

11 JUL. 1975

P.- 60.523

Ha Patente  
02-74 10

C08G/0095

439308

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

establecida en 521 Troisdorf, Bez, Köln, República Federal Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIESTERES LINEALES PARCIALMENTE CRISTALINOS"

Es conocido utilizar como adhesivos en estado fundido, copoliésteres de ácido tereftálico y de ácido isoftálico, en la proporción molar de 70 : 30 a 90 : 10, y glicoles de cadena recta, cuyos grupos hidroxilo se encuentran en átomos de carbono terminales, conteniendo la cadena carbonada del glicol de 2 a 10 átomos (memoria de patente alemana 1 103 489). La diferencia de temperaturas entre el punto de fusión y la temperatura de transición vítrea de los copoliésteres es por lo menos de 100°C. Los puntos de fusión se encuentran en 170 - 200°C.

La utilización de poliésteres con un punto de fusión de 160 - 220°C, que estén constituidos por ácido tereftálico, eventualmente junto con ácido isoftálico, y uno o varios glicoles con 2 - 10 átomos de carbono, y que contienen 0,01-0,03 % en peso de un polvo inorgánico con un tamaño de granos menor de 5 micras, para la unión por encolado de artículos según el procedimiento de encolado en estado fundido, es conocida por la DT-AS 1912117. Como glicoles son propuestos etilénglicol, propilénglicol, butilénglicol, pentanodiol o hexanodiol. Como mezclas de glicoles se utilizan las que contienen etilénglicol, por ejemplo etilénglicol/1,6-hexanodiol o etilénglicol/1,4-butanodiol.

Tales copoliésteres tienen el inconveniente de

que poseen puntos de fusión relativamente elevados. Por consiguiente son sólo limitadamente utilizables como agentes de revestimiento a aplicar a partir de la masa fundida o como adhesivos en estado fundido, para materiales sensibles al calor.

Los copoliésteres tienen por lo general puntos de fusión inferiores a los de los homopoliésteres. Por ejemplo, el punto de fusión de un poliéster de ácido tereftálico y etilenglicol es de aproximadamente 260°C. Un poliéster que consta de 90 % en moles de ácido tereftálico y 10 % en moles de ácido isoftálico, y en el que se había empleado etilenglicol como componente de diol, tiene un punto de fusión de 236°C. En el caso de una proporción molar de ácido tereftálico/ácido isoftálico de 80/20 se obtiene un copoliéster con un punto de fusión de 210°C. En el caso de una proporción de ácido tereftálico/ácido isoftálico de 70/30 el punto de fusión ya disminuye a 185°C.

Condiciones similares se establecen en el caso de reemplazarse el etilenglicol por butanodiol-1,4. Sin embargo, un poli(tereftalato de butilenglicol) comparable al poli(tereftalato de etilenglicol) tiene ya un punto de fusión de 225°C.

Como muestran las tablas 1 y 2, simultáneamente con la disminución del punto de fusión o con el aumento

de la proporción de coácido (ácido utilizado conjuntamente), disminuye también considerablemente el grado de cristalización. Copoliésteres a base de ácido tereftálico/ácido isoftálico -en el caso de la utilización de etilenglicol o de butanodiol-1,4 como componente de diol -, con puntos de fusión iguales o inferiores a 130°C, son ya tan débilmente cristalinos, o incluso tan completamente amorfos, que ya no entran prácticamente en consideración como adhesivos en estado fundido o como agentes de revestimiento. En muchos casos, los substratos recubiertos con tales copoliésteres pierden su pegajosidad superficial sólo al cabo de varios días o no la pierden.

En la DT-OS 1 920 432 se propone un adhesivo en estado fundido a base de poliésteres, estable frente a los agentes de limpieza en seco, que es preparado a partir de (1) ácido tereftálico y etilenglicol, (2) ácido adípico y 1,4-butanodiol. La proporción molar de ácido tereftálico a ácido adípico debe estar entre predominantemente ácido tereftálico y predominantemente ácido adípico, y la proporción molar de etilenglicol a 1,4-butanodiol, debe estar entre predominantemente etilenglicol y predominantemente 1,4-butanodiol. Tales poliésteres son utilizados para la unión por encolado de géneros textiles. El copoliéster preparado según el ejemplo 1, tiene un punto de reblandecimiento de 135°C.

Sin embargo, este punto de reblandecimiento es aún demasiado alto para muchos materiales sensibles al calor, que deben ser estratificados o dotados de un recubrimiento fundido o sinterizado, por ejemplo, cuero artificial, cuero natural, etc. Si se varían las proporciones molares de los componentes individuales de este copoliéster, se puede llegar ciertamente a un copoliéster con un punto de reblandecimiento de 110°C y un punto de transición vítrea de 6°C. (Acido tereftálico/ácido adípico en proporción molar 60/40, etilénglicol/butanodiol-1,4 en proporción molar 60/40).

Sin embargo, el grado de cristalización de este copoliéster es ya tan pequeño (decremento de amortiguamiento mayor que 1,3), que no es adecuado como adhesivo en estado fundido. Constituyen obstáculo tanto la pegajosidad superficial de los substratos recubiertos como también la pegajosidad del copoliéster como tal, que es ya considerable a temperatura ambiente. Para la preparación de agentes de revestimiento en forma de polvo o de adhesivos en forma de polvo, como son requeridos por ejemplo por el sector textil, los copoliésteres de este tipo no son adecuados. Otro defecto de los copoliésteres a base de ácido tereftálico-ácido adípico-etilénglicol-butanodiol-1,4, con puntos de fusión inferiores o iguales a 130°C, es su baja viscosidad en estado fundido.

