con un peso molecular superior a 300
siempre que el ácido tenga un peso molecular inferior a
300 aproximadamente. Los ácidos dicarboxílicos pueden con
5 tener cualquier grupo sustituyente o combinaciones de sus
tituyentes que no interfieran sustancialmente con la for-
mación del polímero de copoliéster ni con el uso del polí-
mero de esta invención.

Los ácidos dicarboxílicos alifáticos, en el sentido
en que el término se utiliza aquí, se refieren a los áci-
10 dos carboxílicos que contienen dos grupos carboxilo, uni-
dos cada 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 ci-
cloalifático. Con frecuencia no pueden emplearse ácidos
15 alifáticos o cicloalifáticos con insaturación conjugada
debido a la homopolimerización. Sin embargo pueden usarse
algunos ácidos insaturados, como el ácido maleico.

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos, en el sentido
en que se utiliza el término aquí, son ácidos dicarboxíli-
20 cos con dos grupos carboxilo unidos a un átomo de carbono
situado en un anillo bencénico aislado o fusionado. No es
necesario que ambos grupos carboxilo funcionales estén
unidos al mismo anillo aromático y cuando hay presente más
de un anillo, estos pueden estar unidos por radicales di-
25 valentes alifáticos o aromáticos o radicales divalentes



1 como -O- o -SO₂-.

Los ácidos alifáticos y cicloalifáticos representa-
tivos que pueden ser utilizados en esta invención son el
ácido sebácico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido
5 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido glutá-
rico, ácido succínico, ácido carbónico, ácido oxálico,
ácido azelaico, ácido dietilmalónico, ácido alilmalónico,
ácido 4-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido 2-etilsubéri-
co, ácido 2,2,3,3-tetrametilsuccínico, ácido ciclopentano-
10 dicarboxílico, ácido decahidro-1,5-naftalendicarboxílico,
ácido 4,4'-bíciclohexildicarboxílico, ácido decahidro-2,6-
naftalendicarboxílico, 4,4'-metilen-bis(ácido ciclohexano-
carboxílico), ácido 3,4-furandicarboxílico y ácido 1,1-
ciclobutanodicarboxílico. Los ácidos alifáticos preferidos
15 son los ácidos ciclohexanodicarboxílicos y el ácido adípi-
co.

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos representativos
que pueden ser utilizados son los ácidos tereftálico, ftá-
lico e isoftálico, ácido bibenzoico, compuestos dicarboxi-
20 lados sustituidos con dos núcleos bencénicos tales como
bis(p-carboxifenil)metano, ácido p-oxi(p-carboxifenil)ben-
zoico, etilen-bis(ácido p-oxibenzoico), ácido 1,5-nafta-
lendicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido
2,7-naftalendicarboxílico, ácido fenantrendicarboxílico,
25 ácido antracendicarboxílico, ácido 4,4'-sulfonildibenzoico



1 y derivados alquílicos C_1-C_{12} y de sustitución en el anillo de los mismos, como los derivados halogenados, alcoxi-
lados y arilados. También pueden utilizarse ácidos hidro-
xílicos como el ácido p-(β -hidroxietoxi)benzoico siempre
5 que también se encuentre presente un ácido dicarboxílico
aromático.

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos constituyen una
clase especialmente preferida para la preparación de los
polímeros de copoliéster de esta invención. Entre los áci-
dos aromáticos, son especialmente preferidos los que con-
10 tienen de 8 a 16 átomos de carbono, especialmente los áci-
dos fenilendicarboxílicos, v.g. ácidos ftálico, tereftáli-
co e isoftálico, sus ésteres metílicos y sus mezclas.

Es esencial que por lo menos alrededor del 50 % de
15 los segmentos cortos sean idénticos y que los segmentos
idénticos formen un homopolímero en el intervalo de pesos
moleculares formadores de fibra (peso molecular superior
a 5000), con un punto de fusión del orden de 150°C como
mínimo y preferiblemente superior a 200°C . Los polímeros
20 que cumplen estos requisitos presentan un nivel útil de
propiedades tales como resistencia a la tracción y resis-
tencia al desgarramiento. Los puntos de fusión del polí-
mero son determinados convenientemente por calorimetría
diferencial exploratoria.

25 Las unidades éster de cadena corta constituirán al-



1 rededor del 15-95 % del peso del copoliéster. El resto del
copoliéster estará formado por los segmentos largos, por
lo tanto, los segmentos largos constituirán alrededor del
5-85 % del peso del copoliéster.

5 Los copoliésteres segmentados más preferidos para
uso en esta invención son los preparados a partir de terefta
lato de dimetilo, 1,4-butanodiol y poli(óxido de tetrameti
leno)glicol con un peso molecular de 600 a 2000 aproxima
damente o poli(óxido de etileno)glicol con un peso molecu
lar de 600 a 1500 aproximadamente. Opcionalmente, hasta
10 unos 30 moles por ciento y preferiblemente de 5 a 20 moles
por ciento del tereftalato de dimetilo en estos polímeros
puede ser sustituido por ftalato de dimetilo o isoftalato
de dimetilo. Otros copoliésteres preferidos son los prepa
rados a partir de tereftalato de dimetilo, 1,4-butanodiol
15 y poli(óxido de propileno)glicol con un peso molecular de
600 a 1600 aproximadamente. Hasta 30 moles por ciento y
preferiblemente de 10 a 25 moles por ciento del tereftala
to de dimetilo puede ser sustituido por isoftalato de di
metilo o el butanodiol puede ser sustituido por neopentil
20 glicol en una proporción de hasta el 30 % aproximadamente
y de preferencia del 10 al 25 % de las unidades éster de
cadena corta derivan de neopentilglicol en estos políme
ros de poli(óxido de propileno)glicol. Los polímeros a ba
se de poli(óxido de tetrametileno)glicol son especialmen
25



1 te preferidos debido a que se preparan fácilmente, poseen
propiedades físicas globales superiores y son especialmen
te resistentes al agua.

