

17



F.C. 8-1-76

425438

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

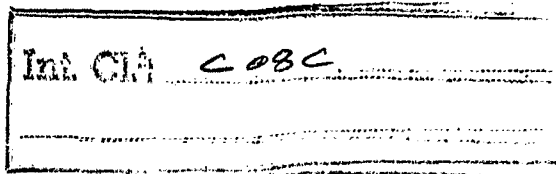
- PATENTE DE INVENCION -

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

Domicilio : WILMINGTON, DELAWARE 19898, ESTADOS UNIDOS.

Enunciado : "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ELASTOMERO DE COPOLIETERESTER TERMOPLASTICO SEGMENTADO".

Prioridad : de la solicitud de patente estadounidense No 351.818 del 17-4-73.



425438

17



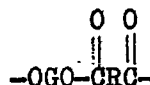
1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

Una composición de copoliéster estabilizado constituido esencialmente por: (a) una multiplicidad de unidades periódicas de cadena larga y unidades éster de cadena corta unidas cabeza a cola a través de ligandos éster, estando representadas dichas unidades éster de cadena larga por la fórmula:

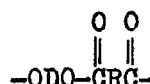
I



10

y estando representadas dichas unidades de cadena corta por la fórmula:

II



15

donde G es el radical divalente que queda después de separar los grupos hidroxilo terminales de un poli(óxido de alquileno)glicol con un peso molecular de 400-6000 aproximadamente y una relación de carbono a oxígeno de 2,0-4,3 aproximadamente; R es el radical divalente que queda después de separar los grupos carboxilo de un ácido dicarboxílico con un peso molecular inferior a unos 300 y D es el radical divalente que queda después de separar los grupos hidroxilo de un diol con un peso molecular inferior a 250 aproximadamente; con la condición de que las unidades éster de cadena corta constituyen alrededor del 15-95 % del peso de dicho copoliéster;

20

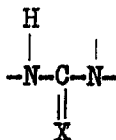
25

(b) una concentración efectiva de un compuesto que contiene

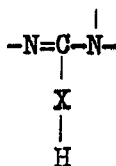
425438



1 ligandos



5 o ligandos



10 tautoméricos donde X es oxígeno, azufre o NH y (c) hasta
alrededor de 5 % en peso de un antioxidante.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Antes de ahora se han producido copoliésteres lineales
para diversos fines, especialmente para la producción de
filmes y fibras, pero los polímeros conocidos de este ti-
po no han sido tan eficaces como sería de desear para cier-
tas aplicaciones. En particular, ciertos polímeros de este
tipo no poseen superiores propiedades de resistencia al des-
garramiento, resistencia a la tracción, duración a la fle-
xión y resistencia a la abrasión, que serían necesarias
20 para muchos usos tales como mangueras hidráulicas y fundas
de cables. Recientemente, se ha descubierto un copolietere-
ster que posee estas propiedades. Aunque este copolietere-
ster es considerablemente superior a los conocidos ante-
riormente en la técnica en muchos aspectos, ha presentado
25 un problema en relación con la resistencia a la degrada-

425438

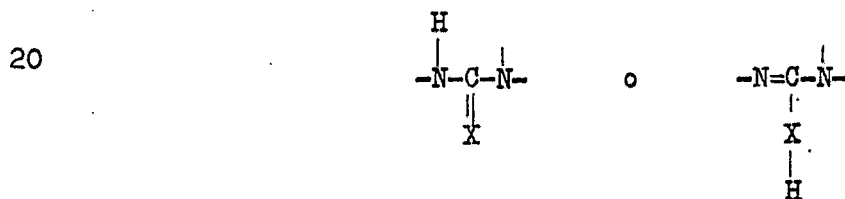
37



1 ción oxidativa. Es decir, por exposición prolongada a tem-
peraturas superiores a unos 120°C, el copolieterester tie-
ne tendencia a degradarse. Para aplicaciones tales como
5 mangueras hidráulicas y aislamiento de cables donde con fre-
cuencia se encuentran temperaturas superiores a 120°C y has-
ta del orden de 180°C, es necesaria una mejora en la termo-
estabilidad del copolieterester para evitar este problema
de la degradación oxidativa.

COMPENDIO DE LA INVENCION

10 De acuerdo con esta invención, se proporciona una com-
posición mejorada de copolieterester que presenta una re-
sistencia considerablemente aumentada frente a la degrada-
ción oxidativa del polímero, en particular a la degradación
a temperaturas de unos 120 a 200°C. Esta mejora se consigue
15 incorporando a los materiales poliméricos, en cantidades
que proporcionan una cantidad efectiva, por ejemplo del
0,01 a 7,0 % en peso de la composición de copolieterester
de ligandos



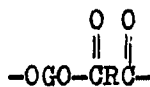
25 donde X es O, S o NH, preferiblemente alrededor de 0,02 a
5,0 % en peso. Estos materiales que contienen los ligandos
antes mencionados están normalmente presentes en forma de

425438 17



1 una mezcla física con el copolieterester en las composi-
ciones de esta invención. Se requiere una pequeña canti-
dad de un antioxidante adecuado como los del tipo de aril-
amina o del tipo de fenol con impedimento estérico, es de-
5 cir, alrededor de 0,2 a 5 % del peso del copolieterester.

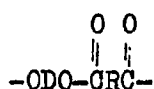
El polímero de copolieterester que ha de ser mejorado
mediante esta invención está constituido esencialmente por
una multiplicidad de unidades éster intralineales periódicas,
de cadena larga y de cadena corta, conectadas cabeza
10 a cola a través de ligandos éster, estando representadas
dichas unidades éster de cadena larga por la siguiente es-
tructura:



15

(a)

estando representadas las unidades éster de cadena corta
por la siguiente estructura:



20

(b)

donde:

25

G es el radical divalente que queda después de separar los grupos hidroxilo terminales de los poli(óxido de alquileo)glicoles con una relación de carbono a oxígeno

425438



1 de 2,0-4,3 aproximadamente y un peso molecular comprendido entre unos 400 y 6000;

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

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 constituyen alrededor del 15-95 % en peso, preferiblemente el 25-90 % en peso del copoliéster y, por lo tanto, las unidades éster de cadena larga constituyen alrededor del 5 al 80 % en peso y preferiblemente del 10 al 75 % en peso del copoliéster.

15 Los polímeros distintos del copoliéster que contienen unidades poli(óxido de alquileno) también pueden ser estabilizados por la presencia de ligandos uretano.

Descripción detallada

20 El término "unidades éster de cadena larga" aplicado a las unidades de una cadena polimérica se refiere al producto de reacción de un glicol de cadena larga con un ácido dicarboxílico. Estas "unidades éster de cadena larga" que constituyen una unidad periódica en los copoliésteres de esta invención, corresponden a la fórmula (a)

25 anterior. Los glicoles de cadena larga son glicoles poli-

425438



1 méricos con grupos hidroxí terminales (o lo más próximo po-
sible a los extremos) y un peso molecular de 400-6000 apro-
ximadamente. Los glicoles de cadena larga utilizados para
preparar los copoliésteres de esta invención son poli-
5 (óxido de alquileo)glicoles con una relación de carbono a
oxígeno de 2,0-4,3 aproximadamente.