Una viscosidad en estado fundido demasiado baja influye de modo desfavorable en especial cuando un cuerpo compuesto, en cuya producción se habían utilizado como adhesivos en estado fundido los copoliésteres conocidos, tiene que ser calentado brevemente por encima del punto de fusión del adhesivo en estado fundido en el curso de la transformación posterior. Este es el caso, por ejemplo, en la fabricación de calzado. En la fabricación de calzado se utiliza como puntera de refuerzo un material sintético, conformable, termoplástico. Este material se recubre, de preferencia en forma de bandas largas, con un adhesivo en estado fundido; después de la solidificación del adhesivo en estado fundido se troquelan los cortes de puntera de refuerzo, y se unen con el material de pala de zapato con acción simultánea de presión y de calor. En una etapa de trabajo posterior, el forro interior de zapato, recubierto de adhesivo, se une por encolado con este cuerpo compuesto, asimismo bajo la acción de la presión y del calor, de forma que las punteras de refuerzo están dispuestas entre el forro interior y el material de pala de zapato. El conformado de la pala del zapato se realiza de preferencia simultáneamente con la aplicación del material de forro interior de zapato. Durante la aplicación del material de forro interior de zapato, la puntera de refuerzo o el corte no deben desplazarse ni desprenderse del

material de pala de zapato. Tampoco en el proceso de pinzado posterior, en el que el material de pala es unido por encolado con la suela, con utilización de adhesivos en estado fundido y acción simultánea de presión y de calor, no debe tener lugar ningún desplazamiento ni desprendimiento del forro interior del material de pala.

Una viscosidad en estado fundido demasiado baja influye también desfavorablemente en el caso de la estratificación de géneros textiles. En este caso la misión consiste en unir un tejido superior con, por ejemplo, una entretela de modo que el cuerpo compuesto conserve el carácter textil. En la estratificación de géneros textiles pasan a utilizarse de preferencia adhesivos en estado fundido, en forma de polvo. Los polvos son aplicados por sinterización por medio de dispositivos especiales de aplicación sobre las entretelas, la mayoría de las veces tejidos de telar, y a continuación son unidos por encolado con los géneros superior bajo la acción del calor y de la presión. Como adhesivos son precisos los que son estables frente a los agentes de limpieza en seco.

La presente invención se estableció la misión de proporcionar copoliésteres termoplásticos, activables por calor, que a pesar de sus puntos de fusión bajos, cristalizaran todavía, pero que simultáneamente no tuvieran las propiedades desventajosas de los adhesivos exentos de

disolvente, conocidos hasta ahora, a base de copoliésteres que contenían radicales de ácido tereftálico. En especial, la misión consistía en proporcionar copoliésteres que estuvieran ajustados en cuanto a sus puntos de fusión, 5 grados de cristalización, viscosidades en estado fundido y estabilidad frente a los agentes de limpieza en seco, de forma que, utilizados como agente de revestimiento en polvo o como adhesivo exento de disolvente, satisfagan las exigencias de la industria textil o de la industria del 10 calzado.

La misión es resuelta por la presente invención.

Objeto de la invención son copoliésteres parcialmente cristalinos, saturados, lineales, que están constituidos por radicales de ácido tereftálico, estando reemplazado eventualmente de 1 a 60 % en moles de los radicales de ácido tereftálico por radicales de ácido isoftálico y/o por radicales de uno o varios ácidos dicarboxílicos, alifáticos, saturados, y por radicales de mezclas de glicoles, los cuales copoliésteres están caracterizados porque, como mezcla de glicoles, contienen incorporados en la 15 condensación butanodiol-1,4 y hexanodiol-1,6 en la proporción molar de 90/10 a 10/90.

Los copoliésteres según la invención contienen 25 de preferencia, como componente de diol, sólo mezclas de

butanodiol-1,4/hexanodiol-1,6.

5 Eventualmente, pueden contener incorporados en la condensación, además de butanodiol-1,4 y de hexanodiol-1,6, hasta 20 % en moles, referido al componente de diol total, de uno o varios otros dioles alifáticos saturados con 2-12 átomos de carbono. Eventualmente, los dioles pueden estar también ramificados. Los grupos hidroxilo están dispuestos en los átomos de carbono terminales. Se mencionarán, por ejemplo, etilénglicol, propanodiol-1,3,  
10 pentanodiol-1,5, neopentilglicol, y similares.

Como ácidos dicarboxílicos, alifáticos, saturados, con grupos carboxilo terminales, adecuados, entran en consideración los que tienen de 4 a unos 34 átomos de carbono entre ambos grupos carboxilo. De preferencia se  
15 utilizan, como ácidos dicarboxílicos alifáticos, los ácidos adípico, azelaico o sebácico, o sus mezclas.

En lugar de los ácidos dicarboxílicos alifáticos o de los ácidos dicarboxílicos aromáticos mencionados, en la preparación los derivados que formen poliésteres, se  
20 pueden utilizar también por ejemplo los ésteres monoalcohólicos o dialcohólicos, en especial los ésteres dimetílicos.