5 Los ácidos dicarboxílicos o sus derivados y el glicol
polimérico se incorporan al producto final en las mis
mas proporciones molares en que se encuentran en la mez-
cla de reacción. La cantidad de diol de bajo peso molecu-
lar realmente incorporada corresponde a la diferencia en-
tre los moles de diácido y glicol polimérico presentes en
10 la mezcla de reacción. Cuando se emplean mezclas de dioles
de bajo peso molecular, las cantidades de cada diol incor-
poradas son en gran parte función de las cantidades de los
dioles presentes, de sus puntos de ebullición y de sus
reactividades relativas. La cantidad total de glicol in-
15 corporada es todavía la diferencia entre los moles de di-
ácido y glicol polimérico.

Los polímeros aquí descritos pueden prepararse con-
venientemente empezando con una reacción convencional de
intercambio de éster. Un procedimiento preferido implica
20 la calefacción del éster dimetílico del ácido tereftálico
con un glicol de cadena larga y un exceso molar de 1,4-
butanodiol, en presencia de un catalizador a 150-260°C,
mientras se destila el metanol formado por el intercambio
de éster. Según la temperatura, el catalizador, el exceso
25 de glicol y el equipo, esta reacción puede ser completada



1 en algunos minutos o en algunas horas. Este procedimiento
da lugar a la preparación de un prepolímero de bajo peso
molecular que puede ser llevado al copoliéster de alto pe-
so molecular de esta invención por el procedimiento des-
5 crito más adelante. Estos prepolímeros también pueden ser
preparados por otros diversos procedimientos de esterifi-
cación o de intercambio de éster; por ejemplo, el glicol
de cadena larga puede reaccionar con un homopolímero o co-
polímero de éster de cadena corta, de peso molecular alto
10 o bajo, en presencia de un catalizador, hasta que se pro-
duce la distribución estadística. El homopolímero o copo-
límero de éster de cadena corta puede ser preparado por
intercambio de éster a partir de los ésteres dimetílicos
y dioles de bajo peso molecular, como antes, o a partir
15 de los ácidos libres con los acetatos de diol. Alternati-
vamente, el copolímero de éster de cadena corta puede ser
preparado por esterificación directa a partir de los áci-
dos, anhídridos o cloruros de ácido apropiados, por ejem-
plo con dioles o por otros procedimientos como la reacción
20 de los ácidos con éteres o carbonatos cíclicos. Evidente-
mente, el prepolímero también puede ser preparado efectuan-
do estos procesos en presencia del glicol de cadena lar-
ga.

25 El prepolímero resultante se lleva después a alto pe-
so molecular por destilación del exceso de diol de cadena



1 corta. Este procedimiento es conocido por "policondensación".

5 Durante esta policondensación o destilación se produce un intercambio adicional de éster; la destilación
sirve para aumentar el peso molecular y para distribuir estadísticamente la disposición de las unidades copoliéster. Habitualmente se obtienen los mejores resultados si esta destilación o policondensación final se lleva a cabo a una presión inferior a 1 mm Hg y a 240-260°C, durante me
10 nos de 2 horas, por ejemplo de 0,5 a 1,5 horas, en presencia de antioxidantes como sim-di-β-naftil-p-fenilendiamina y 1,3,5-trimetil-2,4,6-tri(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benceno. Las técnicas de polimerización. Las técnicas de polimerización más prácticas se basan en el intercambio de éster para completar la reacción de polimerización. Con objeto de evitar un tiempo de permanencia excesivo a altas temperaturas con la posible degradación térmica irreversible, debe emplearse un catalizador para la
15 reacción de intercambio de éster. Aunque puede utilizarse una amplia variedad de catalizadores, se prefieren los titanatos orgánicos como titanato de tetrabutilo utilizado sólo o en combinación con acetatos de magnesio o calcio. También son muy eficaces los titanatos complejos, como
20 $Mg[HTi(OR)_6]_2$, derivados de los alcóxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos y ésteres titánicos. Los tita-
25



1 natos inorgánicos, como titanato de lantano, mezclas de
acetato cálcico/trióxido de antimonio y alcóxidos de li-
tio y magnesio son representativos de otros catalizado-
res que pueden ser utilizados.

5 Las polimerizaciones de intercambio de éster se
efectúan generalmente en estado fundido sin adición de di-
solvente, pero pueden usarse disolventes inertes para fa-
cilitar la separación de los componentes volátiles de la
masa a bajas temperaturas. Esta técnica es especialmente
10 valiosa durante la preparación del prepolímero, por ejem-
plo por esterificación directa. Sin embargo, ciertos dio-
les de bajo peso molecular, por ejemplo butanodiol en
terfenilo, son convenientemente separados durante la alta
polimerización por destilación azeotrópica. Otras técnicas
15 de polimerización especiales, por ejemplo la polimeriza-
ción interfacial de bisfenol con haluros de bisacilo y
dioles lineales terminados en haluro de bisacilo, pueden
resultar útiles para la preparación de polímeros específi-
cos. Pueden utilizarse métodos continuos y discontinuos
20 para cualquier fase de la preparación del polímero de co-
poliéster. La policondensación del prepolímero también
puede realizarse en fase sólida calentando el prepolímero
sólido dividido a vacío o en una corriente de gas inerte
para separar el diol de bajo peso molecular liberado. Es-
25 te método tiene la ventaja de reducir la degradación por-



1

que debe ser utilizado a temperaturas inferiores al punto de ablandamiento del prepolímero.