Los glicoles de cadena larga representativos son poli-
(óxido de etileno)glicol, poli(óxido de 1,2 y 1,3-propile-
no)glicol, poli(óxido de tetrametileno)glicol, copolímeros
10 estadísticos o de bloque de óxido de etileno y óxido de
1,2-propileno y copolímeros estadísticos o de bloque de te-
trahidrofurano con pequeñas cantidades de un segundo monó-
mero tal como 3-metiltetrahidrofurano (utilizado en propor-
ciones tales que la relación molar de carbono a oxígeno
15 en el glicol no pasa de 4,3 aproximadamente).

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 la cadena po-
limérica con pesos moleculares inferiores a 550 aproxima-
20 damente. Se preparan por reacción de un diol de bajo peso
molecular (inferior a unos 250) con un ácido dicarboxílico
para formar unidades éster representadas por la fórmula (b)
anterior.

25 Entre los dioles de bajo peso molecular que reaccio-
nan para formar unidades éster de cadena corta están in-

425438



1 cluídos los compuestos dihidroxilados alifáticos, ciclo-
alifáticos y aromáticos. Se prefieren los dioles de 2 a
15 átomos de carbono como etilenglicol, propilenglicol,
2 5 tetrametilenglicol, pentametilenglicol, 2,2-dimetiltri-
metilenglicol, hexametilenglicol, decametilenglicol, dihi-
droxiciclohexano, ciclohexanodimetanol, resorcinol, hidro-
quinona, 1,5-dihidroxi-naftaleno, etc. Son especialmente
preferidos los dioles alifáticos que contienen de 2 a 8
átomos de carbono. Entre los bisfenoles que pueden ser uti-
10 lizados se encuentran el bis(p-hidroxi)difenilo, el bis(p-
hidroxifenil)metano y el bis(p-hidroxifenil)propano. Los
derivados de dioles formadores de ésteres equivalentes
también son útiles (v.g. puede utilizarse óxido de etileno
o carbonato de etileno en lugar de etilenglicol). El tér-
15 mino "dioles de bajo peso molecular" en el sentido utili-
zade aquí debe considerarse como inclusivo de estos
derivados formadores de ésteres equivalentes; siempre que,
sin embargo, el requisito del peso molecular pertenezca al
diol solamente y no a sus derivados.

20 Los ácidos dicarboxílicos que se hacen reaccionar con
los glicoles de cadena larga anteriores y con los dioles
de bajo peso molecular para producir los copoliésteres de
esta invención son ácidos dicarboxílicos alifáticos, ciclo-
alifáticos o aromáticos de bajo peso molecular, es decir,
25 con un peso molecular inferior a 300 aproximadamente. El

425438



1 término "ácido dicarboxílico" en el sentido utilizado aquí
comprende los equivalentes de los ácidos dicarboxílicos
con dos grupos carboxilo funcionales que funcionan prác-
ticamente como los ácidos dicarboxílicos en la reacción
5 con glicoles y dioles para la formación de polímeros de co-
poliéster. Estos equivalentes comprenden los ésteres y de-
rivados formadores de éster, tales como los haluros de áci-
do y anhídridos. El requisito relativo al peso molecular
pertenece al ácido y no a su éster equivalente o derivado
10 formador de éster. Así, un éster de un ácido dicarboxílico
con un peso molecular superior a 300 o un equivalente ácido
de un ácido dicarboxílico con un peso molecular superior a
300 están incluidos siempre que el ácido tenga un peso mo-
lecular inferior a 300 aproximadamente. Los ácidos dicarbo-
xílicos pueden contener cualquier grupo sustituyente o com-
binación de grupos sustituyentes que no interfieran sustan-
cialmente con la formación del polímero de copoliéster ni
15 con el uso del polímero de esta invención.

Los ácidos dicarboxílicos alifáticos, en el sentido en
20 que se utiliza aquí este término, se refieren a los ácidos
carboxílicos con dos grupos carboxilo unidos cada uno de
ellos a un átomo de carbono saturado. Si el átomo de car-
bono al cual está unido el grupo carboxilo está saturado y
se encuentra en un anillo, el ácido es cicloalifático. Los
25 ácidos alifáticos o cicloalifáticos con insaturación con-

425438



1 jugada con frecuencia no pueden ser utilizados debido a la
homopolimerización. Sin embargo, pueden emplearse algunos
ácidos insaturados como el ácido maléico.

5 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos, en el sentido
en que este término se utiliza aquí, son ácidos dicarboxí-
licos con los dos grupos carboxilo unidos a un átomo de
carbono de un anillo bencénico aislado o fusionado. No es
necesario que ambos grupos carboxilo funcionales estén uni-
dos al mismo anillo aromático y cuando hay presente más de
10 un anillo, pueden estar unidos por radicales divalentes ali-
fáticos o aromáticos o radicales divalentes como -O- o
-SO₂-.

15 Los ácidos alifáticos y cicloalifáticos representa-
tivos que pueden ser utilizados para esta invención son el
ácido sebáico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido
1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido glutá-
rico, ácido succínico, ácido carbónico, ácido oxálico, áci-
do azelaico, ácido dietilmalónico, ácido alilmalónico, áci-
do 4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico, ácido 2-etilsubérico,
20 ácido 2,2,3,3-tetrametilsuccínico, ácido ciclopentanodicar-
boxílico, ácido decahidro-1,5-naftalendicarboxílico, ácido
4,4'-biciclohexildicarboxílico, ácido decahidro-2,6-nafta-
lendicarboxílico, 4,4'-metilen-bis(ácido ciclohexanocarbo-
xílico), ácido 3,4-furandicarboxílico y ácido 1,1-ciclo-
25 butandicarboxílico. Los ácidos alifáticos preferidos son

425438



1974

1 los ácidos ciclohexandicarboxílicos y el ácido adípico.

5 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos representativos que pueden ser utilizados incluyen los ácidos tereftálico, ftálico e isoftálico, ácido bibenzoico, compuestos dicarboxilados sustituidos con dos núcleos bencénicos como bis(p-carboxifenil)metano, ácido p-oxi(p-carboxifenil)benzoico, etilen-bis(ácido p-oxibenzoico), ácido 1,5-naftalendicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido 2,7-naftalendicarboxílico, ácido fenantrendicarboxílico, ácido antracendicarboxílico, ácido 4,4'-sulfonildibenzoico y derivados alquílicos C₁-C₁₂ y de sustitución en el anillo de los mismos, como derivados halogenados, alcoxilados y arílicos. Los hidroxiaácidos como el ácido p-(β-hidroxi-etoxi)benzoico también pueden ser utilizados siempre que también esté presente un ácido dicarboxílico aromático.

10

15

20 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos son una clase especialmente preferida para la preparación de los polímeros de copoliéster 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, ácidos ftálico, tereftálico e isoftálico y sus derivados dimetílicos.

