



Incl. 0071

435374

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

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

Domicilio: WILMINGTON, Delaware, Estados Unidos

Enunciado: UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA
MEZCLA POLIMERICA.

Prioridad: De la solicitud de patente estadounidense
Nº 448.995 del 7 de Marzo 1974.

TR



6

1

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Una mezcla esencialmente uniforme de (A) 50-95 % en peso de un copolietéster con un punto de fusión de 120°C como mínimo, que se prepara a partir de un ácido dicarboxílico, un diol de bajo peso molecular y poli(óxido de tetrametileno)glicol y (B) 50-5 % de un ablandante polimérico con un punto de fusión inferior a 0°C y seleccionado entre el grupo formado por (1) un polietéster preparado a partir de poli(óxido de tetrametileno)glicol y un ácido dicarboxílico y (2) un copolietéster de un ácido dicarboxílico, un diol de bajo peso molecular y poli(óxido de tetrametileno)glicol. El componente (B) debe ser no cristalino por encima de 0°C y tener una viscosidad inherente superior a 0,3 aproximadamente. Opcionalmente, también puede haber presente hasta alrededor del 5 % de un antioxidante.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Antes de ahora se han utilizado copolietésteres lineales para diversos fines, especialmente para la producción de filmes y fibras, pero los polímeros conocidos de este tipo no han resultado tan eficaces como sería de desear para ciertas aplicaciones. Por ejemplo, cuando se utilizan como revestimiento de tejidos, estos copolietésteres suelen necesitar un ablandamiento adicional para que resulten prácticos. El ablandamiento ha sido conseguido en el pasado mediante la adición de plastificantes. Estos plastificantes plan-

20

25



1975

1 tean el problema de que, aunque ablandan adecuadamente al
copoliéster, también reducen varias características deseables tales como resistencia al desgarramiento y punto de
5 fusión a niveles que no se consideran satisfactorios para el
revestimiento de tejidos y para otros usos tales como perfiles para automóviles y parachoques de vehículos. Además, cuando los plastificantes convencionales se utilizan en cantidades
suficientes para efectuar el ablandamiento requerido, con frecuencia exudan del copoliéster ablandado o son perdidos
10 por vaporización debido a su limitada compatibilidad. Además, los plastificantes convencionales migran a otros materiales en contacto con las composiciones de copoliéster plásticas. Por lo tanto, existe la necesidad de un copoliéster más blando que retenga estas características físicas deseables y evite los otros problemas asociados a los plastificantes convencionales.

COMPENDIO DE LA INVENCION

De acuerdo con esta invención, se proporciona una mezcla que contiene un copoliéster mejorado, que presenta la blandura deseada y también posee las otras características deseables, v.g. una resistencia satisfactoria al desgarramiento. Además, el punto de fusión de la mezcla es suficientemente alto, por lo menos de 100°C, determinado en un calorímetro de barrido diferencial, con objeto de no restringir sus
25 aplicaciones. La mezcla está constituida esencialmente por dos



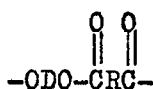
1 componentes como mínimo. El componente (A) debe tener un pun-
to de fusión alrededor de 120°C como mínimo y está constituí-
do esencialmente por una multiplicidad de unidades éster de
5 cadena larga y de cadena corta, periódicas, intralineales,
conectadas cabeza a cola a través de ligandos éster, estando
representadas dichas unidades éster de cadena larga por la si-
guiente estructura:



(a)

10

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



(b)

15

donde:

G es el radical divalente que queda después de sepa-
rar los grupos hidroxilo terminales del poli(óxido de trame-
metileno)glicol con un peso molecular comprendido aproxima-
mente entre 400 y 6000,

20

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

D es el radical divalente que queda después de sepa-
rar los grupos hidroxilo de un diol de bajo peso molecular in-
ferior a 250 aproximadamente,

25



1 con las condiciones de que las unidades éster de
cadena corta constituyen alrededor del 15-95 % en peso, pre-
feriblemente del 25-90 % en peso y todavía mejor del 45-65 %
5 en peso del copolietéster y, por lo tanto, las unidades
éster de cadena larga constituyen alrededor del 5-85 % en
peso, preferiblemente del 10-75 % en peso y todavía mejor
del 35-55 % en peso del copolietéster.

El componente (A) se mezcla con un segundo compo-
nente denominado (B). El componente (B) puede ser un polietér
10 éster o un copolietéster. En cualquier caso, el componente
(B) debe ser no cristalino por encima de 0°C y tener una vis-
cosidad inherente superior a 0,3 aproximadamente. Si el compo-
nente (B) tiene que ser un polietéster y no un copolímero,
estará constituido esencialmente por un multiplicidad de uni-
15 dades éster de cadena larga de fórmula:



donde

20 G es el radical divalente que queda después de se-
parar los grupos hidroxilo terminales de un poli(óxido de te-
trametileno)glicol con un peso molecular comprendido entre
400 y 6000 aproximadamente y

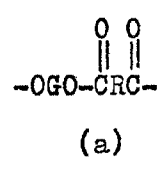
25 R es el radical divalente que queda después de se-
parar los grupos carboxilo de un ácido dicarboxílico con un
peso molecular inferior a 300 aproximadamente.



1

Alternativamente, el componente (B) puede ser un polímero de copolietéster constituido esencialmente por una multiplicidad de unidades éster de cadena larga y de cadena corta, periódicas, intralineales, conectadas cabeza a cola a través de ligandos éster, estando representadas dichas unidades éster de cadena larga por la siguiente estructura:

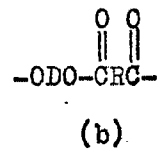
5



10

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

15



donde:

20

G es el radical divalente que queda después de separar los grupos hidroxilo terminales de un poli(óxido de tetrametileno)glicol con un peso molecular comprendido aproximadamente entre 400 y 6000,

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

25

D es el radical divalente que queda después de separar los grupos hidroxilo de un diol de bajo peso molecular



1 inferior a 250 aproximadamente.

En el caso de que se utilice el copolietéster como componente (B), debe contener poli(óxido de tetrametileno)glicol suficiente para que el polímero de copolietéster sea no cristalino por encima de 0°C.