Como adhesivos exentos de disolvente (adhesivos en estado fundido) o como agentes de revestimiento  
25 exentos de disolvente, por ejemplo agentes de revestimiento

en polvo, para materiales sensibles al calor, son utilizados preferentemente según la invención copoliésteres con las siguientes características:

5 Tienen temperaturas de transición vítrea de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $+30^{\circ}\text{C}$ , puntos de fusión de  $40^{\circ}\text{C}$  a  $130^{\circ}\text{C}$ , siendo igual o menor de  $100^{\circ}\text{C}$ , la diferencia entre las temperaturas de transición  
10 vítrea y las temperaturas de fusión correspondientes en cada caso, y tienen decrementos logarítmicos de amortiguamiento máximos entre 0,6 y 1,3, así como una viscosidad reducida, medida en soluciones al 1 por ciento en peso en una mezcla de 60 partes en peso de fenol y 40 partes en peso de 1,1,2,2-tetracloroetano a  $25^{\circ}\text{C}$ , de 0,5-1,5, de preferencia de 0,7 - 1,2.

15 Las viscosidades en estado fundido de los copoliésteres según la invención, estando incluidos también los que tienen puntos de fusión superiores a  $130^{\circ}\text{C}$ , medidas con el viscosímetro de rotación Rheomat 15 de la firma Contraves con el aparato adicional "Viskotemp" están a  $200^{\circ}\text{C}$  aproximadamente entre 100 y 20.000 poises. Son preferidos los copoliésteres según la invención con viscosidades  
20 en estado fundido de 300 a 10 000 poises.

25 Sorprendentemente, los copoliésteres según la invención se comportan, en lo que se refiere a su comportamiento de cristalización, de un modo diferente que los copoliésteres termoplásticos a base de ácido tereftálico, co-

nocidos hasta ahora. Hasta ahora se tenía la opinión de que la diferencia entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión tenía que ser por lo menos de 100°C, puesto que en otro caso los copoliésteres eran amorfos o su cristalinidad era tan pequeña que tenían decrementos de amortiguamiento superiores a 1,3. Los copoliésteres amorfos son descartados como adhesivos en estado fundido, a los que se exige estabilidad frente a los agentes de limpieza en seco y una elevada velocidad de curado o fraguado. Asimismo son indeseables los copoliésteres que tienen grados de cristalización demasiado pequeños, puesto que solidifican demasiado lentamente, y por consiguiente no pierden su pegajosidad superficial durante muchos días, o en muchos casos ni siquiera durante semanas.

Se ha puesto de manifiesto que los copoliésteres según la invención, con decrementos de amortiguamiento en el intervalo de 0,6 - 1,3 son especialmente idóneos como adhesivos en estado fundido.

Como muestra la tabla 3, los copoliésteres preferentemente utilizados según la invención tienen los grados de cristalización deseados, aunque la diferencia entre la temperatura de transición vítrea y el punto de fusión es de 100°C o inferior a 100°C. Sorprendentemente, cristalizan incluso copoliésteres que han sido preparados a par-

tir de ácido tereftálico/ácido isoftálico en la proporción molar 50/50 y butanodiol-1,4/hexanodiol-1,6 50/50, aunque la diferencia entre su temperatura de fusión de 51°C y su temperatura de transición vítrea de 13°C, es sólo de 38°C.

Los copoliésteres según la invención tienen muchas ventajas frente a los copoliésteres saturados, lineales, termoplásticos, a base de ácido tereftálico, conocidos hasta ahora. Así, por ejemplo, es posible preparar copoliésteres con un punto de fusión igual o casi igual, pero con velocidades de solidificación diferentes. En especial los copoliésteres según la invención con puntos de fusión de 40 a 130°C representan un enriquecimiento de la técnica. Son utilizados como agentes de revestimiento exentos de disolvente o como adhesivos en estado fundido, para el recubrimiento o la unión por encolado de materiales sensibles al calor, tales como por ejemplo a base de cuero/cuero, cuero/material sintético, cuero/madera, material sintético/material sintético, y similares.

Se prestan especialmente bien para la preparación de cuerpos compuestos para vestidos. También son utilizables con ventaja en la fabricación de calzado, como adhesivos especiales, por ejemplo para la producción de palas de calzado forradas, eventualmente provistas de punteras. Para el sector textil es de especial ventaja el hecho de

que son estables frente a los agentes de limpieza en seco y que pueden ser aplicados en forma de polvo sobre un material sensible al calor, por ejemplo sobre un tejido de telar. Al calentar a la temperatura de activación, las partículas son sinterizadas junto al tejido de telar y se adhieren a él. Tal recubrimiento puntiforme tiene la ventaja de que en la unión por encolado posterior del tejido recubierto con otro material textil, por ejemplo por medio de una prensa de planchado, se conservan el carácter textil y la necesaria actividad de transpiración.

Los copoliésteres según la invención con puntos de fusión de 100 a 130°C son especialmente adecuados para la producción de cuerpos compuestos para géneros textiles, a los que se exige una estabilidad frente a los agentes de limpieza en seco especialmente buena. Además, estos copoliésteres especiales son particularmente idóneos para la preparación de polvos estables en almacenamiento. Tienen además la ventaja de que los polvos no se aglomeran prematuramente en los correspondientes equipos de transformación, por ejemplo en las tolvas de alimentación, sino que conservan su buena capacidad para fluir.

Sin embargo, los copoliésteres según la invención pueden ser también aplicados en estado fundido sobre los correspondientes substratos, en el caso de que así se desee.

Simultáneamente con la aplicación o en una etapa de trabajo posterior, los recubrimientos pueden ser estructurados, o perfilados por ejemplo por medio de rodillos de gofrado adecuados, por ejemplo para la consecución de efectos decorativos. La cantidad de copoliéster a aplicar se ajusta esencialmente al sector de empleo tomado en consideración o a los substratos utilizados en cada caso.