5

El copoliéster es modificado por la presencia de (a) 1,0-50,0 % en peso, calculado sobre dicho copoliéster, de un poliepóxido con dos grupos funcionales como mínimo y (b) 0,5-1,1 equivalentes por cada equivalente epoxi de un agente de curado epoxi seleccionado entre poliaminas aromáticas y alifáticas y anhídridos cíclicos de ácidos policarboxílicos. Opcionalmente, puede agregarse al copoliéster de 0,05 a 0,50 % en peso, calculado sobre dicho copoliéster, de un catalizador epoxi.

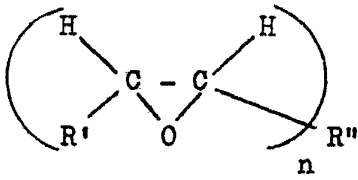
10

15

Con más detalle, el poliepóxido con una funcionalidad de 2 como mínimo se agrega al copoliéster en la proporción de 1,0 a 50 % en peso, calculado sobre dicho copoliéster, preferiblemente de 5 a 40 % en peso y todavía mejor de 10 a 30 % en peso.

20

Para modificar el copoliéster de esta invención puede utilizarse cualquier poliepóxido con una funcionalidad de 2 como mínimo. Sin embargo, se prefiere con mucho utilizar poliepóxidos que responden a la siguiente fórmula general:



25

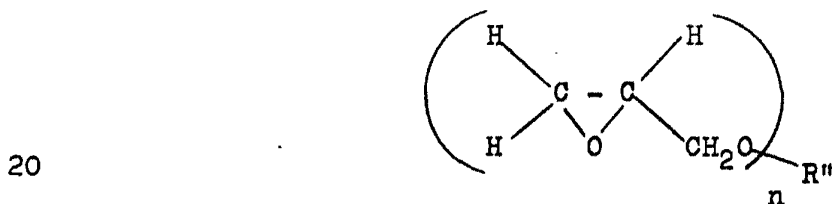
donde n = 2-10 y R' y R'' tienen los significados dados



1 anteriormente y el poliepóxido tiene un equivalente epó-
 xido de 75 a 1000 aproximadamente. Los compuestos epóxi-
 dos obtenidos por epoxidación de olefinas o por reacción
 de epihalohidrinás con compuestos que contienen hidróge-
5 no activo son útiles en estas composiciones.

 Los poliepóxidos representativos obtenidos por epo-
 xidación son el dióxido de vinilciclohexeno, éter bis(2,3-
 epoxiciclopentílico), 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de
 3,4-epoxiciclohexilmetilo, adipato de bis(3,4-epoxi-6-
10 metilciclohexilmetilo), 3-(3,4-epoxiciclohexano)-8,9-epo-
 xi-dioxa-espiro[5.5]-undecano, butadieno epoxidado y acei-
 tes naturales epoxidados.

 Los epóxidos preparados a partir de las epihalohidri-
 nas y compuestos que contienen hidrógeno activo, es decir
15 compuestos poliglicidílicos, son los preferidos para uso
 en estas composiciones. Estos poliepóxidos pueden ser re-
 presentados por la fórmula general:

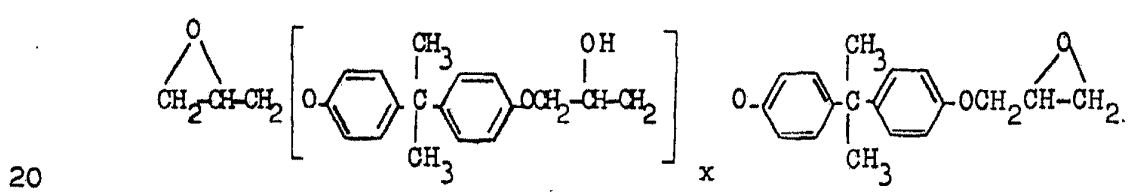


 donde n es 2-10 y R'' tiene el significado dado anterior-
 mente y el poliepóxido tiene un equivalente epóxido de
25 75-750. Los poliepóxidos representativos de este tipo son
 los preparados por reacción de epiclorhidrina con fenoles

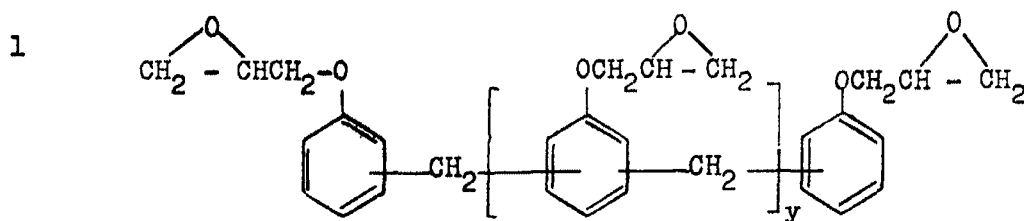
16 JUL 1958

1 polihídricos como 4,4'-isopropilidendifenol (bisfenol A),
 tetrabromobisfenol A, resorcinol, hidroquinona, pirogalol,
 4,4'-metilen-bis(fenol) y polifenoles derivados del fenol
 o del cresol y un aldehído (Novolacs). Otros poliepóxidos
 5 adecuados son los productos de reacción de epíclorhidrina
 y compuestos alifáticos que contienen de 2 a 6 grupos hi-
 droxilo alcohólicos como etilenglicol, butanodiol-1.4,
 poli(óxido de alquileo)glicoles y trioles, glicerol,
 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol y sorbitol. Los ésteres
 10 poliglicídílicos de ácidos policarboxílicos como ácido adí-
 pico, ácido succínico, ácido ftálico y ácido melítico tam-
 bién son representativos de los poliepóxidos adecuados.