El experto en la técnica podrá calcular o determinar la relación de constituyentes que producirán este resultado sin gran dificultad. Típicamente, si el componente (B) es un copolietéster, contendrá por lo menos un 15 % en peso de segmentos de cadena larga, preferiblemente alrededor de 40-90 % en peso de segmentos de cadena larga.

La viscosidad inherente del componente (B) que es un agente ablandante polimérico debe ser superior a 0,3 aproximadamente, medida en meta-cresol a 30°C, preferiblemente alrededor de 0,3 a 3,0 y todavía mejor alrededor de 0,5 a 2,5.

Alrededor del 50-95 % en peso de la mezcla debe ser de componente (A) y alrededor del 50-5 % de la mezcla debe ser de componente (B); preferiblemente, el 60-80 % es componente (A) y el 20-40 % es componente (B).

Opcionalmente, la mezcla puede contener una cantidad efectiva, v.g. 0,5 a 5 % en peso, de un antioxidante, preferiblemente 4,4'-bis(α , α -dimetilbencil)difenilamina.

DESCRIPCION DETALLADA

El término "unidades éster de cadena larga", aplicado a las unidades de la cadena de polímero de copolietéster-



1 éster del componente (A), se refiere al producto de reacción
de un glicol de cadena larga con un ácido dicarboxílico. Es-
tas "unidades éster de cadena larga", que constituyen una uni
dad periódica en los copolietésteres utilizados en esta in-
5 vención, corresponden a la fórmula (a) dada más arriba. Los
glicoles de cadena larga son glicoles poliméricos con grupos
hidroxi terminales (o lo más próximos posible a terminales)
y un peso molecular de 400 a 6000 aproximadamente. Los glico-
les de cadena larga utilizados para preparar los copolietérs-
10 teres de esta invención son poli(óxido de tetrametileno)gli-
coles. También pueden utilizarse sus copolímeros que contienen
hasta alrededor de 20 moles por ciento de unidades de un óxi-
do de alquileo distinto del óxido de tetrametileno.

15 El término "unidades éster de cadena corta", aplica-
do a las unidades de la cadena polimérica de componente (A),
se refiere a compuestos de bajo peso molecular o unidades de
cadena polimérica con pesos moleculares inferiores a 550 apro-
ximadamente. Se preparan haciendo reaccionar un diol de bajo
peso molecular (inferior a 250 aproximadamente) con un ácido
20 dicarboxílico para formar unidades éster representadas por
la fórmula (b) dada anteriormente.

Entre los dioles de bajo peso molecular que reac-
cionan para formar unidades éster de cadena corta se encuen-
tran los compuestos dihidroxilados alifáticos, cicloalifáticos
25 y aromáticos. Se prefieren los dioles de 2 a 15 átomos de car-



1975

1 bono como etilenglicol, propilenglicol, tetrametilenglicol,
pentametilenglicol, 2,2-dimetiltrimetilenglicol, hexametilenglicol,
decametilenglicol, dihidroxiciclohexano, ciclohexano-
5 dimetanol, resorcinol, hidroquinona, 1,5-dihidroxi-naftaleno,
etc. Se prefieren especialmente los dioles alifáticos de 2 a
8 átomos de carbono. Entre los bis-fenoles que pueden utilizarse se encuentran el bis(p-hidroxi)difenilo, bis(p-hidroxi-
10 fenil)metano y bis(p-hidroxifenil)propano. También son útiles los derivados equivalentes de los dioles, formadores de éster
(v.g. en lugar de etilenglicol puede utilizarse óxido de etileno o carbonato de etileno). El término "dioles de bajo peso
molecular" en el sentido utilizado aquí incluye estos derivados equivalentes formadores de ésteres; sin embargo, con la
condición de que el requisito relativo al peso molecular pertenece al diol solamente y no a sus derivados.

15 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, cicloalifáticos o aromáticos, de bajo peso molecular, es decir, con
20 un peso molecular inferior a 300 aproximadamente. El término "ácidos dicarboxílicos", en el sentido utilizado aquí, comprende los equivalentes de los ácidos dicarboxílicos que poseen dos grupos carboxilo funcionales que se comportan prácticamente como los ácidos dicarboxílicos en la reacción con los
25



1 glicoles y los dioles para formar polímeros de copoliéster.
Estos equivalentes son los ésteres y los derivados formadores de ésteres, como los haluros de ácido y los anhídridos.
El requisito relativo al peso molecular pertenece al ácido
5 y no a su éster o derivado formador de éster equivalente.
Así, están incluidos los ésteres de un ácido dicarboxílico con un peso molecular superior a 300 o un equivalente de un ácido dicarboxílico con un peso molecular superior a 300, siempre que el ácido tenga un peso molecular inferior a 300
10 aproximadamente. Los ácidos dicarboxílicos pueden contener cualquier grupo sustituyente o combinaciones de grupos que no interfieran sustancialmente con la formación del polímero de copoliéster ni con el uso del polímero de esta invención.

El término ácidos dicarboxílicos alifáticos, en el
15 sentido utilizado aquí, se refiere a los ácidos carboxílicos que contienen dos grupos carboxilo, unidos cada uno de ellos a un átomo de carbono saturado. Si el átomo de carbono al que el grupo carboxilo está unido es saturado y se encuentra en un anillo, el ácido es cicloalifático. Frecuentemente no pueden utilizarse los ácidos alifáticos o cicloalifáticos con insaturación conjugada debido a que se produce la homopolimerización. Sin embargo, pueden utilizarse algunos ácidos insaturados como el ácido maleico.
20

El término ácidos dicarboxílicos aromáticos, en el
25 sentido utilizado aquí, se refiere a los ácidos dicarboxíli-



1075

1 cos con dos grupos carboxilo unidos al átomo de carbono en
un anillo de benceno aislado o fusionado. No es necesario
que ambos grupos carboxilo funcionales estén unidos al mis-
mo anillo aromático y cuando hay presente más de un anillo,
5 pueden estar unidos por radicales divalentes aromáticos o
alifáticos o radicales divalentes como -O- o -SO₂-.