25 Se prefiere que por lo menos alrededor del 50 % de los segmentos cortos sean idénticos y que los segmentos idénticos formen un homopolímero en el intervalo de pesos

425-438

17 ABR

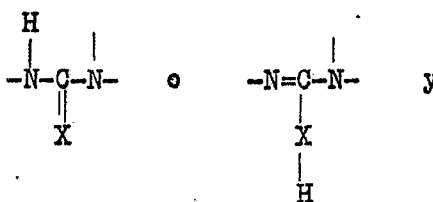


1 moleculares formadores de fibra (peso molecular > 5000)
con un punto de fusión de 150°C como mínimo y preferi-
blemente superior a 200°C. Los polímeros que cumplen es-
tos requisitos presentan un nivel útil de propiedades
5 tales como resistencia a la tracción y resistencia al des-
garramiento. Los puntos de fusión del polímero son conve-
nientemente determinados por calorimetría exploratoria di-
ferencial.

10 Las unidades éster de cadena corta constituirán al-
rededor del 15-95 % en peso del copolieterester. El res-
to del copolieterester serán las unidades éster de cadena
larga, por lo tanto, las unidades éster de cadena larga
constituirán alrededor del 5-85 % del peso del copolietere-
15 ester. Los copolieteresteres en los que las unidades de
cadena corta constituyen del 25 al 90 % en peso con 10-75 %
en peso de unidades de cadena larga son los preferidos.

El copolieterester es modificado por la presencia de
una cantidad efectiva, v.g. 0,01 a 7,0 % en peso aproxi-
madamente de ligandos

20



25

preferiblemente de 0,2 a 5,0 % en peso de tales ligandos
y todavía mejor de 0,5 a 3,0 % en peso. Las composiciones

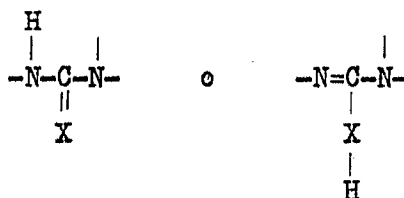


17

425438

1 de copolieterester que contienen más de 7,0 % en peso de
 los ligandos especificados presentarán mayor resistencia a
 la degradación oxidativa pero habitualmente no son tan re-
 sistentes como las composiciones que contienen menos de al-
 5 rededor del 7,0 % en peso de tales ligandos. Además, las
 composiciones que contienen más de 7,0 % en peso de ligan-
 dos

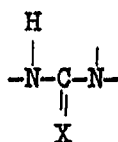
10



poseen unas propiedades físicas significativamente dife-
 rentes que con frecuencia son inferiores a las propiedades
 de las composiciones de esta invención.

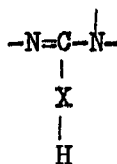
15

Los compuestos que contienen ligandos



o ligandos tautoméricos

20



donde X, es O, S o NH, también pueden ser considerados co-
 mo derivados de la urea. Las clases químicas principales
 25 que contienen estos ligandos son comúnmente conocidas como

425438

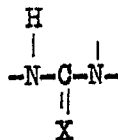
17



1 ureas, isoureas, tioureas, isotioureas y guanidinas (imido-ureas).

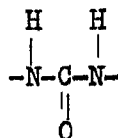
Entre estos materiales, se prefieren las ureas sustituidas o poliureas en las que los ligandos

5



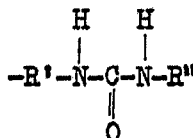
pueden ser representados por la fórmula general

10



Estos ligandos urea aparecen prácticamente en todas las ureas o poliureas que son útiles en esta invención en estructuras que pueden ser representadas por la fórmula general

15



20

donde R' y R'' están seleccionados entre radicales hidrocarburos alifáticos C₁-C₄₀ o radicales hidrocarburos alifáticos sustituidos C₁-C₄₀, radicales hidrocarburos aromáticos C₆-C₂₀ o radicales hidrocarburos aromáticos C₆-C₂₀ sustituidos. R' y R'' pueden ser iguales o diferentes. Las ureas en las que los radicales R' y R'' son ambos alifáticos, incluidos los cicloalifáticos, son las preferidas.

25

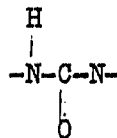
425438



1 Los valores preferidos de R' y R'' son radicales aromáticos C₆-C₂₀, radicales alifáticos C₂-C₁₂ y radicales cicloalifáticos C₄-C₁₆.

5 Las ureas requeridas son obtenidas lo más convenientemente por reacción de isocianatos orgánicos con compuestos que contienen grupos amino. En la descripción de las ureas representativas que son útiles en estas composiciones, es conveniente describir las ureas como productos de reacción de isocianatos orgánicos y compuestos amínicos; 10 sin embargo, no significa esto que deban ser excluidas las ureas obtenidas por otros métodos preparativos, v.g. reacción de fosgeno con aminas primarias. La urea propiamente dicha y los productos de reacción de los isocianatos con amoníaco también contienen el ligando urea requerido

15



20 Las ureas no poliméricas representativas incluyen los productos de reacción de monoisocianatos tales como isocianato de etilo, isocianato de n-hexilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de fenilo, e isocianato de p-tolilo con compuestos que contienen uno o más grupos amino tal como etilamina, hexilamina, isopropilamina, anilina, to- 25 luidina, naftilamina, etilendiamina, hexametilendiamina, poli(oxialquilen)diaminas, 4,4',4''-triaminotrifenilmetano, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, metilendianilina y

425438



1 bisfenol A. También están incluidos los productos de reac-
ción de aminas que contienen un grupo amino, como las ci-
tadas en el párrafo anterior, con poli-isocianatos tales
5 como toliilen-2,4(2,6)-di-isocianato, 1,3(1,4)-fenilen-di-
isocianato, 2,6-naftalen-di-isocianato, 4,4'-metilen-bis-
(fenilisocianato), polimetilen-polifenilisocianato, 4,4',4''-
tri-isocianatotrifenilmetano, 1,6-hexano-di-isocianato,
1,4-ciclohexano-di-isocianato, 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-
isocianato), 2,4-bis(4-isocianatociclohexilmetil)ciclohe-
10 xilisocianato y 1,4-xilen-di-isocianato. Las ureas no poli-
méricas también pueden ser preparadas por reacción de un
gran exceso de poli-isocianato con una poliamina o inver-
samente un gran exceso de poliamina con un poli-isocianato.
15 Los productos resultantes contendrán grupos reactivos iso-
cianato o amino, respectivamente. Las ureas que contienen
grupos amino alifáticos no son preferidas debido a que los
grupos amino alifáticos degradan al copolietéster por
escisión de las uniones éster. Son ilustrativos de estos
20 productos el producto de reacción de dos moles de hexame-
tilendiamina con metilen-bis(fenilisocianato) o 2 moles
de toliilen-2,4-di-isocianato con metilendianilina.

25 Las ureas poliméricas útiles en estas composiciones
pueden ser preparadas por reacción de poli-isocianatos y
poliaminas en cantidades aproximadamente equivalentes, au-
mentando el grado de polimerización a medida que la rela-



425438

1 ción de NCO/NH_2 se aproxima a un valor de uno. Generalmente
se prefieren las poliureas lineales y estas se preparan por
reacción de di-isocianatos y diaminas como los citados en
el párrafo anterior. Pueden utilizarse en la preparación
5 de las ureas poliméricas cantidades pequeñas de poli-iso-
cianatos o poliaminas con una funcionalidad superior a 2,
pero su presencia da lugar a productos reticulados que son
incorporados al copoliéster con dificultad mayor. Es-
tas ureas reticuladas, sin embargo, son eficaces en la es-
10 tabilización del copoliéster.