Los copoliésteres según la invención poseen además la ventaja de que, por una parte pueden ser transformados de modo termoplástico a temperaturas relativamente bajas, y por otra parte tienen también una buena estabilidad dimensional en el caso de sollicitaciones de temperatura superiores a sus puntos de fusión, que actúan durante un breve plazo. Esta ventajosa propiedad influye de un modo favorable sobre todo en aquellos casos en los que un estratificado que consta por ejemplo de dos ó más capas y en cuya producción se había utilizado como adhesivo un copoliéster según la invención, con un punto de fusión en el intervalo desde 40 hasta 130°C, ha de ser unido por encolado mediante la acción de la presión y del calor con otro material o con otro estratificado, con utilización de un adhesivo con un punto de fusión superior a 130°C, por ejemplo con un punto de fusión de 190°C. Estos problemas aparecen por ejemplo en la fabricación de calzado durante el pro-

ceso de pinzado en la puntera. Los copoliésteres según la invención tienen, también por encima de sus puntos de fusión, una elevada viscosidad en estado fundido y una elevada fuerza de adherencia, por lo que las capas individuales del estratificado no se desplazan unas respecto a otras ni siquiera se desprenden durante el proceso de encolado ni después de la supresión de la presión.

Materiales recubiertos con los copoliésteres según la invención, como por ejemplo placas, estructuras conformadas, bandas y similares, a causa de su superficie exenta de pegajosidad, pueden ser apilados o almacenados a temperatura ambiente normal sin utilización de capas intermedias de papel de separación.

Los copoliésteres según la invención, con puntos de fusión superiores a 130°C, pueden ser utilizados como adhesivos en estado fundido o como agentes de revestimiento exentos de disolventes para substratos menos sensibles al calor, por ejemplo para unir por encolado de metales y similares.

La preparación de los copoliésteres parcialmente cristalinos, según la invención, puede realizarse de modo conocido de por sí, por ejemplo, análogamente a la preparación de poli(tereftalato de etilén-glicol).

En un autoclave provisto de agitador pueden ser transesterificados por ejemplo, tereftalato de dime-

tilo e isoftalato de dimetilo, por ejemplo en la proporción molar 90/10, con butanodiol-1,4/hexanodiol-1,6 (por ejemplo en la proporción molar 35/65) en presencia de un catalizador de transesterificación, por ejemplo de titanato de tetra-n-butilo y eventualmente de acetato de zinc dihidratado. Los componentes ácidos, así como los componentes de diol, pueden ser utilizados en cantidades equimolares; de preferencia, el componente diol se utiliza en cantidades en exceso.

A una temperatura interior de aproximadamente 150 - 220°C se separa el metanol por destilación a presión normal. Después del lavado de fosfito de trifenilo con algo de diol (con objeto de inhibir al catalizador de transesterificación) se hace el vacío y se eleva la temperatura interior a 270°C. Al cabo de aproximadamente una hora, la presión se reduce a menos de un torr, y después de otras 3-4 horas de agitación, se interrumpe el vacío por introducción de nitrógeno, se descarga el contenido del autoclave a través de la válvula del fondo, y se granula.

Los adhesivos en estado fundido o agentes de revestimiento a base de los copoliésteres según la invención contienen eventualmente aditivos habituales, como por ejemplo adecuados agentes de igualación, pigmentos o aditivos inorgánicos finamente pulverizados con tamaños de

granos inferiores a 5 micras, así como eventualmente agentes antiestáticos, agentes ignífugos y similares. Por ejemplo después de mezclado previo, en un mezclador rápido, las mezclas pueden ser homogeneizadas por medio de un extrusor o una amasadora conjunta, por ejemplo a 180°C.

La pulverización de los copoliésteres según la invención, que eventualmente contienen aditivos habituales, se lleva a cabo por ejemplo en molinos de platos de rebotamiento, en molinos de espigas o en molinos de chorro de aire, con enfriamiento intenso del producto a moler. Para el recubrimiento con polvos son adecuados en especial los polvos cuyos tamaños de granos están aproximadamente en el intervalo entre 50 y 500 micras.

Como punto de fusión de los copoliésteres según la invención se indica el máximo de fusión de la termocalorimetría diferencial (DSC - 1, de la firma Perkin-Elmer, velocidad de calentamiento 16°C/minuto). Como medida del grado de cristalización se indica el decremento de amortiguamiento logarítmico máximo  $\lambda$  a la temperatura de transición vítrea  $T_g$  del análisis por oscilaciones a torsión. Cuanto más baja es  $\lambda$ , mayor es el grado de cristalización. Como medida del peso molecular se indica la viscosidad reducida, medida en una solución al 1 % en peso en una mezcla de 60 partes en peso de fenol y 40 partes en peso de 1,1,2,2-tetracloroetano a 25°C, y calculada por la

fórmula siguiente:

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\frac{t_L}{t_{LM}} - 1}{c} \quad (\text{dl/g})$$

en la que  $t_L$  significa el tiempo de salida de la solución,  $t_{LM}$  el tiempo de salida del disolvente y  $c$  la concentración en g/100 ml.

#### Ejemplo 1

Un copoliéster, en cuya preparación se habían utilizado ácido tereftálico y ácido isoftálico en la proporción molar 50/50, y butanodiol-1,4 y hexanodiol-1,6 en la proporción molar 50/50, con una viscosidad reducida de 0,72, una temperatura de transición vítrea de 132°C y un máximo de fusión de 56°C, se calienta a 180°C y por medio de un equipo de aplicación por rodillos, se aplica sobre el lado trasero de un material sintético que contiene PCV [poli (cloruro de vinilo)], para forro interior del zapato, que es obtenible en el comercio con la designación "Tropor". Después de almacenamiento durante un día, la superficie del poliéster está totalmente exenta de pegajosidad, por lo que no es necesaria ninguna capa intermedia de papel.

de separación. El forro interior de calzado así recubier-  
to puede ser unido por encolado con el material de pala  
del zapato por medio de un dispositivo de apriete calien-  
te, sin que se produzca ningún daño en la superficie de  
5 PCV sensible al calor, puesto que sólo es necesaria una  
temperatura de 80°C durante un período de tiempo de 10 se-  
gundos.