Los ácidos alifáticos y cicloalifáticos represen-
tativos que pueden ser utilizados en esta invención son:
ácido sebácico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-
10 ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido glutárico,
ácido succínico, ácido carbónico, ácido oxálico, ácido azelai-
co, ácido dietilmalónico, ácido alilmalónico, ácido 4-ciclo-
hexen-1,2-dicarboxílico, ácido 2-etilsubérico, ácido 2,2,3,3-
tetrametilsuccínico, ácido ciclopentanodicarboxílico, ácido
15 decahidro-1,5-naftalendicarboxílico, ácido 4,4'-biciclohexil-
dicarboxílico, ácido decahidro-2,6-naftalendicarboxílico,
4,4'-metilen-bis(ácido ciclohexanocarboxílico), ácido 3,4-
furandicarboxílico y ácido 1,1-ciclobutanodicarboxílico. Los
ácidos alifáticos preferidos son los ácidos ciclohexanodicar-
20 boxílicos y el ácido adípico.

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos representati-
vos que pueden ser utilizados aquí son los ácidos tereftáli-
co, ftálico e isoftálico, ácido bibenzoico, compuestos dicar-
boxilados sustituidos con dos núcleos bencénicos tales como
25 bis(p-carboxifenil)metano, ácido p-oxi(p-carboxifenil)ben-



1 zoico, etilen-bis(ácido p-oxibenzoico), ácido 1,5-naftalen-
dicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido 2,7-
naftalendicarboxílico, ácido fenantrendicarboxílico, ácido
5 antracendicarboxílico, ácido 4,4'-sulfonildibenzoico y de-
rivados alquílicos C₁-C₁₂ y de sustitución en el anillo del
mismo, tales como los derivados halogenados, alcoxilados y
arílicos. También pueden utilizarse hidroxiaácidos como áci-
do p-(β-hidroxietoxi)benzoico siempre que también haya pre-
sente un ácido dicarboxílico aromático.

10 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos constituyen
una clase especialmente preferida para la preparación de los
polímeros de copolietéster que constituyen el componente
(A) de esta invención. Entre los ácidos aromáticos, se pre-
fieren los de 8 a 16 átomos de carbono, especialmente los
15 ácidos tereftálico e isoftálico y sus derivados dimetílicos.

En la preparación del componente (A), se prefiere
que por lo menos alrededor del 50 % de los segmentos cortos
sean iguales y que los segmentos iguales formen un homopolí-
mero en el intervalo de pesos moleculares formador de fibras
20 (peso molecular > 5000), con un punto de fusión de 150°C como
mínimo y preferiblemente superior a 200°C. Los copolietérs-
teres 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 polímero
25 son convenientemente determinados por calorimetría de barrido



1 diferencial.

5 En general, las unidades éster de cadena corta
constituirán alrededor del 15-95 % en peso del copolietér-
éster correspondiente al componente (A). El resto del copo-
lieteréster estará formado por los segmentos largos; por lo
tanto, los segmentos largos constituirán alrededor del 5-85 %
del peso del copolietéréster. Se prefieren los copolietérés-
teres en los que las unidades de cadena corta constituyen el
25-90 % en peso, siendo el 10-75 % en peso de unidades de ca-
10 dena larga. El copolietéréster resultante utilizado como com-
ponente (A) debe tener un punto de fusión de unos 120°C como
mínimo.

15 Los copolietérésteres preferidos para componente
(A) antes indicados que son mezclados por el procedimiento de
esta invención son los preparados a partir de tereftalato de
dimetilo, 1,4-butanodiol o etilenglicol y poli(óxido de tetra-
metileno)glicol con un peso molecular de 600-2000 aproximada-
mente. Opcionalmente, hasta alrededor de 30 moles por ciento
y preferiblemente 5-25 moles por ciento del tereftalato de di-
20 metilo en estos polímeros puede ser sustituido por ftalato de
dimetilo o isoftalato de dimetilo.

25 El copolietéréster designado como componente (A)
se mezcla con una cantidad efectiva de componente (B), un po-
límero o copolímero de polietéréster no cristalino, para con-
seguir la mezcla resultante que posee las características de-



1 mente el 40-90 %.

Los copolietésteres preferidos como componente (B) son los preparados a partir de ftalato de dimetilo o adipato de dimetilo, 1,4-butanodiol o etilenglicol y poli(óxido de tetrametileno)glicol, con un peso molecular de 600-2000 aproximadamente. Los polietésteres preferidos son los preparados a partir de poli(óxido de tetrametileno)glicol con un peso molecular de 600-2000 aproximadamente y tereftalato, isoftalato, ftalato o adipato de dimetilo. Como se ha indicado antes, los copolietésteres utilizados como componente (B) deben contener como mínimo un 15 % y preferiblemente un 40-90 % en peso de segmentos de cadena larga.

En relación con la manufactura del copolietéster o de los polietésteres, pueden prepararse por una reacción convencional de intercambio de ésteres. Un procedimiento preferido para el componente (A) consiste en calentar el ácido dicarboxílico, v.g. el éster dimetílico del ácido tereftálico, con un glicol de cadena larga, v.g. poli(óxido de tetrametileno)glicol con un peso molecular de 600-2000 aproximadamente y un exceso molar de diol, v.g. 1,4-butanodiol, en presencia de un catalizador, a unos 150-260°C y una presión de 0,5 a 5 atmósferas, preferiblemente a la presión atmosférica, mientras se separa por destilación el metanol formado en el intercambio de ésteres. Según la temperatura, el catalizador, el exceso de glicol y el equipo, esta reacción puede ser completa



1975

1 dentro de algunos minutos, v.g. 2 minutos o algunas horas,
v.g. 2 horas.

5 Respecto a la relación molar de las sustancias
reaccionantes utilizadas en la preparación del componente
(A), debe haber presente por lo menos alrededor de 1,1 moles
de diol por cada mol de ácido, 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 di-
10 carboxílico, preferiblemente de 0,01 a 0,6 moles por mol de
ácido.