Las ureas preferidas son las poliureas lineales que
por hidrólisis dan grupos amino primarios alifáticos, in-
cluidos los cicloalifáticos. Estas poliureas lineales to-
talmente alifáticas presentan mayor estabilidad térmica y
15 en general puntos de fusión más bajos que sus contraparti-
das aromáticas. Estas propiedades son valiosas en la prepa-
ración de las composiciones de este invento. Además, los
polímeros lineales totalmente alifáticos son más eficaces
como estabilizantes de los copoliésteres.

20 Los derivados de tiourea o las politioureas corres-
pondientes a las ureas que acabamos de describir también
son útiles en estas composiciones. Estos materiales pueden
obtenerse por medios análogos a los descritos para las
ureas, empleando isotiocianatos en lugar de isocianatos.
25 Análogamente, son útiles en estas composiciones las guani-

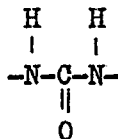
425 438 AB



1 dinas o poliguanidinas en las que el oxígeno carbonílico
 de la urea ha sido sustituido por un grupo imido (=NH).
 Estas guanidinas requeridas pueden obtenerse por deshidra-
 tación de urea para formar carbo-di-imidas a las que se
 5 adiciona amoniaco con formación de una guanidina. También
 pueden emplearse otras guanidinas como la cianoguanidina,
 que se obtienen por otros métodos preparativos.

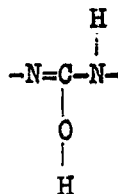
Una variedad de compuestos heterocíclicos que contie-
 nen el ligando urea

10



o su forma tautomérica

15



20

25

son útiles en la preparación de las composiciones de esta
 invención. Estas comprenden las imidazolonas tales como
 etilenurea y bencimidazolona, hidantoína, dihidrouracilo,
 uracilo, ácido barbitúrico, ácido úrico, alantoína, xanti-
 na, ácido cianúrico y derivados sustituidos de los mismos.
 Los correspondientes tio-derivados de estos heterociclos
 también son útiles en esta invención, tales como las mer-
 captoimidazolonas. Análogamente, los derivados de los he-
 terociclos anteriores en los que el oxígeno carbonílico

425438

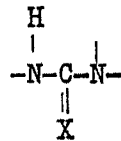
17 ABR. 1970



1 del ligando urea ha sido sustituido por un grupo imido (=NH), como melamina, benzoguanamina, guanina y amelina y sus productos de sustitución, también son útiles.

Otros compuestos que contienen el ligando

5

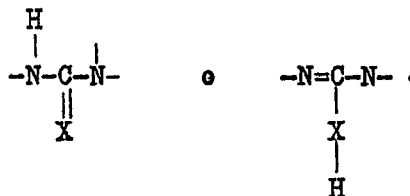


o su forma tautomérica que son útiles en estas composiciones son los biurets, polibiurets y ureas trisustituidas como las trialquilureas.

10

En lo que sigue, el término "urea" comprende todas las clases anteriores de compuestos que contienen los ligandos

15



20

Como ya se ha indicado anteriormente, se requiere la presencia de un antioxidante adecuado en cantidades de hasta alrededor del 5 % del peso del copolieterester, v.g. de 0,2 a 5,0 % en peso, además de la urea. Preferiblemente, el antioxidante se emplea en proporciones del orden de 0,5 a 3,0 % del peso del copolieterester. Las clases específicas de antioxidantes preferidos son las arilaminas y los fenoles con impedimento estérico.

25

425438



1

Las arilaminas antioxidantes representativas son:

Diarilaminas como fenilnaftilaminas, difenilamina octilada, 4,4'-dimetoxidifenilaminas, 4,4'-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina y 4-isopropoxidifenilamina;

5

Derivados de p-fenilendiamina como N,N'-bis-1-metilheptil-p-fenilendiamina, N,N'-di- β -naftil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina y N-sec-butil-N'-fenil-p-fenilendiamina; y

10

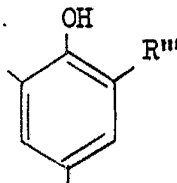
Condensados de cetona-aldehído-amina tales como 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinoleína polimerizada, 6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinoleína, productos de condensación de difenilamina-acetona, productos de condensación de N-fenil- β -naftilamina-acetona, productos de condensación de butiraldehído-anilina y aldol- α -naftilamina.

15

Entre los antioxidantes arilamínicos, se prefiere especialmente la 4,4'-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina.

Los antioxidantes fenólicos con impedimento estérico se caracterizan generalmente por la presencia de uno o más radicales de fórmula:

20



25

donde R''' es un grupo alquilo secundario o más preferible-

425438

17



1 mente terciario. Los antioxidantes fenólicos con impedimen
to estérico representativos son:

5 Fenoles monohídricos como 2,6-di-terc-butil-4-metil-
fenol, p-fenilfenol butilado y 2-(α -metilciclohexil)-4,6-
dimetilfenol;

10 Bisfenoles como 2,2'-metilenbis-(6-terc-butil-4-
metilfenol), 4,4'-bis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilen-
bis(6-terc-butil-2-metilfenol), 4,4'-butilen-bis(6-terc-
butil-3-metilfenol), 4,4'-metilen-bis(2,6-di-terc-butilfe-
nol), 4,4'-tio-bis(6-terc-butil-2-metilfenol) y 2,2'-tio-
bis(4-metil-6-terc-butilfenol);

15 Trifenoles como 1,3,5-tri(3,5-di-terc-butil-4-hidro-
xihidrocinamoil)hexahidro-s-triazina, 1,3,5-trimetil-2,4,6-
tri(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benceno y fosfito de
tri(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo).

Entre los antioxidantes fenólicos con impedimento
estérico, se prefiere especialmente la 1,3,5-tri-(3,5-di-
terc-butil-4-hidroxihidrocinamoil)hexahidro-s-triazina.

20 Los copoliésteres aquí descritos pueden prepararse
convenientemente por una reacción convencional de inter-
cambio de éster.

Otras técnicas de polimerización como las descri-
tas en la patente estadounidense 3.023.192 de Shivers son
útiles para polímeros específicos.

25 Un procedimiento preferido consiste en calentar

425438



1 el ácido dicarboxílico, v.g. éster dimetílico del ácido te-
reftálico con un glicol de cadena larga, v.g. poli(óxido de
5 tetrametileno)glicol con un peso molecular de 600-2000 apro-
ximadamente y un exceso molar de diol, v.g. 1,4-butanodiol,
en presencia de un catalizador, a unos 150-260°C y a una
presión de 0,5 a 5 atmósferas, preferiblemente a la presión
ambiente, mientras se separa por destilación el metanol forma-
do por el intercambio de éster. Según la temperatura, el ca-
talizador, el exceso de glicol y el equipo, esta reacción
10 puede completarse dentro de algunos minutos, v.g. 2 minutos,
a algunas horas, v.g. 2 horas.