Ciertos poliepóxidos individuales que contienen como
 mínimo dos funcionalidades son especialmente preferidos
 en esta invención. Comprenden los éteres diglicídílicos
 15 de bisfenol A con la siguiente estructura:



25 donde X es de cero a 5 y los éteres poliglicídílicos de
 novolacs de fenol-formaldehído con la siguiente estructu-
 ra:



donde y es de 1 a 6.

Los agentes de curado epoxi que pueden ser utilizados son poliaminas aromáticas y alifáticas y anhídridos cíclicos de ácidos policarboxílicos. Las poliaminas deben contener como mínimo dos grupos amina que pueden ser primarios y/o secundarios.

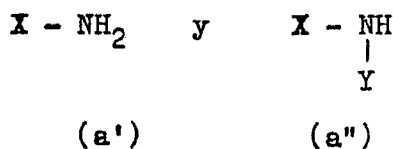
10

Los grupos amino primarios pueden estar unidos a radicales alifáticos (también cicloalifáticos) o aromáticos. Los grupos amino secundarios pueden estar unidos a dos radicales alifáticos o a un radical aromático y un radical alifático.

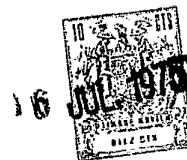
15

Los anhídridos cíclicos de los ácidos policarboxílicos deben contener por lo menos un anillo de 5 ó 6 miembros incluidos los dos carbonos del anhídrido y el átomo de oxígeno del mismo. Los dos grupos amino pueden ser representados por las siguientes fórmulas:

20

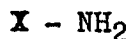


25 donde X es un radical aromático o alifático (también ciclo



1 alifático) e Y es un radical alifático y X e Y pueden es-
tar unidos para formar un anillo de 5 ó 6 miembros. X y/o
Y deben contener por lo menos un grupo amino más que pue-
de ser representado por las fórmulas (a') y/o (a''). Los ra-
5 dicales aromáticos preferidos son C₆-C₁₂, los radicales
alifáticos preferidos son C₁-C₁₆ y los radicales cicloali-
fáticos preferidos son C₅-C₁₅. Los radicales alifáticos,
aromáticos y cicloalifáticos pueden estar sustituidos con
grupos alcoxi, alquilo, halógeno y otras especies que no
10 interfieren.

Las poliaminas representativas que pueden ser utili-
zadas son etilendiamina, tetrametilendiamina, bis(hexame-
tilen)triamina, trietilentetramina, metandiamina, β-amino-
etilpiperazina, 1,3-diaminociclohexano, N-metil-1,3-diami-
15 nociclohexano, 4,4'-metilen-bis(ciclohexilamina), m-feni-
lendiamina, o- y m-toluendiaminas, 4,4'-diaminodiferil-
metano, cumendiamina, 4,4',4''-triaminotrifenilmetano,
4,4'-diaminodifenilsulfona, éter 2,4,4'-triaminodifenílico
y 2,4-bis(4-aminobencil)anilina. Entre estas poliaminas
se prefieren las que contienen dos o más grupos amino pri-
20 mario aromático. Estas poliaminas contienen por lo menos
dos grupos amino que pueden ser representados por la fór-
mula:



(a')

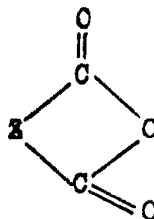
25

16 JUL 1976

1 donde X es un radical aromático. Las poliaminas aromáticas especialmente preferidas son m-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano y cumendiamina y sus mezclas.

5 Los anhídridos cíclicos de ácidos carboxílicos que pueden ser utilizados para curar el poliepóxido contienen por lo menos una unidad estructural representada por la fórmula:

10



15

20

donde Z es un radical bivalente que forma un anillo de 5 ó 6 miembros en combinación con los 2 átomos de carbono carbonílicos y el átomo de oxígeno del anhídrido. Los anhídridos representativos son anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido ftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido náutico, anhídrido metilnádico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico, dianhídrido ciclopentanotetracarboxílico, dianhídrido benzofenontetracarboxílico.

Los agentes de curado poliamínicos se prefieren sobre los agentes de curado anhídridos, siendo especialmente preferidas las poliaminas aromáticas primarias como se ha indicado antes.

25

Los agentes de curado epoxi se agregan en proporcio-



1 nes de 0,5 a 1,1 equivalentes por equivalente epoxi y pre-
feriblemente de alrededor de 0,85 a 1,0 equivalentes por
1 equivalente epoxi. En el caso de las poliaminas, un hi-
drógeno amínico es equivalente a un grupo epoxi. En el ca-
5 so de los anhídridos cíclicos, un grupo anhídrido cíclico
es equivalente a un grupo epoxi. Cuando las poliaminas aro-
máticas primarias preferidas son las utilizadas como agen-
tes de curado, lo mejor es utilizar alrededor de 0,95 equi-
valentes de ~~amina~~ por equivalente epoxi.

10 El poliepóxido y el agente de curado se agregan al co-
poliéster mezclándolos a temperaturas elevadas cerca del
punto de ablandamiento o del punto de fusión del copoliés-
ter, en un equipo como mezcladores de caucho, extruñidoras
y mezcladores internos. (mezclador Banbury). En general,
15 se prefiere la temperatura más baja a la que puede obtener-
se una mezcla efectiva. Habitualmente se requieren tempera-
turas del orden de unos 150-250°C, que dependen en gran par-
te del punto de fusión del poliéster particular utilizado.