El forro interior de zapato encolado de este modo soporta  
los llamados procesos de pinzado, que siguen a continua-  
10 ción durante la fabricación de calzado, en los que sobre  
el material de pala se aplican adhesivos con temperaturas  
en la mesa entre 180 y 220°C, sin que tengan lugar despla-  
zamientos ni desprendimientos del forro interior.

15 Ejemplo 2 (ejemplo de comparación)

Un copoliéster, en cuya preparación se habían utilizado áci-  
do tereftálico y ácido isoftálico en la proporción molar  
25/75, y butanodiol-1,4-como componente de diol, con una  
20 viscosidad reducida de 0,81 y una temperatura de transi-  
ción vítrea de 30°C, ya no es capaz de cristalizar. A tem-  
peratura ambiente el material tiene fluidez en frío y una  
superficie pegajosa. El material no es adecuado para el re-  
cubrimiento de forros interiores de zapato.

25 Ejemplo 3 (ejemplo de comparación)

Un copoliéster, en cuya preparación se habían utilizado ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido azelaico en la proporción molar 25/50/25, y butanodiol-1,4 como componente de diol, con una viscosidad reducida de 0,91, una temperatura de transición vítrea de  $-5^{\circ}\text{C}$  y un punto de fusión de  $60^{\circ}\text{C}$ , tiene todavía una débil cristalinidad ( $> 1,3$ ).

En el caso del recubrimiento de material de forro interior de zapato, el recubrimiento pierde su pegajosidad superficial después de un almacenamiento durante 3 días. Es posible unir por encolado el forro interior de zapato con el material de pala con utilización simultánea de presión y calor ( $80^{\circ}\text{C}/10$  segundos). Sin embargo, en el proceso subsiguiente de pinzado, el adhesivo se reblandece tan intensamente que el forro interior se desprende de nuevo de la pala (viscosidad en estado fundido demasiado baja).

#### Ejemplo 4

Un copoliéster fundido, en cuya preparación se habían utilizado ácido tereftálico y ácido isoftálico en la proporción molar 70/30, y butanodiol-1,4 y hexanodiol-1,6 en la proporción molar 50/50, con una viscosidad reducida de 0,76, una temperatura de transición vítrea de  $19^{\circ}\text{C}$  y un punto de fusión de  $83^{\circ}\text{C}$ , así como un decremento logarítmico

de amortiguamiento de 1,15, se aplica sobre un material sintético, conformable de modo termoplástico (por ejemplo, un papel endurecido, que había sido preparado con utilización de un copolímero de estireno-butadieno), como el  
5 que se utiliza para punteras de refuerzo en la fabricación de calzado (temperatura en la masa 180°C).

En un intervalo de aproximadamente 5 minutos, el recubrimiento está completamente libre de pegajosidad. Las punteras de refuerzo o los cortes pueden ser apilados sin necesidad de capas intermedias de papel de separación. Los  
10 cortes de punteras de refuerzo troquelados pueden ser unidos con un material de pala de zapato con apriete, por ejemplo a 130°C/5 segundos. En el proceso subsiguiente de unión por encolado del forro interior y de pinzado no aparece ningún desplazamiento ni desprendimiento de las punteras.  
15

#### Ejemplo 5 (ejemplo de comparación)

20 Un copoliéster, en cuya preparación se habían utilizado ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido azelaico en la proporción molar 40/40/20, y como componente de diol butanodiol-1,4, con una viscosidad reducida de 0,70, una temperatura de transición vítrea de + 5°C, un intervalo de fusión de 49 a 127°C, con máximos a 62°C y 92°C, se aplica  
25

en estado fundido sobre el material sintético de refuerzo tal como se indica en el ejemplo 4.

Al cabo de aproximadamente 0,5 horas, el recubrimiento pierde su pegajosidad superficial. Es posible unir por encolado en las mismas condiciones a las indicadas en el ejemplo 4.

No es posible una incorporación por encolado posterior de materiales de forro interior, con dispositivos de apriete cuya temperatura sobrepase de 70°C, puesto que las punteras de refuerzo se desprenden o se desplazan.

#### Ejemplo 6

Un copoliéster según la invención, en cuya preparación se habían utilizado ácido tereftálico y ácido isoftálico en la proporción molar 85/15, y butanodiol-1,4 y hexanodiol-1,6 en la proporción molar 50/50, con una viscosidad reducida de 0,95, una temperatura de transición vítrea, Tg, de 29°C, un punto de fusión de 110°C y un decremento logarítmico máximo de amortiguamiento de 0,79, se muele mediante instalaciones de molienda adecuadas, para obtener un polvo con una finura de grano de 60 a 200 µm. El polvo es aplicado por medio de un rodillo de grabado sobre bandas de tejido de telar y allí es sinterizado para formar una gota de adhesivo en estado fundido.

El tejido tratado de este modo puede ser unido con otros tejidos en prensas de planchado, en tiempos de aproximadamente 10 - 15 segundos y a temperaturas entre 140°C y 160°C, sin que se pierda el caracter textil del cuerpo compuesto. El cuerpo compuesto resiste al agente de limpieza percloroetileno, utilizado en la limpieza química, y lavados mecánicos a 60°C.