15 Este procedimiento permite preparar un prepolímero
de bajo peso molecular que puede ser transformado en un copo-
lieteréster de alto peso molecular de esta invención por el
procedimiento descrito a continuación. Estos prepolímeros
también pueden prepararse por otros procedimientos distintos
de esterificación o intercambio de éster; por ejemplo, el
poli(óxido de tetrametileno)glicol de cadena larga puede ha-
cerse reaccionar con un homopolímero o copolímero de éster de
20 cadena corta de alto o bajo peso molecular, en presencia de
un catalizador, hasta que se produce la aleatorización (dis-
tribución al azar). El homopolímero o copolímero de éster de
cadena corta puede prepararse mediante intercambio de ésteres
a partir de los ésteres dimetílicos y los dioles de bajo peso
25 molecular, como antes, o a partir de los ácidos libres con



MAR. 1975

1 los acetatos de diol. Alternativamente, el copolímero éster
de cadena corta puede ser preparado por esterificación direc-
ta a partir de ácidos, anhídridos o cloruros de ácido apro-
piados, por ejemplo con dioles o por otros procedimientos ta-
5 les como la reacción de los ácidos con éteres cíclicos o car-
bonatos. Evidentemente, el prepolímero también puede ser pre-
parado efectuando estos procedimientos en presencia del glicol
de cadena larga.

10 El prepolímero resultante se lleva después á alto
peso molecular por destilación del exceso de diol de cadena
corta. Este procedimiento es conocido como "policondensación".

15 Durante esta policondensación, se produce un inter-
cambio adicional de ésteres que sirve para aumentar el peso
molecular y para aleatorizar la distribución de las unidades
del copolietéster. Habitualmente se obtienen los mejores re-
sultados cuando esta destilación final o policondensación se
realiza a una presión inferior a unos 5 mm y a una temperatura
de unos 200-270°C, durante menos de unas 3 horas, v.g. 0,5 a
2,5 horas.

20 Las técnicas de polimerización más prácticas se ba-
san en el intercambio de éster para completar la reacción de
polimerización. Con objeto de evitar un tiempo excesivo de
permanencia a altas temperaturas con una posible degradación
térmica irreversible, debe emplearse un catalizador para la
25 reacción de intercambio de ésteres. Aunque puede emplearse



1 una amplia variedad de catalizadores, se prefieren los ti-
tanatos orgánicos como titanato de tetrabutilo, utilizados
solos o en combinación con acetatos de magnesio o calcio.
Los titanatos complejos, como el $Mg[HTi(OR_6)]_2$, derivados de
5 alcóxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos y ésteres
titánicos, también son muy eficaces. Son representativos de
otros catalizadores que pueden ser utilizados los titanatos
inorgánicos, como titanato de lantano, mezclas de acetato cálcico/trióxido de antimonio y los alcóxidos de litio y mag-
10 nesio.

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

15 Las polimerizaciones con intercambio de ésteres ge-
neralmente se llevan a cabo en estado fundido sin añadir di-
solvente, pero pueden utilizarse disolventes inertes para fa-
cilitar la separación de los componentes volátiles de la masa
a bajas temperaturas. Esta técnica es especialmente útil du-
rante la preparación del prepolímero, por ejemplo por esteri-
20 ficación directa. Sin embargo, ciertos dioles de bajo peso
molecular, por ejemplo el butanodiol en terfenilo, son conve-
nientemente separados durante la alta polimerización por des-
tilación azeotrópica. Pueden utilizarse métodos continuos y
discontinuos para cualquier fase de la preparación del polí-
25 mero de copoliéster. La policondensación del prepolímero



1 también puede realizarse en fase sólida, calentando el pre-
polímero sólido dividido a vacío o en una corriente de un
gas inerte para separar el diol de bajo peso molecular li-
berado. Este método tiene la ventaja de reducir la degrada-
5 ción porque debe ser utilizada a temperaturas inferiores al
punto de ablandamiento del prepolímero.

En general, los ácidos dicarboxílicos o sus deriva-
dos y el glicol polimérico son incorporados al producto final
en proporciones molares iguales a las presentes en la mezcla
10 de reacción de intercambio de ésteres. En el caso del ácido
ftálico o sus ésteres, existe una tendencia a que se forme
anhídrido ftálico y se separe del sistema por sublimación,
de manera que lo mejor es estimar por análisis la cantidad de
unidades ftalato en el polímero final. La cantidad de diol
15 de bajo peso molecular realmente incorporada corresponde 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 cantidades de cada diol
incorporadas son en gran parte función de las cantidades pre-
20 sentes de los dioles, de sus puntos de ebullición y de sus
reactividades relativas. La cantidad total de diol incorpora-
da sigue siendo la diferencia entre los moles de diácido y de
glicol polimérico.

25 Las técnicas antes descritas para la formación de
los copolietésteres que constituyen el componente (A) son



1 igualmente aplicables a la preparación del componente (B) que
puede ser un poliéster o un copoliéster. Debe obser-
varse, sin embargo, que los copoliésteres o los poliésteres
5 a base de ácido ftálico requieren unos tiempos de
reacción más largos en la etapa de policondensación, es de-
cir, alrededor de 1-4 horas en lugar de las 0,5-2,5 horas
que son suficientes para la mayoría de los polímeros.

Las composiciones más preferidas de copoliéster
o poliéster también contienen de 0,5 a 5 % en peso de un
10 antioxidante tal como 4,4'-bis(α , α -dimetilbencil)difenilami-
na, 1,3,5-tri(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxihidrocinnamoyl)hexahi-
dro-s-triazina o 1,6-bis[3-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxifenil)-
propionamido] hexano. Opcionalmente, también pueden contener
como estabilizante v.g. de 0,5 a 3,0 % en peso de ligandos
15 amida, preferiblemente proporcionados por un copolímero de
policaprolactama y polihexametilenadipamida o un terpolíme-
ro de policaprolactama, polihexametilenadipamida y polihexa-
metilensebacamida.