En lo que se refiere a las relaciones molares de
las sustancias reaccionantes, debe haber presente por lo
menos alrededor de 1,1 moles de diol por cada mol de ácido
15 preferiblemente por lo menos alrededor de 1,25 moles de diol
por cada mol de ácido. El glicol de cadena larga debe estar
presente en una proporción de aproximadamente 0,0025 a
0,85 moles por mol de ácido dicarboxílico, preferiblemente
de 0,01 a 0,6 moles por mol de ácido.

20 Este procedimiento da lugar a la preparación de
un prepolímero de bajo peso molecular que puede ser trans-
formado en un copolietéster de alto peso molecular de es-
ta invención por el procedimiento descrito más adelante.
Estos prepolímeros también pueden prepararse por diversos
25 procedimientos alternativos de esterificación o de inter-

425438

17 AB



1 cambio de ésteres; por ejemplo, el glicol de cadena larga
puede hacerse reaccionar con un homopolímero o copolímero
de un éster de cadena corta de peso molecular alto o bajo,
en presencia de un catalizador, hasta que se produce la
5 distribución estadística. El homopolímero o copolímero de
éster de cadena corta puede prepararse por intercambio de
éster a partir de los ésteres dimetílicos y dioles de bajo
peso molecular, como antes, o a partir de los ácidos li-
bres con los acetatos de diol. Alternativamente, el copolí-
10 mero de éster de cadena corta puede prepararse por esteri-
ficación directa a partir de ácidos, anhídridos o cloruros
de ácido apropiados, por ejemplo, con dioles o por otros
procedimientos tales como la reacción de los ácidos con
éteres cíclicos o carbonatos. Evidentemente, el prepolímero
15 también puede prepararse efectuando estos procedimientos en
presencia de un glicol de cadena larga.

El prepolímero resultante se transforma después en
un alto peso molecular por destilación del exceso del diol
de cadena corta. Este procedimiento se conoce por "policon-
20 densación".

Durante esta policondensación se produce un inter-
cambio de éster adicional que sirve para aumentar el peso
molecular y distribuir estadísticamente la disposición de
las unidades de copolieterester. Los mejores resultados se
25 obtienen habitualmente cuando esta destilación final o poli-

425438

17



1 condensación se realiza a una presión inferior a unos 5 mm
y a unos 200-270°C, durante menos de unas 2 horas, v.g.
de 0,5 a 1,5 horas.

5 Las técnicas de polimerización más prácticas se ba-
san en el intercambio de ésteres para completar la reac-
ción de polimerización. Con objeto de evitar un tiempo de
permanencia excesivo a altas temperaturas con la posibili-
dad de una degradación térmica irreversible, debe emplearse
un catalizador para la reacción de intercambio de ésteres.
10 Aunque puede emplearse una amplia variedad de catalizado-
res, se prefieren los titanatos orgánicos como titanato de
tetrabutile usados junto o en combinación con acetatos de
magnesio o calcio. También son muy eficaces los titanatos
complejos, como $Mg[HTi(OR)_6]_2$, derivados de los alcóxidos
15 de metales alcalinos o alcalino-térreos y los ésteres titá-
nicos. Los titanatos inorgánicos, como el titanato de lan-
tano, las mezclas de acetato cálcico/trióxido de antimonio
y los alcóxidos de litio y magnesio son representativos de
otros catalizadores que pueden ser usados.

20 El catalizador debe estar presente en una propor-
ción de 0,005 a 0,2 % en peso, calculado sobre las sustan-
cias reaccionantes totales.

25 Las polimerizaciones de intercambio de éster se efec-
túan generalmente en estado fundido sin adición de disolven-
te, pero pueden emplearse disolventes inertes para faci-

425438 87



1 litar la separación de los componentes volátiles de la ma-
sa a temperaturas bajas. Esta técnica es especialmente va-
liosa durante la preparación del prepolímero, por ejemplo
por esterificación directa. Sin embargo, ciertos dioles de
5 bajo peso molecular, por ejemplo butanodiol en terfenilo,
son convenientemente separados durante la alta polimeriza-
ción por destilación azeotrópica. Pueden utilizarse métodos
discontinuos y continuos para cualquier etapa de la prepa-
ración del polímero de copoliéster. La policondensación
10 del prepolímero también puede realizarse en fase sólida ca-
lentando el prepolímero sólido dividido a vacío o en una co-
rriente de gas inerte para separar el diol liberado de ba-
jo peso molecular. Este método tiene la ventaja de reducir
la degradación porque debe ser usado a temperaturas infe-
15 riores al punto de ablandamiento del prepolímero.

Los ácidos dicarboxílicos o sus derivados y el glicol
polimérico son incorporados al producto final en las
mismas proporciones molares en las que están presentes en
la mezcla de reacción de intercambio de éster. La cantidad
20 de diol de bajo peso molecular realmente incorporado corres-
ponde a la diferencia entre los moles de diácido y glicol
polimérico presentes en la mezcla de reacción. Cuando se
emplean mezclas de dioles de bajo peso molecular, las canti-
dades de cada diol incorporadas son en gran parte función
25 de las cantidades de los dioles presentes, de sus puntos de

425438



1 ebullición y de sus reactividades relativas. La cantidad total de diol incorporada es todavía la diferencia entre los dioles de diácido y glicol polimérico.

5 Los copoliésteres más preferidos que son estabilizados por el procedimiento de esta invención son los preparados a partir de tereftalato de dimetilo, 1,4-butanodiol y poli(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.

10 Opcionalmente, hasta alrededor del 30 % en moles y preferiblemente del 5 al 20 % en moles del tereftalato de dimetilo de estos polímeros puede ser reemplazado por ftalato 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)glicol con un peso molecular de 600-1600 aproximadamente.

15 Hasta 30 % en moles y preferiblemente de 10 a 25 % en moles del tereftalato de dimetilo puede ser reemplazado por isoftalato de dimetilo o el butanodiol puede ser reemplazado por neopentilglicol hasta que el 30 % aproximadamente y preferiblemente del 10 al 25 % de las unidades éster de cadena corta derivan del neopentilglicol en estos polímeros de poli(óxido de propileno)glicol. Los polímeros a base de poli(óxido de tetrametileno)glicol son especialmente

20

25

25 mente preferidos debido a que son fácilmente preparados,

4254387

ABR



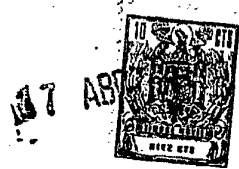
1 posean unas propiedades físicas globales superiores y son especialmente resistentes al agua.

Las composiciones de copolieterester más preferidas también contienen (A) de 0,5 a 3 % en peso de un antioxidante, preferiblemente 4,4'-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina • 1,3,5-tri(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaoil)-hexahidro-s-triazina y (B) de 0,5 a 3,0 % en peso de ligandos urea, preferiblemente proporcionados por una poliurea lineal que, por hidrólisis, da grupos amino primarios alifáticos, incluidos los cicloalifáticos.