20 El poliepóxido y el agente de curado pueden ser agrega-
dos al copoliéster terminado inmediatamente después de la
policondensación y mezclados en estado fundido con un husi-
llo mezclador, por ejemplo, mientras todavía está fundido
y antes de enfriar o apagar. Alternativamente, el poli-
epóxido y el agente de curado pueden ser agregados poste-
riormente volviendo a fundir el copoliéster acabado. Una
25



1 forma especialmente conveniente de añadir los poliepóxidos
sólidos y los agentes de curado sólidos implica la mezcla
en seco del poliepóxido y el agente de curado con gránulos
5 del copoliéster y paso de la mezcla seca por una extruïdo-
ra o máquina de moldeo por inyección. De esta forma, la
mezcla en estado fundido puede combinarse con las etapas
de formación por extrusión o moldeo por inyección. Si el
copoliéster mezclado con el poliepóxido y el agente de cu-
rado se enfría poco después de mezclar, el material resul-
10 tante puede ser almacenado durante uno a varios días an-
tes de transformarlo como termoplástico en artículos aca-
bados.

El poliepóxido y el agente de curado no tienen que
ser mezclados con el copoliéster simultáneamente. En algu-
15 nos casos es conveniente mezclar bien el copoliéster y el
poliepóxido antes de la adición del agente de curado. El
epóxido puede ser agregado al copoliéster acabado fundido
inmediatamente después de la policondensación o bien el
copoliéster acabado puede ser fundido de nuevo. La mezcla
20 de copoliéster y poliepóxido es estable durante un perio-
do de tiempo prolongado, medido en semanas o meses. Puede
ser fácilmente mezclada en seco con los agentes de curado
sólidos, realizando el mezclado cuando la mezcla seca se
utiliza en una extruïdora o en una máquina de moldeo por
25 inyección. Cuando se utilizan poliaminas alifáticas como



1 agentes de curado, este último no debe ser agregado antes
que el poliepóxido ya que puede producirse la degradación
del copoliéster. Las poliaminas aromáticas pueden ser agre-
5 gadas antes que el poliepóxido, pero se prefiere añadir el
poliepóxido primero o simultáneamente. Los anhídridos cí-
clicos pueden ser agregados antes de los poliepóxidos sin
ningún efecto perjudicial.

Después de la adición del poliepóxido y del agente de
curado, la composición de copoliéster es habitualmente ter-
moendurecible, pero antes del curado puede ser formada por
10 cualquier medio normalmente utilizado en la transformación
de termoplásticos, incluidos la extrusión y el moldeo por
inyección y compresión. Los artículos producidos por estos
métodos deben ser después curados para alcanzar sus propie-
dades finales. El curado puede realizarse a temperaturas
15 que oscilan aproximadamente entre 50° y 140°C, durante unas
2 horas a 3 días. En muchos casos es satisfactorio el cura-
do durante 16 horas aproximadamente, a 100°C. Durante el
curado, el poliepóxido y el agente de curado reaccionan
20 formando una resina reticulada. Se cree que simultáneamen-
te el poliepóxido, en especial si se encuentra en exceso,
reacciona con cualquier grupo carboxílico terminal conteni-
do en el copoliéster. Como resultado de ello, el producto
curado aparentemente no es una simple mezcla de copoliés-
25 ter y epoxi curado.



1 En una realización de esta invención, puede añadirse
de 0,05 a 0,5 % en peso de un catalizador epoxi, calcula-
do sobre el peso del copoliéster. Preferiblemente se añade
al copoliéster de 0,1 a 0,3 % en peso del catalizador epoxi.
5

Los catalizadores epoxi adecuados que pueden ser uti-
lizados son las aminas alifáticas secundarias como dibutil-
amina, N-metilciclohexilamina, N-metilpiperazina, piperidi-
na, pirrolidina y 4,4'-dipiperidina; aminas alifáticas ter-
ciarias como N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilciclohexil-
10 amina, N,N'-dimetilpiperazina, N-etilmorfolina, N-metilpi-
peridina y trietilendiamina; sales metálicas de ácidos orgá-
nicos como estearato cálcico, naftenato de cinc, acetato
sódico, octoato estannoso y naftenato de plomo; y los áci-
dos de Lewis, haluros metálicos y sus complejos, como tri-
15 fluoruro de boro, cloruro de cinc, cloruro estánnico, com-
plejo de trifluoruro de boro-piperidina y complejo de tri-
fluoruro de boro-monoetanolamina.

Entre estos catalizadores se prefieren las aminas ali-
20 fáticas secundarias y las aminas secundarias de punto de
ebullición más alto, próximo o superior al punto de fu-
sión del copoliéster, son especialmente preferidas debido
a que son considerablemente retenidas durante la mezcla
con el copoliéster. Se ha encontrado que la 4,4'-tri-
25 metilendipiperidina es especialmente eficaz y de uso con-



1 veniente en estas composiciones.

 La presencia del catalizador epoxi sirve para aumentar la velocidad de curado del epoxi y se cree además que cataliza la reacción de los grupos epóxido con los grupos carboxilo presentes en el copoliéster.

5 Si ha de añadirse un catalizador epoxi, puede ser agregado con el poliepóxido y el agente de curado pero preferiblemente se agrega después de que el poliepóxido y el agente de curado han sido mezclados por lo menos parcialmente en estado fundido con el copoliéster. El catalizador no debe ser agregado al copoliéster en ausencia del poliepóxido ya que esto puede producir la degradación del copoliéster. En los casos en que se añaden el epóxido y el epóxido y el agente de curado al copoliéster fundido que sale del proceso de obtención de copoliéster, habitualmente es conveniente no agregar el catalizador en este momento. En lugar de ello, el catalizador puede ser convenientemente mezclado con el copoliéster a medida que está siendo utilizado en operaciones como moldeo por inyección o extrusión.