El antioxidante y la amida pueden ser agregados en
20 cualquier momento durante la preparación del copoliéster
o del poliéster o después de su preparación. Preferible-
mente, debe haber presente un antioxidante durante la fase de
policondensación de la reacción, en una proporción de alrede-
dor del 0,2 % en peso como mínimo, calculada sobre el rendi-
25 miento estimado de producto copoliéster o poliéster,



MAR. 1975

1 preferiblemente en una proporción de 0,5 a 3,0 % en peso.
Se prefiere que haya presente un antioxidante adecuado en
cualquier punto del proceso en el que el poli(óxido de tetra-
metileno)glicol esté expuesto a temperaturas elevadas, v.g.
5 por encima de unos 100°C. El antioxidante, de acuerdo con
su punto de fusión, puede ser agregado en forma sólida, como
líquido fundido o en forma de solución o dispersión en una
o más de las sustancias reaccionantes. En una operación dis-
continua, es convenientemente agregado en forma sólida o como
10 solución o dispersión en el diol o en el poli(óxido de tetra-
metileno)glicol, en el momento de cargar el reactor. En una
operación continua, lo más conveniente es agregar el antioxi-
dante en forma de solución o dispersión en el diol y/o en el
glicol que entra en el proceso. Naturalmente, el antioxidan-
15 te puede ser introducido en fases posteriores del proceso e
incluso después de completada la preparación del copolieter-
éster. Habitualmente es conveniente agregar la cantidad total
de antioxidante deseada en el copolieteréster acabado duran-
te su preparación; sin embargo, pueden agregarse cantidades
20 adicionales de antioxidante al copolieteréster acabado por
mezcla en estado fundido. En la preparación de las mezclas de
esta invención, puede incorporarse convenientemente la tota-
lidad o cantidades adicionales de estabilizantes durante la
formación de las mezclas. Sin embargo, todavía se prefiere
25 proteger a los componentes (A) y (B) con los estabilizantes



AR. 1975

1 durante su preparación.

Los componentes resultantes (A) y (B) pueden ser mezclados mediante una cualquiera de diversas técnicas conocidas; de hecho, la técnica de mezclado no es crítica.

5 Sin embargo, es necesario que tenga lugar una mezcla esencialmente uniforme de los componentes para producir la mezcla homogénea más interesante. Para obtener los mejores resultados en la preparación de las mezclas de esta invención, los componentes deben ser íntima y uniformemente mezclados, ya que de otra manera se producirían zonas localizadas con diferencias de propiedades. Las composiciones pueden ser preparadas calentando los componentes a una temperatura suficiente para ablandarlos y agitando hasta que se forma una mezcla uniforme. La temperatura requerida para ablandar o fundir los componentes depende de los copolietésteres o del copolietéster y polietéster particulares utilizados. En general, estará comprendido aproximadamente entre 100 y 270°C y preferiblemente entre unos 120 y 250°C. No es necesario decir que, de acuerdo con la cantidad y la naturaleza de los segmentos de cadena corta presentes en el componente (A), se producirán grandes variaciones dentro del intervalo citado; no presenta ninguna dificultad para el experto en la técnica operar con la máxima eficacia dentro de este intervalo de temperatura. La temperatura de mezclado debe ser superior al punto de fusión del componente (A).



1 La presión utilizada durante el mezclado puede
variar entre amplios límites pero en la mayoría de los ca-
sos resulta satisfactoria la presión atmosférica. En ocasio-
nes, pueden ser inherentes unas presiones más altas o más
5 bajas debido a la naturaleza del equipo en el que se realiza
la mezcla.

 La mezcla del plastificante y el copolietéster
se realiza preferiblemente mediante mezclado por extrusión.
Los dispositivos adecuados para el mezclado comprenden las
10 extruidoras de un solo husillo, las extruidoras de husillo
gemelo, los mezcladores internos como el mezclador Banbury,
los mezcladores abiertos calientes de caucho (con calefac-
ción eléctrica o por aceite) o una mezcladora continua
Farrell. También puede utilizarse un equipo de moldeo por in-
15 yección para realizar la mezcla inmediatamente antes del mol-
deo, pero debe tenerse cuidado de permitir un tiempo y una
agitación suficientes para garantizar una mezcla uniforme
antes de moldear.

 Las mezclas deben contener por lo menos alrededor
20 del 5 % en peso del componente (B) no cristalino con objeto
de presentar cambios significativos en las propiedades físi-
cas en comparación con el componente (A) sin mezclar. En ge-
neral, las mezclas que contienen más del 50 % en peso de com-
ponente (B) carecen de interés debido a sus propiedades fí-
25 sicas relativamente malas. Las mezclas que contienen más del



MAR. 1975

1 50 % en peso de componente (B) pueden ser fácilmente prepara-
radas, sin embargo, y pueden tener uso en un cierto número
de aplicaciones tales como composiciones para encapsulación.

5 Las mezclas resultantes pueden ser utilizadas como
se ha indicado anteriormente en el revestimiento de teji-
dos, etc.

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

10 Los siguientes ejemplos ilustran mejor está in-
vención:

EJEMPLOS

Para determinar las propiedades de los polímeros
preparados en los ejemplos que siguen, se emplearon los si-
guientes métodos ASTM:

15	Módulo a 100 % de alargamiento [*] , M_{100}	D 412
	Módulo a 300 % de alargamiento [*] , M_{300}	D 412
	Resistencia a la tracción [*] , R_T	D 412
	Alargamiento a la ruptura [*] , A_R	D 412
	Compresión permanente a la ruptura [*] , C.P. _R	D 412
20	Dureza, Shore D	D 1484
	Resistencia al desgarramiento ^{**}	D 470
	Rigidez torsional Clash-Berg	D.1043

25 ^{*} Velocidad de la cabeza cruzada, 5,1 cm/minuto salvo indica-
ción en contrario.

^{**} Modificado por el uso de una muestra de 3,8 cm x 7,6 cm



6 MAR. 1975

1 con un corte de 3,8 cm sobre el eje mayor de la muestra.
Esta configuración evita la formación de cuello de botella en el punto de desgarramiento. Se utiliza una velocidad de la cabeza cruzada de 127 cm/minuto.

5 Las viscosidades inherentes de los polímeros en los siguientes ejemplos están medidas a 30°C a una concentración de 0,1 g/dl en m-cresol.

Los puntos de fusión de los polímeros se determinan mediante un calorímetro de barrido diferencial (CBD).