#### Ejemplo 7

10

Un copoliéster según la invención, en cuya preparación se habían utilizado ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido adípico en la proporción molar 80/10/10, y butanodiol-1,4 y hexanodiol-1,6 en la proporción molar 60/40, con una viscosidad reducida de 1,03, una temperatura de transición vítrea de 17°C, un punto de fusión de 120°C y un decremento logarítmico de amortiguamiento máximo de 1,05, es molido a una finura de granos de 60-220  $\mu\text{m}$  y es aplicado sobre un tejido de telar tal como se ha descrito en el ejemplo 6, y es unido por encolado con un segundo tejido de telar por medio de una prensa de planchado.

15

20

El cuerpo compuesto tiene una buena fuerza de adherencia y resiste limpiezas químicas y lavados mecánicos hasta 60°C.

25 Ejemplo 8 (ejemplo de comparación)

Un copoliéster, en cuya preparación se habían utilizado ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido sebácico en la proporción molar 43/27/30, y butanodiol-1,4 como componente diol, con una viscosidad reducida de 0,95, una temperatura de transición vítrea Tg de -8°C, un punto de fusión de 115°C y un decremento logarítmico de amortiguamiento máximo de  $> 1,3$ , es molido, enfriando con nitrógeno líquido, para formar un polvo con una finura de granos de 60-200  $\mu\text{m}$ . La molienda se desarrolla muy difícilmente y el rendimiento de la fracción deseada (100  $\mu\text{m}$ ) es muy pequeño. Se produce un cuerpo compuesto de tejidos de telar, tal como se ha descrito en los ejemplos 7 y 8. Durante el almacenamiento en percloroetileno (a temperatura ambiente) el cuerpo compuesto se deshace de nuevo. El copoliéster es inadecuado para unir por encolado géneros textiles que han de ser limpiados.

#### Ejemplo 9 (ejemplo de comparación)

Un copoliéster, en cuya preparación se habían utilizado ácido tereftálico y ácido isoftálico en la proporción molar 80/20, y hexanodiol-1,6, con una viscosidad reducida de 0,95 y una temperatura de transición vítrea de 14°C, un punto de fusión de 120°C y un decremento logarítmico de amortiguamiento máximo de 0,67, es molido para formar un

5 polvo con una finura de granos de 60-200  $\mu\text{m}$ . Se produce un cuerpo compuesto de tejidos de telar, como se ha descrito en el ejemplo 3. El cuerpo compuesto sólo tiene una adherencia pequeña. El copoliéster no es adecuado para la estratificación de géneros textiles.

Ejemplo 10 (ejemplo de comparación)

10 Un copoliéster, en cuya preparación se habían utilizado ácido tereftálico y ácido isoftálico en la proporción molar 50/50, y etilénglicol, con una viscosidad reducida de 0,72 y una temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , de 77°C, ya no es capaz de cristalizar. Un polvo preparado a partir del copoliéster, con una finura de granos de 60-200  
15  $\mu\text{m}$ , no puede ser planchado a temperaturas inferiores a 160°C. El copoliéster no es adecuado para la estratificación de tejidos.

Ejemplo 11 (ejemplo de comparación)

20 Un copoliéster, en cuya preparación se habían utilizado ácido tereftálico y ácido isoftálico en la proporción molar 50/50, y etilénglicol, con una viscosidad reducida de 0,32, fué molido. El copoliéster se pudo moler de modo relativamente fácil, pero no fué posible la estratificación  
25

de tejidos de telar a 140°C y 150°C. Ciertamente, a 160°C se produce una unión. Sin embargo, la adherencia era sólo mediana. Durante un almacenamiento en percloroetileno a temperatura ambiente la unión se deshizo de nuevo. El material no es adecuado para la estratificación de géneros textiles.

En las tablas 1 y 2 están enumerados copoliésteres, que no son según la invención, de ácido tereftálico, con etilenglicol o con butanodiol-1,4, con su punto de fusión, la temperatura de transición vítrea, el decremento de amortiguamiento y la viscosidad reducida.

La tabla 3 contiene una selección de copoliésteres de ácido tereftálico según la invención, en los que se habían utilizado como componente de diol butanodiol-1,4 y hexanodiol-1,6. Como coácidos se utilizaron ácido isoftálico, ácido sebácico, mezclas de ácido isoftálico/ácido sebácico así como ácido adípico.

En las tablas se indican las proporciones molares que se utilizaron en la preparación de los copoliésteres.

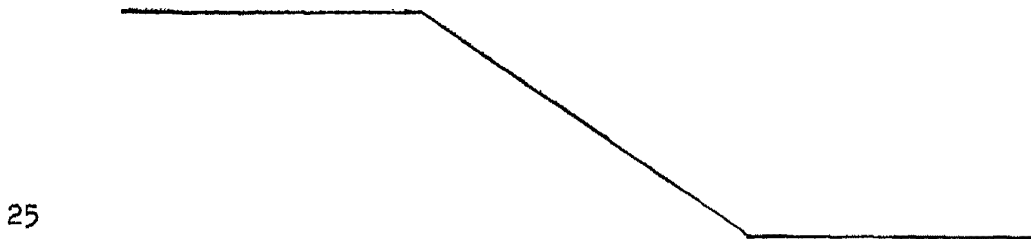


Tabla 1:

Copoliésteres de ácido tereftálico con etilenglicol

	Coácido	Propor- ción mo- lar	Punto de fusión	Tempe- ratura de tran- sición vítrea	Decre- mento de amor- tiguam- iento	$\eta$ reduci- da
5	-	-	260°	85°	0,6	0,71
	Acido isoftálico	10	236°	82°	0,8	0,69
	Acido adípico	10	234°	70°	0,7	0,61
	Acido isoftálico	20	210°	79°	0,95	0,74
10	Acido adípico	20	215°	50°	0,8	0,81
	Acido isoftálico	30	185°	76°	1,2	0,72
	Acido adípico	30	188°	32°	1,0	0,42
	Acido isoftálico	40	amorfo	73°	> 1,3	0,65
	Acido adípico	40	150°	16°	> 1,3	0,72
15	Acido adípico	50	115°	+1°	> 1,3	0,6
	Acido azelaico	50	110°	-8°	> 1,3	0,38
	Acido adípico	60	70°	-10°	> 1,3	0,64
	Acido adípico	70	amorfo	-20°	> 1,3	1,02
	Acido azelaico	70	amorfo	-29°	> 1,3	0,77
20	Acido adípico	100	39°	-28°	0,45	0,64
	Acido azelaico	100	35°	-41°	0,50	0,75
	Acido isoftálico	100	amorfo	+72°	> 1,3	0,52

25

Tabla 2:

Copoliésteres de ácido tereftálico con butanodiol-1,4

	Coácido	Propor- ción mo- lar	Punto de fusión	Tempe- ratura de tran- sición vítrea	Decre- mento de amor- tigua- miento	$\eta$ reduci- da
5	-	0	225º	55º	0,36	0,71
	Acido isoftálico	10	210º	50º	0,45	0,65
	Acido adípico	10	212º	45º	0,4	0,71
10	Acido graso di- merizado x)	10	210º	45º	0,45	0,61
	Acido azelaico	10	210º	40º	0,4	0,75
	Acido isoftálico	15	200º	45º	0,57	0,66
	Acido adípico	15	204º	40º	0,58	0,84
	Acido isoftálico	20	193º	45º	0,7	0,71
15	Acido adípico	20	196º	30º	0,6	0,68
	Acido graso dime- rizado	20	194º	30º	0,7	0,92
	Acido azelaico	25	181º	-3º	0,47	0,53
	Acido isoftálico/ ácido adípico	10/15	190º	10º	0,6	0,68
20	Acido isoftálico	30	172º	38º	0,8	0,72
	Acido adípico	30	174º	-2º	0,7	0,69
	Acido azelaico	30	169º	-8º	0,6	0,58
	Acido graso dime- rizado	30	171º	-3º	0,7	0,65
25	Acido isoftálico/ ácido sebácico	10/20	167º	8º	0,6	0,56

Tabla 2: (continuación)

Copoliésteres de ácido tereftálico con butanodiol-1,4

	Coácido	Propor- ción mo- lar	Punto de fusión	Tempe- ratura de tran- sición vítrea	Decre- mento de amor- tiguam- iento	$\eta$ reduci- da
5	Acido isoftálico/ ácido sebácico	20/10	174 <sup>o</sup>	22 <sup>o</sup>	0,65	0,58
	Acido isoftálico	35	167 <sup>o</sup>	35 <sup>o</sup>	0,9	0,72
10	Acido adípico	35	163 <sup>o</sup>	-8 <sup>o</sup>	0,75	0,71
	Acido isoftálico/ ácido azelaico	20/15	165 <sup>o</sup>	20 <sup>o</sup>	0,85	0,68
	Acido isoftálico/ ácido sebácico	10/25	161 <sup>o</sup>	0 <sup>o</sup>	0,75	0,75
	Acido adípico	40	152 <sup>o</sup>	-15 <sup>o</sup>	0,80	0,44
15	Acido isoftálico	50	125 <sup>o</sup>	35 <sup>o</sup>	> 1,3	0,72
	Acido isoftálico/ ácido sebácico	20/30	120 <sup>o</sup>	-8 <sup>o</sup>	> 1,3	0,70
	Acido isoftálico/ ácido azelaico	20/30	115 <sup>o</sup>	-8 <sup>o</sup>	> 1,3	0,68
20	Acido isoftálico/ ácido azelaico	30/30	95 <sup>o</sup>	-10 <sup>o</sup>	> 1,3	0,65
	Acido isoftálico/ ácido azelaico	20/40	90 <sup>o</sup>	-23 <sup>o</sup>	> 1,3	0,62
	Acido isoftálico/ ácido azelaico	33/33	67 <sup>o</sup>	-11 <sup>o</sup>	> 1,3	0,69
	Acido isoftálico/ ácido sebácico	33/33	69 <sup>o</sup>	-12 <sup>o</sup>	> 1,3	0,81
25	Acido azelaico	75	50 <sup>o</sup>	-32 <sup>o</sup>	> 1,3	0,92

Tabla 2: (continuación)

Copolíesteres de ácido tereftálico con butanodiol-1,4

5	Coácido	Propor- ción mo- lar	Punto de fusión	Tempe- ratura de tran- sición vítrea	Decre- mento de amor- tigua- miento	$\eta$ reduci- da
	Acido isoftálico/ ácido azelaico	50/25	60°	-5°	> 1,3	0,71
	Acido isoftálico/ ácido azelaico	25/50	53°	-29°	> 1,3	0,75
10	Acido adípico	100	54°	-38°	0,27	0,74
	Acido azelaico	100	46°	-38°	0,3	0,44
	Acido sebácico	100	56°	-46°	0,2	1,06
	Acido isoftálico	100	140°	31°	1,2	0,71

15 x) Acido alifático dibásico con 36 átomos de carbono, obte-  
nible en el comercio con la designación "Empol".