15 Como se ha indicado previamente, la mezcla de copoliéster, poliepóxido y agente de curado, antes del curado, puede ser procesada por métodos generalmente útiles para los materiales termoplásticos. Después de que ha tenido lugar el curado, las composiciones poliméricas generalmen-

16 JUL 1976



1 te ya no son termoplásticas y no funden a temperaturas de
incluso 250°C. El polímero curado presenta una notable es-
tabilidad hidrolítica y resistencia al frotamiento y pro-
piedades mejoradas a alta temperatura en comparación con
5 el copoliéster de partida. Al mismo tiempo, se mantienen
totalmente las notables propiedades a baja temperatura del
copoliéster no alterado. La meseta característica de la
curva de tensión-deformación para la mayoría de los copo-
liésteres se reduce o incluso elimina en estas composicio-
10 nes.

Las propiedades mejoradas de estas composiciones po-
liméricas sugieren su uso en aplicaciones en las que se
encuentra agua caliente y vapor de agua y/o donde es pro-
bable que tenga lugar una manipulación ruda. Las composi-
15 ciones son útiles en aplicaciones como tubos internos de
mangueras hidráulicas, mangueras de vapor de agua y cu-
biertas de mangueras. Debido a su resistencia al frotamien-
to y a sus propiedades superiores a baja temperatura, tam-
bién son útiles en recubrimientos de alambres, fundas para
cables, botas de esquiar y pistas moldeadas de vehículos
20 de nieve.

Las propiedades de estas composiciones de copoliés-
ter pueden ser modificadas por incorporación de varias car-
gas inorgánicas convencionales como negro de humo, gel
de sílice, alúmina, arcillas y fibra de vidrio cortada. En
25



16 JUN

1 general, el efecto de estos aditivos consiste en aumen-
tar el módulo del material a diversos alargamientos. Pue-
den obtenerse mezclas con una gama de valores de la dure-
za mezclando poliésteres duros y blandos de esta invención
5 o variando la cantidad y la funcionalidad del poliepóxido
y del agente de curado agregados.

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

Los siguientes ejemplos ilustran mejor la invención:

10 Procedimientos de ensayo

Para determinar las propiedades de los polímeros de
los ejemplos se utilizan los siguientes métodos ASTM:

	Resistencia a la tracción	
	Alargamiento a la ruptura	
15	Deformación permanente a la ruptura	
	Módulo al 50 %	D412*
	Módulo al 100 %	
	Módulo al 300 %	
	Módulo al 500 %	
20	Dureza Shore A	D676
	Dureza Shore D	D1484
	Resistencia al desgarramiento Trouser	D470**
	Resiliencia Bashore	D2632
	Envejecimiento al aire en estufa	D573
25	Estabilidad hidrolítica	D471
	Rigidez torsional (Clash Berg)	D1043

16 JUL 1978

1 * Velocidad de la cabeza cruzada: 50,8 cm/minuto.
 ** Modificada mediante el uso de una muestra de
 3,8 x 7,6 cm con un corte de 3,8 cm sobre el eje
 largo de la muestra. Esta configuración evita la
5 formación de cuello de botella en la muestra en
 el punto de desgarramiento.

Velocidad de la cabeza cruzada: 127 cm/minuto.

Las viscosidades inherentes de los polímeros en los
siguientes ejemplos se midieron a 30°C y a una concentra-
10 ción de 0,1 g/dl en m-cresol.

El contenido en grupos carboxilo puede ser determi-
nado disolviendo el copoliéster en cresol, agregando agua
y cloroformo y valorando la solución con hidróxido potá-
sico etanólico valorado. El punto final se determina por
15 potenciometría.

EJEMPLOS

El copoliéster A se prepara por intercambio de éster
de 4,84 moles de tereftalato de dimetilo (en adelante DMT),
1,41 moles de isoftalato de dimetilo (en adelante DMI),
20 1,0 moles de politetrametilen-éter-glicol (en adelante
PTMEG-980) (con un peso molecular medio numeral de 980
aproximadamente) y 1,4-butanodiol en exceso, en presen-
cia de un catalizador de titanato de tetrabutilo/acetato
magnésico y un estabilizante (sim-di-β-naftil-fenilendiami-
na). El intercambio de éster se realiza a la presión atmós-
25



16

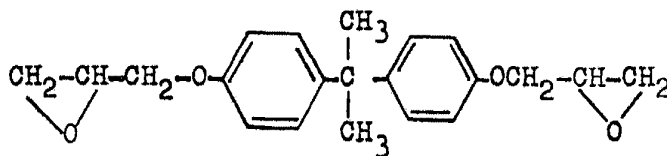
1 férica hasta una temperatura final de 220°C. El intercambio
 bio de éster va seguido de policondensación a 250°C a me-
 nos de 1 mm Hg durante unos 90 minutos. El polímero resul-
 tante tiene una viscosidad inherente de 1,72 y contiene
 5 alrededor de 27,2 miliequivalentes de grupos carboxilo
 por kilogramo (kg) de polímero.

El copoliéster B 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 el catalizador de intercambio
 10 de éster y el estabilizante descritos en la preparación
 del copoliéster A. La reacción de intercambio de éster y
 de policondensación se efectúa esencialmente bajo las mis-
 mas condiciones utilizadas para la preparación del copo-
 liéster A. El polímero resultante tiene una viscosidad in-
 herente de 1,51 y un contenido en carboxilo de 27,9 mili-
 15 equivalentes/kg.