10 COMPONENTES (A) y (B)

Estos polímeros se preparan esencialmente por el siguiente procedimiento general. Los materiales requeridos para preparar el polímero deseado se introducen en un matraz de reacción de 400 ml, provisto de accesorios para destilación.
15 Un agitador de acero inoxidable con una paleta cortada de manera que se adapte al radio interno del matraz y con un tabique circular cuyo diámetro es 1,27 cm menor que el interior del matraz, se coloca con la paleta en el fondo del matraz y el tabique a unos 6,35 cm por encima del fondo del matraz. El
20 aire contenido en el matraz se sustituye por nitrógeno. El matraz se introduce en un baño de aceite a 160°C. Después de que la mezcla de reacción se ha licuado, se añaden 0,36 ml de solución de catalizador y se inicia la agitación. El metanol
25 destila de la mezcla de reacción a medida que la temperatura del baño de aceite se eleva lentamente hasta 250°C durante un



MAR. 1975

1 periodo de unos 30-40 minutos. Cuando la temperatura llega a
250°C, la presión se reduce gradualmente hasta 0,1 mm Hg o
menos, durante un periodo de unos 50 minutos. En la prepara-
ción de polímeros a base de ftalato de dimetilo o de anhídrido
5 ftálico, la masa de reacción se mantiene a 250°C durante una
hora antes de reducir la presión. La masa de polimerización
se agita a 250-258°C/0,03 mm Hg durante unos 100 minutos.
(Los polímeros a base de ftalatos pueden necesitar hasta 4 ho-
ras). El producto fundido viscoso resultante se rasca de las
10 paredes del matraz en atmósfera de nitrógeno (exento de agua
y oxígeno) y se deja enfriar.

La solución de catalizador requerida se prepara co-
mo sigue. Se seca tetrahidrato de diacetato magnésico durante
24 horas a 150°C, a vacío, con una corriente de nitrógeno.
15 Una mezcla de 11,2 g del diacetato magnésico seco y 200 ml de
metanol se calienta a reflujo durante 2 horas. Se enfría la
mezcla y se añaden con agitación 44,4 ml de titanato de tetra-
butilo y 150 ml de 1,4-butanodiol.

20 El Componente (A-1) se prepara a partir de los si-
guientes materiales:

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



MAR. 1975

1 El Componente (A-1) tiene una viscosidad inherente de 1,25, un punto de fusión por CBD de 202°C y una dureza Shore D de 63 aproximadamente.

5 El Componente (A-2) se prepara a partir de los siguientes materiales:

Politetrametilen-éter-glicol; peso molecular promedio en número alrededor de 975	19,25 g
1,4-Butanodiol	18,25 g
Tereftalato de dimetilo	30,0 g
4,4'-Bis(α, α-dimetilbencil)difenilamina	0,53 g

10 El Componente (A-2) tiene una viscosidad inherente de 1,43, un punto de fusión por CBD de 204°C y una dureza Shore D de 55 aproximadamente.

15 El Componente (A-3) se prepara a partir de los siguientes materiales:

Politetrametilen-éter-glicol; peso molecular promedio en número alrededor de 975	44,0 g
1,4-Butanodiol	36,5 g
Tereftalato de dimetilo	44,0 g
Isoftalato de dimetilo	12,35 g
4,4'-bis(α, α-dimetil)difenilamina	1,0 g

20 El Componente (A-3) tiene una viscosidad inherente de 1,61, un punto de fusión por CBD de 156°C y una dureza Shore D de 40 aproximadamente.

25 El Componente (B-1) se prepara a partir de los siguientes materiales:



MAR. 1975

1	Politetrametilen-éter-glicol; peso molecular promedio en número alrededor de 977	22,75 g
	1,4-Butanodiol	15,8 g
	Ftalato de dimetilo	27,2 g
5	4,4'-Bis(α , α -dimetilbencil)difenilamina	0,5 g

El Componente (B-1) tiene una viscosidad inherente de 0,56 y un punto de fusión por CBD inferior a 0°C. El análisis por saponificación indica un contenido de ftalato que corresponde al 45 % en peso de unidades de ftalato de butileno y 55 % en peso de unidades de ftalato de politetrametilen-éter-glicol.

El Componente (B-2) se prepara a partir de los siguientes materiales:

	Politetrametilen-éter-glicol; peso molecular promedio en número alrededor de 977	30,1 g
15	1,4-Butanodiol	12,15 g
	Adipato de dimetilo	21,0 g
	4,4'-Bis(α , α -dimetilbencil)difenilamina	0,5 g

El Componente (B-2) tiene una viscosidad inherente de 1,25 y un punto de fusión por CBD inferior a 0°C. El análisis indica que el polímero contiene 27 % en peso de unidades adipato de butileno y 73 % en peso de adipato de politetrametilen-éter-glicol.

El Componente (B-3) se prepara a partir de los siguientes materiales:

25



MAR. 1975

1	Politetrametilen-éter-glicol; peso molecular promedio en número alrededor de 977	45,5 g
	Tereftalato de dimetilo	9,0 g
	4,4'-Bis(α , α -dimetilbencil)difenilamina	0,5 g

5 El Componente (B-3) tiene una viscosidad inherente de 0,92 y un punto de fusión por CBD inferior a 0°C.

El Componente (B-4) se prepara a partir de los siguientes materiales:

	Politetrametilen-éter-glicol; peso molecular promedio en número alrededor de 977	22,75 g
10	Anhídrido ftálico	20,75 g
	1,4-Butanodiol	15,8 g
	4,4'-Bis(α , α -dimetilbencil)difenilamina	0,5 g

15 Para preparar este polímero se emplea esencialmente el mismo procedimiento general antes descrito; sin embargo, cuando la masa de reacción se calienta lentamente desde 160°C hasta 250°C, no hay metanol que destile. El Componente (B-4) tiene una viscosidad inherente de 1,85 y un punto de fusión por CBD inferior a 0°C. Por análisis, la composición de este polímero es 35 % en peso de unidades de ftalato de butileno y 65 % en peso de unidades de ftalato de politetrametilen-éter-glicol.

20 El Componente (B-5) se prepara a partir de los siguientes materiales:

25	Politetrametilen-éter-glicol; peso molecular promedio en número alrededor de 977	27,3 g
----	--	--------



MAR. 1975

1	1,4-Butanodiol	12,65 g
	Ftalato de dimetilo	23,55 g
	4,4'-Bis(α , α -dimetilbencil)difenilamina	0,5 g

5 El Componente (B-5) tiene una viscosidad inherente de 1,31 y un punto de fusión por CBD inferior a 0°C. Por análisis, la composición de este polímero es 26 % en peso de unidades de ftalato de butileno y 74 % en peso de unidades de ftalato de politetrametilen-éter-glicol.