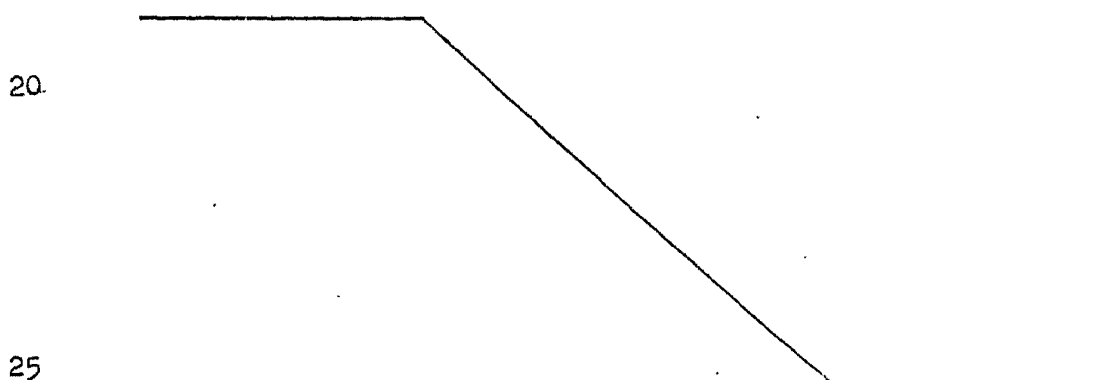


Tabla 3:

Copoliésteres de ácido tereftálico con mezclas de butanodiol-1,4 y hexanodiol-1,6.

	Coácido	Proporción molar	BD 1,4/ HD 1,6	Punto de fusión	Temperatura de transición vítrea	Decremento de amortiguamiento	$\eta$ reducida
5	-	-	80/20	171°	38°	0,44	0,76
	-	-	60/40	135°	30°	0,55	0,70
10	-	-	50/50	123°	29°	0,63	0,60
	-	-	40/60	125°	28°	0,61	0,72
	-	-	0/100	143°	25°	0,38	-
	Acido isoftálico	5	50/50	114°	29°	0,65	0,81
15	Acido isoftálico	10	50/50	111°	29°	0,71	0,78
	Acido isoftálico	15	50/50	106°	29°	0,79	0,92
	Acido isoftálico	20	50/50	97/104°	25°	0,85	0,86
	Acido isoftálico	30	50/50	83/80°	19°	1,15	1,01
20	Acido isoftálico	50	50/50	51/44°	13°	1,3	0,68
	Acido isoftálico	10	90/10	193°	45°	0,49	0,71
	Acido isoftálico	20	90/10	172°	41°	0,72	0,83
25	Acido isoftálico	30	90/10	166°	37°	0,85	0,63

Tabla 3: (continuación)

Copoliésteres de ácido tereftálico con mezclas de butano-  
diol-1,4 y hexanodiol-1,6.

	Coácido	Propor- ción mo- lar	BD 1,4/ HD 1,6	Punto de fusión	Tempe- ratura de tran- sición vítrea	Decre- mento de amor- tigua- miento	$\eta$ redu- cida
5	Acido isof- tálico	50	90/10	121º	30º	1,3	0,78
10	Acido isof- tálico	40	80/20	115º	28º	> 1,22	0,87
	Acido isof- tálico	20	70/30	135º	25º	0,81	0,92
	Acido isof- tálico	40	70/30	100º	21º	> 1,3	0,62
15	Acido isof- tálico	30	66/33	111º	22º	1,19	0,52
	Acido isof- tálico	20	55/45	106º	29º	0,84	0,65
	Acido isof- tálico	20	40/60	103º	27º	0,86	0,60
	Acido isof- tálico	10	35/65	113º	26º	0,69	0,78
20	Acido isof- tálico	20	30/70	101º	25º	0,87	0,55
	Acido isof- tálico	40	30/70	72º	16º	1,28	0,67
	Acido isof- tálico	10	25/75	120º	22º	0,61	0,63
25							

	Acido sebá-						
	cico	10	50/50	110º	19º	0,66	0,72
		30	80/20	125º	-8º	0,81	0,65
5	Acido isof-						
	tálico/ácido	25/20	50/50	53º	-5º	1,3	0,83
	sebácico						
	Acido adípi-						
	co	10	50/50	115º	23º	0,67	0,88
	Acido adípi-						
	co	20	50/50	102º	14º	0,72	0,90
	Acido adípi-						
	co	30	50/50	82º	2º	0,92	0,81
10							

La presente solicitud que corresponde a la pre-  
 sentada en la República Federal Alemana, el 25 de Julio de  
 1.974, bajo el nº P 24 35 863.2, se acoge a los beneficios  
 del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Indus-  
 trial.

20

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se  
 presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente

25

de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5                   1ª.- Procedimiento para la preparación de copoliésteres lineales parcialmente cristalinos, caracterizado porque se hacen reaccionar ácido tereftálico o sus derivados formadores de poliésteres, estando sustituidos eventualmente 1 a 60% en moles por ácido isoftálico y/o uno o varios ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados o sus derivados formadores de poliésteres, con butanodiol-10                   -1,4 y hexanodiol-1,6 en la proporción molar de 90/10 a 10/90, eventualmente en presencia de catalizadores de transesterificación y/o esterificación.

                  2ª.- Procedimiento para la preparación de copoliésteres lineales parcialmente cristalinos.

15                   Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

                  Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

20

Madrid,

11 JUL 1975

P.A.

25

Alberio de Espinosa  
Por Poder

8-7-75  
Jul