Poliepóxido A

Peso equiva-
 lente*

20



185 - 192

25



1 caucho calentado a vapor de agua a 165-170°C durante 5 minutos. En los experimentos 1A, B y C el agente de curado se agrega después de que el poliepóxido se ha molido con el polímero durante algunos minutos.

5

	<u>1A</u>	<u>1B</u>	<u>1C</u>	<u>1D</u>
Copoliéster A (partes)	100	100	100	100
Poliepóxido A (partes)	10	15	30	-
4,4'-Metilendianilina (partes)	2,8	4,2	8,4	-

10 El polímero de control 1D representa el copoliéster A inalterado.

15 Las propiedades se miden en planchas de 2,03 mm de espesor que se preparan por moldeo por compresión a unos 230°C y después curando a 100°C durante 16 horas. Contrariamente al polímero de control 1D, las composiciones 1A, B y C ya no son solubles en disolventes como m-cresol y no funden a temperaturas superiores al punto de fusión del copoliéster (v.g. 250°C).

20 Las propiedades del copoliéster original y las del mezclado con el poliepóxido y el agente de curado están tabuladas a continuación:

25

	<u>1A</u>	<u>1B</u>	<u>1C</u>	<u>Control 1D</u>
<u>Propiedades a la temperatura ambiente</u>				
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	355	330	288	401
Alargamiento a la ruptura, %	740	580	400	810



	<u>1A</u>	<u>1B</u>	<u>1C</u>	<u>Control</u> <u>1D</u>	
1					
	Módulo a 100 %, kg/cm ²	90	98	148	71
	Módulo a 300 %, kg/cm ²	122	153	250	89
	Resistencia al desgarramiento Trouser, kg/cm	48,2	44,6	28,5	56,2
5	Dureza Shore A	92	93	93	92
	Módulo de torsión (Clash Berg) a -40°C, kg/cm ²	723	-	-	527
	<u>Propiedades a 100°C</u>				
10	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	-	109	-	>87
	Alargamiento a la ruptura, %	-	510	-	>600
	Módulo a 100 %, kg/cm ²	-	32	-	28,5
	Módulo a 300 %, kg/cm ²	-	67	-	42
	Módulo a 500 %, kg/cm ²	-	101	-	67

15 Las mezclas de copoliéster/poliepóxido presentan unas características de módulo sustancialmente mejoradas a la temperatura ambiente y a 100°C sin aumento significativo en la dureza o en la rigidez a baja temperatura.

EJEMPLO 2

20 Se mezclan 100 partes del copoliéster A con 15 partes del poliepóxido A y 1,95 partes de m-fenilendiamina de acuerdo con el procedimiento dado en el Ejemplo 1. Después de desmenuzar el copolímero mezclado, unas planchas de 2,03 mm se moldean por compresión a 240°C y se curan durante 25 horas a 100°C. El polímero curado ya no es termo-

18 JUL. 1962



1 plástico y no funde a 250°C. Las propiedades del copoliéster original y las del modificado con poliepóxido y diamina están tabuladas a continuación:

	<u>Copoliéster original</u>	<u>Poliéster modificado con poliepóxido y diamina</u>
5	<u>Propiedades originales</u>	
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	401 429
	Alargamiento a la ruptura, %	810 780
	Módulo a 100 %, kg/cm ²	71 84
10	Módulo a 300 %, kg/cm ²	89 112
	Módulo a 500 %, kg/cm ²	140 164
	Resistencia al desgarramiento Trouser, kg/cm	56,2 57,2
	Dureza Shore A	92 92
15	<u>Propiedades físicas después de inmersión en agua a 100°C durante 4 semanas</u>	
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	63 299
	Alargamiento a la ruptura, %	20 740
	Módulo a 100 %, kg/cm ²	- 98
20	Módulo a 300 %, kg/cm ²	- 125
	Módulo a 500 %, kg/cm ²	- 178
	<u>Propiedades físicas después de envejecimiento térmico a 121°C durante 6 semanas</u>	
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	162 207
25	Alargamiento a la ruptura, %	740 580



	<u>Copoliéster original</u>	<u>Poliéster modificado con poliepóxido y diamina</u>
1		
	Módulo a 100 %, kg/cm ²	72 98
5	Módulo a 300 %, kg/cm ²	95 130
	Módulo a 500 %, kg/cm ²	109 179

La modificación con epóxido seguida de curado da lugar a una composición polimérica termoendurecible con las características de transformación de un termoplástico. El polímero curado presenta unas propiedades de tensión-deformación y unas características de envejecimiento térmico más favorables, así como una estabilidad hidrolítica considerablemente mejorada en comparación con el polímero de control.

EJEMPLO 3

Se mezclan 100 partes del copoliéster A con 15 partes del poliepóxido A y 5 partes de anhídrido trimelítico como se describe en el Ejemplo 1. Después de desmenuzar y secar, se preparan planchas de 2,03 mm a partir del polímero formulado por moldeo por compresión a 205°C. El curado se realiza calentando durante 16 horas a 100°C, seguido de 2 horas a 150°C. El polímero resultante tiene una dureza Shore A de 92 y un módulo a 300 % de alargamiento que es un 80 % superior al observado para el copoliéster A.