10 El Componente (B-6) se prepara a partir de los siguientes materiales:

	Politetrametilen-éter-glicol; peso molecular promedio en número alrededor de 977	15,9 g
	1,4-Butanodiol	20,55 g
	Ftalato de dimetilo	32,65 g
15	4,4'-Bis(α , α -dimetilbencil)difenilamina	0,5 g

20 El Componente (B-6) tiene una viscosidad inherente de 0,77 y un punto de fusión por CBD inferior a 0°C. El análisis indica que la composición de este polímero es 59 % en peso de unidades de ftalato de butileno y 41 % en peso de unidades de ftalato de politetrametilen-éter-glicol.

EJEMPLO 1

En un calderín de reacción de 400 ml, conectado a un sistema de vacío, se introducen los siguientes materiales:

	Componente (A-1)	38,5 g
25	Componente (B-1)	16,5 g
	4,4'-Bis(α , α -dimetilbencil)difenilamina	0,3 g



1975

1 Un agitador de acero inoxidable con una paleta cor-
tada para adaptarse al radio interno del fondo del matraz se
coloca con la parte inferior de la paleta tocando a la super-
ficie superior de la mezcla de polímeros. Se evacúa el calde-
5 rín hasta menos de 1 Torr y después se introduce en un baño
de aceite calentado a una temperatura de $250 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Cuando
se ha fundido el contenido del calderín, se inicia la agita-
ción. Durante los 30 primeros minutos de agitación, el agita-
dor de paleta se desciende lentamente hasta que llega al fondo
10 del calderín. Se continúa agitando durante 15 minutos más a
unos 250°C . El producto fundido se rasca de las paredes del
matraz en atmósfera de nitrógeno (exento de agua y oxígeno)
y se deja enfriar. Las propiedades físicas se obtienen sobre
muestras de mezcla moldeadas por compresión a unos 245°C . Las
15 propiedades de la mezcla se encuentran en la Tabla I como
Mezcla Polimérica(1-A).

Se repite el proceso de mezcla utilizando una canti-
dad igual de Componente (B-2) en lugar del Componente (B-1).
Las propiedades de esta Mezcla Polimérica (1-B) se encuentran
20 en la Tabla I.

Se repite el proceso de mezcla utilizando Componen-
te (B-3) en lugar del Componente (B-1). Las propiedades de
esta mezcla se encuentran también en la Tabla I bajo el títu-
lo Mezcla Polimérica (1-C).

25 Con fines comparativos se incluyen en la Tabla I



1 las propiedades del Componente (A-1) sin mezclar.

TABLA I

	<u>Componente (A-1)</u>	<u>Mezcla polimérica (1-A)</u>	<u>Mezcla polimérica (1-B)</u>	<u>Mezcla polimérica (1-C)</u>	
5	M ₁₀₀ , kg/cm ²	183	111	110	104
	M ₃₀₀ , kg/cm ²	197	130	138	122
	R _T , kg/cm ²	453	233	247	214
	A _R (%)	590	565	570	575
	C.P.R (%)	420	310	355	350
	Dureza Shore D	64	45	48	49
10	T _{10.000} (°C) [*] Clash>25 Berg		1	-4	-4
	Resistencia al desgarramiento, 127 cm/min, kg/cm	113,3	82,1	53,6	68,7
15	P.f. CBD (°C)	202	200	200	200

^{*} La temperatura a la cual el módulo de torsión llega a 10.000 psi que es equivalente a 703 kg/cm².

20 Debe observarse que las mezclas poliméricas son mucho más blandas que el Componente (A-1) sin mezclar pero presentan prácticamente el mismo punto de fusión que el polímero sin mezclar. Además, las mezclas poseen buenas propiedades de resistencia al desgarramiento y de tensión-alargamiento junto con una rigidez mejorada a baja temperatura.

EJEMPLO 2

25 Se prepara una mezcla polimérica de forma similar



MAR 1979

1 a la del Ejemplo 1, empleando los siguientes materiales:

Componente (A-2)	38,5 g
Componente (B-4)	16,5 g
4,4'-Bis(α, α -dimetilbencil)difenilamina	0,3 g

5 Las propiedades físicas se obtienen sobre muestras de mezcla moldeadas por compresión a unos 232°C. Las propiedades se encuentran en la Tabla II bajo el título de Mezcla Polimérica (2-A).

10 El procedimiento de mezcla y moldeo se repite utilizando como agente de mezclado amorfo un peso igual de sebacato de poli(propilen-éter)glicol de peso molecular aproximadamente 8000 en lugar del Componente (B-4). Las propiedades de la mezcla se encuentran en la Tabla II bajo el título Mezcla Polimérica (2-B). La Mezcla Polimérica (2-B) no pertenece a esta invención.

15 El procedimiento de mezclado y moldeo se repite bajo atmósfera de nitrógeno en lugar de vacío, utilizando como agente de mezclado un peso igual de dibenzoato de dipropilenglicol en lugar del Componente (B-4). Las propiedades de la mezcla se encuentran en la Tabla II bajo el título Mezcla Polimérica (2-C). La Mezcla Polimérica (2-C) se encuentra fuera de esta invención.

20 Las propiedades del Componente (A-2) sin mezclar también se incluyen en la Tabla II con fines comparativos.

25



1

TABLA II

	Componente (A-2)	Mezcla Polimérica (2-A)	Mezcla Polimérica (2-B)	Mezcla Polimérica (2-C)
M_{100} , kg/cm ²	148	98	82	104
M_{300} , kg/cm ²	190	121	97	123
R_T , kg/cm ²	450	278	134	127
A_R (%)	680	625	570	360
C.P.R (%)	420	305	305	175
Dureza Shore D	53	46	39	41
$T_{10.000}$ (°C) [†]				
Clash-Berg	6	-35	-37	-46
Resistencia al desgarramiento, 127 cm/min, kg/cm	60,7	44,6	26,8	21,4
P.f. CBD (°C)	204	201	201	188

10

15

[†] Temperatura a la cual el módulo de torsión llega a 10.000 psi que es equivalente a 703 kg/cm².