El antioxidante puede ser agregado en cualquier momento durante la preparación del copolieterester o después de su preparación. Preferiblemente, durante la fase de policondensación de la reacción debe encontrarse presente un antioxidante en una proporción de alrededor del 0,2 % en peso como mínimo, calculado sobre el rendimiento estimado de producto copolieterester, preferiblemente en una proporción de 0,5 a 3,0 % en peso. Es preferible que esté presente un antioxidante adecuado en cualquier punto del proceso cuando el poli(óxido de alquilenoglicol) es expuesto a temperaturas elevadas, v.g. superiores a unos 100°C. El antioxidante, según su punto de fusión, puede ser agregado en forma sólida, como líquido fundido o como una solución o dispersión en una o más de las sustancias reaccionantes.

En una operación discontinua, es convenientemente agregado

425438



1 como sólido o como solución o dispersión en el diol o en
el poli(óxido de alquileno)glicol, en el momento de car-
gar el reactor. En una operación continua, lo más conve-
niente es agregar el antioxidante en forma de solución o
5 dispersión en el diol y/o el glicol que entran en el pro-
ceso. Naturalmente, el antioxidante puede introducirse en
fases posteriores del proceso o incluso después de haber
completado la preparación del copolieterester. Habitualmen-
te es conveniente agregar la cantidad total del antioxidan-
te deseado al copolieterester acabado durante su prepara-
10 ción; sin embargo, pueden añadirse cantidades adicionales
de antioxidante al copolieterester acabado por mezcla en
estado fundido.

15 Durante la preparación del copolieterester, el anti-
oxidante impide la degradación oxidativa (resultante del
aire atrapado) de las sustancias reaccionantes y del polí-
mero a medida que está siendo formado. Los antioxidantes
preferidos no interfieren con la transesterificación ni
interaccionan con los catalizadores de trans-esterificación.
20 Debido a que la degradación oxidativa es sustancialmente
eliminada durante la polimerización, se obtiene un produc-
to más uniforme de mayor calidad, como indica su mejor vis-
cosidad inherente. El color del producto también es supe-
rior.

25 La urea puede ser agregada al copolieterester aca-

425438



1 bado en el momento en que el copolímero fundido es saca-
do de la fase final de la condensación en estado fundido
o más tarde en una etapa independiente en la que el copo-
lieterester es fundido de nuevo. La adición de urea direc-
5 tamente al polímero fundido que abandona la fase de con-
densación generalmente proporciona la máxima uniformidad
de distribución a través del copolieterester y evita cual-
quier degradación térmica de este último que podría produ-
cirse durante la fusión repetida. Una ventaja adicional es
10 que se evita una operación independiente y antieconómica
de mezclado. En el caso de las ureas con grupos terminales
reactivos, la urea puede ser parcialmente incorporada al
esqueleto del copolieterester. Cuando se desea acabar la
polimerización del copolieterester por polimerización en
15 fase sólida, la urea es introducida preferiblemente en el
copolímero antes de la condensación de la fase sólida. En
general, deben utilizarse unas temperaturas inferiores a
220°C y preferiblemente no superiores a 200°C para la poli-
merización en fase sólida en presencia de urea.

20 Como se ha indicado previamente, la urea puede
agregarse al copolieterester totalmente acabado por fu-
sión repetida. La urea también puede agregarse en parte
inmediatamente después de la preparación, añadiéndose el
resto en una fase de mezclado en estado fundido separada.

25 En el caso en que la urea se haya de agregar al

425438



1 copolieterester totalmente acabado, son ilustrativos los
siguientes procedimientos. Para obtener los mejores resul-
tados, los dos componentes deben ser mezclados íntima y
uniformemente, ya que de otra forma diferirían las propie-
5 dades de zonas localizadas. Las composiciones pueden pre-
pararse agregando la urea al copolieterester que ha sido
calentado a una temperatura suficiente para ablandar o fun-
dir el copolieterester y agitando hasta que la urea se ha
incorporado. La temperatura requerida para ablandar o fun-
10 dir el copolieterester depende del copolieterester parti-
cular, pero generalmente estará comprendida entre 150 y
280°C. Generalmente, se prefiere utilizar la temperatura
más baja que permita que el medio de agitación sea efectivo;
sin embargo, con las ureas de alto punto de fusión, pue-
15 den ser necesarias unas temperaturas más elevadas. Por ejem-
plo, si la agitación se limita a la proporcionada por un
agitador de paletas ajustado en un calderín, el copolietere-
ster tendrá que ser calentado un poco por encima de su
punto de fusión para reducir su viscosidad. Si se dispone
20 de una agitación más potente, como la proporcionada por
los mezcladores de caucho calientes, los mezcladores in-
ternos (mezclador Banbury) o las extruidoras de husillo
simple o gemelo, deben utilizarse temperaturas próximas al
punto de ablandamiento o al punto de fusión del copolietere-
25 ster. Si se desea, pueden emplearse disolventes o plasti-

425438

17



1 ficantes para favorecer la mezcla de la urea con el copoli-
eterester a temperaturas más bajas. Un procedimiento espe-
cialmente conveniente de preparación de las composiciones
consiste en mezclar en seco la urea con el copolieterester
5 en forma de gránulos o granza e incorporar la urea al copo-
lieterester en una extruidora. Las ureas con grupos termina-
les tales como grupos carboxilo, grupos hidroxilo, grupos
isocianato y grupos éster son reactivas por lo menos hasta
cierto punto a temperaturas elevadas con los copolietere-
10 ésteres. Durante la adición de la urea al copolieterester,
puede tener lugar la incorporación parcial de la urea al es-
queleto del copolieterester. La urea es eficaz para impedir
la degradación oxidativa ya esté presente en forma de mez-
cla física en el copolieterester o formando parte del esque-
15 leto del mismo. Cuando se emplean ureas con grupos termina-
les inertes, la reacción con el copolieterester es desprecia-
ble.

 El producto resultante presenta una mayor resisten-
cia a la degradación oxidativa a temperaturas superiores a
20 120°C. Como aplicaciones ilustrativas de las composiciones
citaremos los tubos y cubiertas de las mangueras hidráulicas,
los aislamientos de hilos y cables y las juntas que re-
quieren altas temperaturas de servicio. El uso de las compo-
siciones en presencia de disolventes como los fluidos hi-
25 dráulicos no interfiere con la posibilidad de que estas com

425438



1 posiciones resistan a la degradación.

Las propiedades de estas composiciones de copoli-
eterester termoestabilizadas también pueden ser modificadas
por incorporación de diversas cargas orgánicas convenciona-
5 les, como negro de humo, gel de sílice, alúmina, arcillas y
fibra de vidrio cortada. Se prefieren las cargas blancas o
de colores claros con las composiciones no colorantes de es-
ta invención. En general, estos aditivos ejercen el efecto
de aumentar el módulo del material a diversos alargamientos.
10 Pueden obtenerse mezclas con una gama de valores de la du-
reza combinando copolietésteres duros y blandos de esta
invención.