1

EJEMPLO 4

Se mezclan 5 partes de poliepóxido B con 100 partes de copoliéster B y 2,6 partes de 4,4'-metilendianilina en un matraz agitado a 230°C, bajo atmósfera de nitrógeno. El procedimiento preferido consiste en fundir primero el copoliéster, después añadir el poliepóxido y finalmente el agente de curado amínico y agitar la mezcla líquida lentamente durante algunos minutos bajo estas condiciones. La mezcla polimérica resultante es después moldeada por compresión a 245°C en planchas de 2,03 mm y curada a 100°C durante 20 horas. Las propiedades físicas del copoliéster original y del polímero modificado con poliepoxi se encuentran a continuación.

	<u>Copoliéster original</u>	<u>Mezcla de copoliéster/poli-epoxi</u>
15 Resistencia a la tracción, kg/cm ²	380	338
Alargamiento a la ruptura, %	730	690
Módulo a 100 %, kg/cm ²	155	151
Módulo a 300 %, kg/cm ²	173	158
20 Módulo a 500 %, kg/cm ²	234	278
Dureza Shore D	56	56
Resistencia al desgarramiento Trouser, kg/cm	73	76

El copoliéster modificado con poliepoxi presenta las mismas propiedades excelentes del polímero no modificado,

25



1 pero también exhibe una mejora en la estabilidad hidrolí-
tica similar a la ilustrada en el Ejemplo 2.

EJEMPLO 5

5 El copoliéster A se mezcla con el poliepóxido C y
4,4'-metilendianilina en las cantidades tabuladas a conti-
nuación, en presencia de catalizador A, de acuerdo con el
procedimiento del Ejemplo 1:

	<u>5A</u>	<u>5B</u>	<u>5C</u>
10 Copoliéster A (partes)	100	100	100
Poliepóxido C (partes)	10	15	20
4,4'-Metilendianilina (partes)	2,5	3,75	5,0
Catalizador A (partes)	0,2	0,2	0,2

15 A partir de los polímeros formulados se preparan plan-
chas de 2,03 mm por moldeo por compresión a 240°C y curado
a 100°C durante 16 horas. Los polímeros curados ya no son
solubles en m-cresol y no funden a 250°C.

Las propiedades del copoliéster original y las del mo-
dificado con poliepóxido se encuentran a continuación:

	<u>Propiedades a la temperatura ambiente</u>			<u>Copoli- éster A</u>
	<u>5A</u>	<u>5B</u>	<u>5C</u>	
20 Resistencia a la tracción, kg/cm ²	373	302	264	401
Alargamiento a la ruptura, %	600	530	460	810
Módulo a 50 %, kg/cm ²	81	80	92	51
Módulo a 100 %, kg/cm ²	99	99	118	71
25 Módulo a 300 %, kg/cm ²	172	195	216	89



	<u>5A</u>	<u>5B</u>	<u>5C</u>	<u>Copoli- éster A</u>
Dureza Shore A	93	95	-	92
Dureza Shore D	-	48	50	-
Resiliencia (Bashore), %	54	54	52	53
Módulo de torsión (Clash Berg), a -40°C, kg/cm ²	454	538	678	527

Las composiciones poliméricas 5A, B y C presentan unos módulos considerablemente mayores que el polímero de control, al mismo tiempo que mantienen las excelentes propiedades a baja temperatura y alta resiliencia del copoliéster A. Además, la modificación epoxi curada da lugar a una resistencia al frotamiento considerablemente aumentada.

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

REIVINDICACIONES

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, intralineales, periódicas, 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



1 formadores de éster y un diol de bajo peso molecular o
sus equivalentes formadores de éster, estando unidas di-
chas unidades éster cabeza a cola mediante uniones éster
y preparado por reacción de: (A) uno o más ácidos dicar-
5 boxílicos con un peso molecular inferior a 300 aproxima-
damente o sus equivalentes formadores de éster, (B) uno
o más dioles de bajo peso molecular inferior a 250 apro-
ximadamente o sus equivalentes formadores de éster, (C)
10 uno o más poli-(óxido de alquileo)glicoles con un peso
molecular de 400 a 6000 aproximadamente y una relación de
carbono a oxígeno comprendida aproximadamente entre 2,0
y 4,3 o sus equivalentes formadores de éster; con la con-
dición de que dichas unidades éster de cadena corta as-
cienden a alrededor del 15 al 95% del peso de dicho copo-
15 liéster y por lo menos alrededor del 50% de dichas unida-
des éster de cadena corta son idénticas, cuyo procedimien-
to se caracteriza porque la composición de copoliéster
termoplástico segmentado, después de formada, se hace re-
accionar con alrededor de 1,0 a 50% en peso, calculado
20 sobre dicho copoliéster, de un poliepóxido con una fun-
cionalidad no inferior a 2 aproximadamente y alrededor de
0,5 a 1,1 equivalentes por equivalente epoxi de un agente
de curado epoxi seleccionado entre polímeros aromáticos
y alifáticos y anhídridos cíclicos de ácidos policarboxí-
25 licos.



1 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el
que el agente de curado es poliamida conteniendo por lo
menos dos grupos amino primarios aromáticos.

5 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el
que el agente de curado está seleccionado entre el grupo
formado por m-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano,
cumendiamina y mezclas de los mismos.

10 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el
que dicho agente de curado es un anhídrido cíclico de un
ácido carboxílico.

 5. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el
que el poliepóxido tiene un equivalente epóxido de 50 a 2000
aproximadamente.

15 6. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el
que dicho poliepóxido es un compuesto poliglicidílico.

 7. 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 MEJORADO
DE COPOLIESTER TERMOPLASTICO SEGMENTADO.

20

25



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

Madrid, 17 Marzo 1.973.

5 BERNARDO UNGRIA
P.P. *[Handwritten signature]*

10

15

20

25

[Handwritten mark]