20

25

La Mezcla Polimérica (2-A) es considerablemente más blanda que el Componente (A-2) pero tiene prácticamente el mismo punto de fusión. La Mezcla Polimérica (2-B), que utiliza un plastificante polimérico convencional, también tiene aproximadamente el mismo punto de fusión que el Componente (A-2) sin mezclar; sin embargo, sus propiedades de resistencia al desgarramiento y de tensión-alargamiento son bastante inferiores a las de la Mezcla Polimérica (2-A) de esta invención. Cuando se emplea un plastificante convencional de bajo peso



MAR. 1979

1 molecular (Mezcla Polimérica 2-C), el punto de fusión de la
mezcla desciende significativamente y todas las propiedades
físicas son en general peores.

EJEMPLO 3

5 Se prepara una mezcla polimérica de forma similar a
la del Ejemplo 1, empleando los siguientes materiales:

Componente (A-3)	38,5 g
Componente (B-5)	16,5 g
4,4'-Bis(α , α -dimetilbencil)difenilamina	0,3 g

10 Las propiedades físicas se obtienen sobre muestras
de mezclas moldeadas por compresión a unos 216°C. Las propie-
dades se encuentran en la Tabla III bajo el título Mezcla Po-
limérica (3-A).

15 Se repiten los procedimientos de mezclado y moldeo
utilizando los siguientes agentes de mezclado amorfos en lu-
gar del Componente (B-5).

(a) Componente (B-6) para dar la Mezcla Polimérica (3-B)

20 (b) Sebacato de poli(propilen-éter)glicol de peso molecular
8000 aproximadamente, para dar la Mezcla Polimérica (3-C),
que está fuera de esta invención. Las propiedades de las
mezclas y del Componente (A-3) sin mezclar se encuentran
en la Tabla III.

25



TABLA III

	<u>Componente (A-3) I</u>	<u>Mezcla Polimérica (3-A)</u>	<u>Mezcla Polimérica (3-B)</u>	<u>Mezcla Polimérica (3-C)</u>
M ₁₀₀ , kg/cm ²	71	46	34	40
M ₃₀₀ , kg/cm ²	95	58	43	49
R _T , kg/cm ²	429	299	225	122
A _R (%)	805	825	925	1070
C.P. R (%)	245	235	255	320
Dureza Shore A	90	86	86	78
T ₁₀₀₀₀ (°C)*				
Clash-Berg	-43	-52	-43	-52
Resistencia al desgarramiento, 127 cm/min, kg/cm	65,1	39,3	38,4	26,8
p.f. CBD (°C)	156	146	152	147

* Temperatura a la cual el módulo de torsión llega a 10.000 psi que es equivalente a 703 kg/cm².

Debe observarse de nuevo que el plastificante polimérico convencional no perteneciente a esta invención forma mezclas (3-C) con unas resistencias al desgarramiento y a la tracción menores que las de las mezclas poliméricas de la invención (3-A y 3-B).



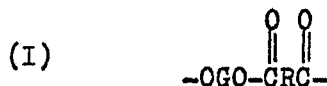
1

REIVINDICACIONES

5

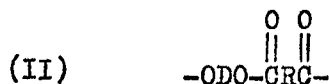
1. Un procedimiento de preparación de una mezcla polimérica esencialmente uniforme, constituida por (A) 50-95 % en peso de un copolietéster con un punto de fusión de 120°C como mínimo y constituido esencialmente por una multiplicidad de unidades éster de cadena larga y unidades éster de cadena corta, periódicas, unidas cabeza a cola a través de ligandos éster, estando representadas dichas unidades éster de cadena larga por la fórmula

10



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

15



20

donde G es el radical divalente que queda después de separar los grupos hidroxilo terminales de un poli(óxido de tetrametileno)glicol con un peso molecular de 400 a 6000 aproximadamente; R es el radical divalente que queda después de separar los grupos carboxilo de un ácido dicarboxílico o de un derivado del mismo con un peso molecular inferior a 300 aproximadamente 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

25

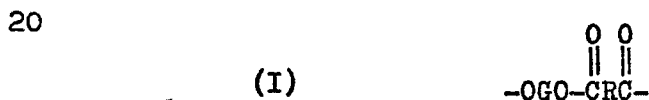
Rey



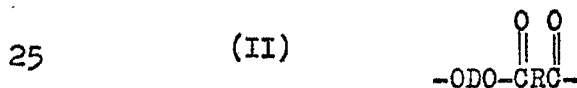
1 que dichas unidades éster de cadena corta constituyan alrede-
 dor del 15-95 % en peso de dicho copolietéster y (B) 50-5 %
 en peso de un ablandante polimérico seleccionado entre el gru-
 po formado por (1) un polietéster constituido por unidades
 5 representadas por la fórmula



donde G es el radical divalente que queda después de separar
 los grupos hidroxilo terminales de un poli(óxido de tetrame-
 10 tileno)glicol con un peso molecular de 400 a 6000 aproximada-
 mente; R es el radical divalente que queda después de separar
 los grupos carboxilo de un ácido dicarboxílico con un peso
 molecular inferior a 300 aproximadamente y (2) un copolietér-
 éster constituido esencialmente por una multiplicidad de
 15 unidades éster de cadena larga y unidades éster de cadena cor-
 ta, periódicas, unidas cabeza a cola con ligandos éster, estan-
 do presentes dichas unidades éster de cadena larga en una pro-
 porción del 15 % en peso como mínimo y estando representadas
 por la fórmula



y estando representadas dichas unidades éster de cadena cor-
 ta por la fórmula





1 donde G es el radical divalente que queda después de separar
los grupos hidroxilo terminales de un poli(óxido de tetrame-
tileno)glicol con un peso molecular de 400 a 6000 aproximada-
mente; R es el radical divalente que queda después de separar
5 los grupos carboxilo de un ácido dicarboxílico con un peso mo-
lecular inferior a 300 aproximadamente y D es el radical diva-
lente que queda después de separar los grupos hidroxilo de un
diol con un peso molecular inferior a 250 aproximadamente,
con la condición de que dicho componente (B) debe tener una
10 viscosidad inherente superior a 0,3 aproximadamente, medida
en m-cresol a 30°C y debe ser no cristalino por encima de 0°C;
cuyo procedimiento consiste en mezclar íntimamente los polí-
meros A y B y recuperar una mezcla con un punto de fusión de
100°C como mínimo.

15 2. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA MEZCLA POLIMERICA.

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

Madrid, 6 Marzo de 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.D.
ML

25