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

15 Los siguientes ejemplos ilustran mejor la inven-
ción.

En la determinación de las propiedades de los po-
límeros preparados en los ejemplos que siguen, se emplean
los siguientes métodos ASTM:

20	Módulo a 100 % de alargamiento [*] , M ₁₀₀	D412
	Módulo a 300 % de alargamiento [*] , M ₃₀₀	D412
	Módulo a 500 % de alargamiento [*] , M ₅₀₀	D412
	Resistencia a la tracción [*] , R _T	D412
	Alargamiento a la ruptura [*] , A _R	D412
25	Dureza Shore D	D1484
	Envejecimiento térmico ^{**}	D865

425438¹⁷



1 * Velocidad de la cabeza cruzada, 5,1 cm/minuto salvo indi-
 cación en contrario.

5 ** Todos los experimentos de envejecimiento térmico se rea-
 lizaron con muestras de ensayo en forma de haltera como
 se describe en la norma ASTM D412, Si no se dice otra
 cosa, el espesor de las muestras de ensayo es de 1,14-
 1,22 mm.

10 La duración útil del polímero a las temperaturas
 de envejecimiento especificadas se determina por el ensayo
 de doblado a 180°. En este ensayo, la muestra de ensayo en
 forma de haltera, descrita en el método ASTM D412, se saca
 de los tubos de envejecimiento térmico y se mantiene a la
 temperatura ambiente durante unos 10 minutos. Después la
15 haltera se dobla primero en una dirección y después en la
 otra hasta que los extremos se tocan entre sí. Si la mues-
 tra de ensayo se rompe durante este procedimiento, falla el
 ensayo de doblado a 180°.

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

 En la preparación de los copoliésteres de los ejem-
 plos se utiliza el siguiente catalizador:

Catalizador

25 A 425 partes de 1,4-butanodiol anhidro en un ma-
 traz de fondo redondo se añaden 23,32 partes de titanato

425438



1 de tetrabutilo. La mezcla se agita a 50°C durante 2-3 horas hasta que desaparece la pequeña cantidad de sólidos originalmente presente.

5 El copoliéster A se prepara introduciendo los siguientes materiales en un matraz agitado provisto de un aparato de destilación:

	Politetrametilen-éter-glicol; peso molecular promedio en número alrededor de 975	10,75 partes
10	1,4-Butanodiol	28,0 partes
	Tereftalato de dimetilo	36,45 partes
	Ftalato de dimetilo	3,65 partes
	4,4'-bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina	0,57 partes
	Catalizador	1,1 partes

15 Un agitador de acero inoxidable con una 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 el catalizador. Destila metanol de la mezcla de reacción a medida que la temperatura es elevada lentamente hasta 250°C durante un periodo de 1 hora. Cuando la temperatura alcanza los 250°C, se reduce gradualmente la presión hasta 0,3 mm Hg dentro de 20 minutos. La masa de polimerización se agita a 250°C/0,3 mm Hg durante 35 minutos. El producto fundido viscoso resultante se

20

25



17 ABL

425438

1 separa por rascado del matraz en atmósfera de nitrógeno (exen-
to de agua y oxígeno) y se deja enfriar. La viscosidad inhe-
rente del producto a una concentración de 0,1 g/dcl en m-cre-
sol a 30°C es 1,35. Se preparan unas muestras para envejeci-
5 miento térmico y ensayos físicos por moldeo por compresión
a unos 240°C durante 1 minuto y enfriando rápidamente en la
prensa. El polímero tiene una dureza Shore D de 63 aproxima-
damente.

10 El Copoliéster B conteniendo una menor proporción
de unidades éster de cadena corta se prepara prácticamente
por el mismo procedimiento, a partir de los siguientes mate-
riales:

	Politetrametilen-éter-glicol; peso molecular promedio en número alrededor de 975	38,5 partes
15	1,4-Butanodiol	36,5 partes
	Tereftalato de dimetilo	60,0 partes
	4,4'-bis(α,α-Dimetilbencil)difenilamina	1,05 partes
	Catalizador	2,1 partes

20 El polímero tiene una viscosidad inherente de
1,40 y una dureza Shore D de 55.

El Copoliéster C se prepara por el siguiente pro-
cedimiento:

25 En un reactor agitado provisto de una columna de
destilación, se agitan y calientan 384 g de etilenglicol,
572 g de tereftalato de dimetilo, 2,6 g de sim-di-β-naftil-

425438



1 fenilendiamina y 18 ml de catalizador. Se ajusta la rela-
ción de reflujo de manera que la temperatura en la cabeza
de la columna de destilación se mantenga en 70°C mientras
se separa metanol. Cuando se ha separado prácticamente la
5 totalidad del metanol, la temperatura de la cabeza asciende
bruscamente hasta unos 180°C. El calentamiento y la destila-
ción del etilenglicol se prosiguen hasta que la temperatu-
ra del reactor llega a 230°C. La mezcla de reacción se deja
enfriar a 185°C y se añaden 342 g de poli(óxido de tetrame-
10 tileno)glicol con un peso molecular promedio en número de
1000 aproximadamente. El matraz se sumerge en un baño de
aceite a 250°C y la mezcla se agita durante 5 minutos bajo
nitrógeno. Mientras se mantiene el baño de aceite a 250°C,
se aplica cuidadosamente al sistema un vacío total. Después
15 de agitar durante 60 minutos a una presión reducida de
0,22 mm Hg, se saca el polímero del matraz bajo nitrógeno.
El polímero tiene una viscosidad inherente de unos 1,33 dl/g
y una dureza Shore D de 55 D.

20 La Poliurea A se prepara añadiendo lentamente 8,5 g
(0,0506 moles) de 1,6-hexano-di-isocianato a una solución
de 10,0 g (0,05 moles) de 1,12-diaminododecano en 100 ml de
dimetilformamida fuertemente agitada a 60°C. La suspensión
resultante se vierte en 1000 ml de agua de hielo y se fil-
tra. El sólido se lava varias veces con metanol y después
25 se seca en un desecador a vacío. El polímero tiene un con-

425438



1 tenido en urea de 31,5 % aproximadamente.

EJEMPLO 1

5 A) Se mezclan 5,0 partes de Poliurea A, bajo nitrógeno, con 100 partes de Copoliéster A seco, fundiendo la mezcla polimérica en el reactor antes descrito a 240°C y agitando la masa fundida polimérica viscosa durante 10-15 minutos.

 B) Con fines de control, se utiliza el Copoliéster A sin modificación por urea.

10 Unas muestras de ensayo en forma de haltera de ambas composiciones poliméricas, cortadas de unas planchas moldeadas de compresión de 1,17 mm, se envejecen a 177°C y sus propiedades físicas antes y después del envejecimiento se encuentran en la Tabla I.

15

TABLA I

<u>Propiedades originales</u>	<u>1-A</u>	<u>Control 1-B</u>
Contenido en urea, %	1,5	ninguno
M ₁₀₀ , kg/cm ²	176	169
M ₃₀₀ , kg/cm ²	250	236
20 R _T , kg/cm ²	436	475
A _R , %	510	530
Dureza, Shore D	64	64
<u>Propiedades después de envejecimiento térmico a 177°C, durante 3 días</u>		
25 R _T , kg/cm ²	225	105

425438



1

TABLA I (continuación)

	<u>1-A</u>	<u>Control 1-B</u>
$A_R, \%$	60	<10
Ensayo de doblado de 180°	pasa	falla
Duración del polímero* a 177°C, días	10	~3

5

* Basado en el ensayo de doblado a 180°.

10

EJEMPLO 2

Se mezclan en seco 330 partes de Copoliéster B seco y 16,5 partes de Poliurea A seca y se combinan en una extrudora de husillo único a 220°C.

15

Unas muestras en forma de haltera de 1,17 mm de la composición polimérica de este ejemplo se envejecen a 163°C junto con un polímero de control constituido por Copoliéster B exento de poliurea. Los resultados se encuentran a continuación:

20

TABLA II

<u>Propiedades originales**</u>	<u>Polímero esta- bilizado con poliurea</u>	<u>Control (sin poliurea)</u>
Viscosidad inherente, dl/g	1,31	1,40
$M_{100}, \text{kg/cm}^2$	153	146
$M_{300}, \text{kg/cm}^2$	173	166
$M_{500}, \text{kg/cm}^2$	258	254

25

425438



7 ABR. 1974

1

TABLA II (continuación)

<u>Propiedades originales**</u>	<u>Polímero esta- bilizado con poliurea</u>	<u>Control (sin poliurea)</u>
R_T , kg/cm ²	380	419
5 A_R , %	700	720
Dureza Shore D	55	54

** Velocidad de la cabeza cruzada, 50,8 cm/minuto

Propiedades* después de
envejecimiento térmico
a 163°C durante 7 días

10 R_T , kg/cm ²	186	130
A_R , %	100	10
Duración del polímero** a 163°C, días	18	8

* Velocidad de la cabeza cruzada, 50,8 cm/minuto

15

** Basado en el ensayo de doblado de 180°.

Quando se repite el procedimiento del Ejemplo 2 con el Copoliéster C en lugar del Copoliéster B, se obtiene prácticamente la misma mejora.

EJEMPLO 3

20

Se preparan las siguientes composiciones poliméricas estabilizadas a partir del Copoliéster A, por el procedimiento de mezcla en el reactor dado en el Ejemplo 1 o mediante mezcla en extruidora como se describe en el Ejemplo 2.

25

425438 17



1	Estabilizante	Nivel de es- tabilizante ppc	Contenido aproxi- mado de $\text{NH}-\overset{\text{X}}{\underset{\text{X}}{\text{C}}}-\text{NH}$, %	Método de mezcla
5	A) Bis [4-(3-fenil ureido)ciclohe- xil]metano	2,0	0,25	reactor
	B) Cianoguanidina	0,25	0,17	reactor
	C) Benzoguanamina	0,9	0,47	reactor
	D) Melamina	0,5	0,5 [*]	reactor
	E) N,N'-diheptil- tiourea	1,0	0,27	extruidora
10	F) N-(1-naftil)- tiourea	1,0	0,36	extruidora

Se utiliza como polímero de control el Copoliéster A sin modificación (G).

15 La duración útil de estos polímeros a 177°C deter-
minada por el ensayo de doblado de 180° se encuentra en la
Tabla III.

TABLA III

20	Composición polimérica.	Viscosidad inheren- te inicial (dl/g).	Duración del po- límero a 177°C, días
	A	1,20	7
	B	1,13	8
	C	1,16	12
	D	1,14	12
	E	1,21	5
	F	1,11	6
25	G (control)	1,35	3

* Sobre la base de 100 %.

425438

17 ABR



1

EJEMPLO 4

5

A) La preparación del Copoliéster B se repite esencialmente a excepción de que se utilizan 1,05 partes de 1,3,5-tri-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihipocinamoil)hexa-hidro-s-triazina (1,0 % en peso) en lugar de 4,4'-bis(α , α -dimetilbencil)difenilamina. La composición resultante tiene una viscosidad inherente de 1,56 dl/g y se utiliza como polímero de control.

10

B) Se mezclan 100 partes de Copoliéster 4A con 5 partes de Poliurea A a 220°C como se describe en el Ejemplo 1, dando una mezcla polimérica con un contenido en urea de 1,5 % aproximadamente.

15

Ambas composiciones poliméricas se envejecen térmicamente a 150°C durante 7 días y se ensayan a 24°C. Después de este periodo de envejecimiento, el Polímero 4B presenta alrededor del 45 % de su resistencia a la tracción original y 40 % del alargamiento a la ruptura. Por otra parte, el polímero de la técnica anterior 4A retiene solamente el 23 % de su resistencia a la tracción y el 1,5 % del alargamiento a la ruptura original después de un envejecimiento térmico durante el mismo periodo de tiempo.

20

25

Se obtienen prácticamente los mismos resultados cuando se repite el Ejemplo 4 con los correspondientes copoliésteres a base de poli(óxido de etileno)glicol o de

425438 37



1 poli (óxido de propileno) glicol en lugar del Copoliéster B.

En resumen la patente de invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

5 REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un elastómero de copolieterester termoplástico segmentado, estabilizado, que comprende una multiplicidad de unidades éster de cadena larga periódicas intralineales, derivadas de un ácido dicarboxílico o 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 bajo peso molecular o sus equivalentes formadores de éster, estando unidas dichas unidades éster cabeza a cola a través de ligandos éster, cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar: (A) uno o más ácidos dicarboxílicos con un peso molecular inferior a 300 o sus equivalentes formadores de éster, (B) uno o más dioles de bajo peso molecular inferior a unos 250 o sus equivalentes formadores de éster y (C) uno o más poli(óxido de alquileno)glicoles con un peso molecular de 400-6000 aproximadamente y una relación de carbono a oxígeno de 2,0-4,3 aproximadamente o sus equivalentes formadores de éster, caracterizado por integrar al copolieterester una concentración estabilizante de un compues-

10

15

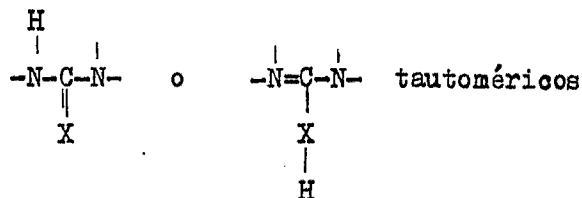
20

25

425438



1 to que contiene ligandos



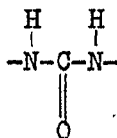
5

donde X es O, S o NH y hasta alrededor del 5 % en peso de un antioxidante.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la concentración de dichos ligandos es alrededor de 0,01 a 7,0 % en peso.

10

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el compuesto contiene ligandos



15

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la concentración de dicho antioxidante es de 0,2 a 5 % del peso del copolietéster.

20

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, donde dicho antioxidante está seleccionado entre arilaminas y fenoles con impedimento estérico.

25

6. 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 DE COPOLIETERESTER TERMOPLASTICO SEGMENTADO".

425438

187



1 Todo conforme queda descrito y reivindicado
en la presente Memoria descriptiva que consta de cua-
renta y cuatro páginas mecanografiadas.

Madrid, 17 de Abril de 1.974

5

BERNARDO UNGRIA
P.P.

10

15

20

25