

ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 448.159	10 AT
	21 FECHA DE PRESENTACION 21-5-76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 580,511	32 FECHA 23-5-75	33 PAIS ESTADOS UNIDOS
---	---------------------	---------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L	49 PATENTE DE LA QUE ES SUSECNARIA 12 SET. 1977
------------------------	--	--

54 TITULO DE LA INVENCION
MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA MEZCLA DE ELASTOMEROS DE COPOLIESTER.

71 SOLICITANTE (S)
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Wilmington, DELAWARE. ESTADOS UNIDOS.

72 INVENTOR (ES)
Aaron Chung Lion Su.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

Los copoliésteres mezclados con copolímeros de etileno/ácido carboxílico y una policarbodiimida presentan mayor resistencia en estado fundido y son más fácilmente transformables por técnicas de moldeo por soplado y soplado de filmes de extrusión. Las mezclas contienen hasta 20 % en peso del copolímero de etileno/ácido. Los grupos ácido pueden estar parcialmente neutralizados hasta una proporción de alrededor del 10 %.

10

MEMORIA

15

Esta invención se refiere a mezclas de elastómeros de copoliéster, copolímeros de etileno/ácido carboxílico y policarbodiimida que tienen una resistencia en estado fundido suficientemente grande para que la mezcla pueda ser procesada por moldeo por soplado y soplado de filmes más fácilmente que el copoliéster sin el copolímero de etileno/ácido carboxílico.

20

Los elastómeros de copoliéster utilizados en las mezclas de esta invención son muy conocidos y están descritos, entre otros lugares, en las patentes estadounidenses 3.763.109, 3.766.146 y 3.651.014 de W.K. Witsiepe. Estas patentes indican que los copoliésteres pueden ser utilizados para formar artículos por moldeo por soplado y extruidos para formar filmes (soplados y no soplados).

25

En especial, los copoliésteres utilizados en esta invención están constituidos esencialmente por unidades éster de cadena

1 larga y unidades éster de cadena corta, intralineales,
repetidas, unidas al azar cabeza a cola a través de
ligandos éster, estando representadas las unidades
éster de cadena larga por la fórmula:



y estando representadas las unidades éster de cadena
corta por la fórmula:



15 donde G es el radical divalente que queda después de
separar los grupos hidroxilo terminales de por lo me-
nos un glicol de cadena larga con un peso molecular
de 400-6000 aproximadamente; R es el radical divalente
que queda después de separar los grupos carboxilo de
por lo menos un ácido dicarboxílico con un peso mole-
cular inferior a 300 aproximadamente y D es el radical
divalente que queda después de separar el grupo hidro-
xilo de por lo menos un diol de bajo peso molecular,
20 inferior a 250. Las unidades éster de cadena corta es-
tán presentes en el copoliéster en una proporción de al-
rededor del 15 al 95 % del peso del copoliéster y con
frecuencia entre 25 y 85 % en peso aproximadamente.

25 Los copoliésteres se producen por las técnicas
descritas en las patentes de Witsiepe. Preferiblemente,

1 el copoliéster tiene una viscosidad inherente comprendida aproximadamente entre 0,75 y 1,7 a una concentración de 0,1 g/dl en metacresol a 30°C.

5 Los copoliésteres preferidos son los preparados a partir de (1) poli(óxido de tetrametilen)glicol o poli(óxido de propilen)glicol, (2) 1,4-butanodiol y (3) ácido tereftálico o un éster equivalente del ácido tereftálico tal como tereftalato de dimetilo. Opcionalmente, hasta alrededor de 30 moles por ciento del ácido tereftálico (o de su éster) puede ser sustituido por ácido ftálico o ácido isoftálico o sus ésteres equivalentes, tales como ftalato de dimetilo o isoftalato de dimetilo.

10

Ahora se ha encontrado que la adición de alrededor de 0,2 % a 20 % en peso de un copolímero que contenga unidades etileno polimerizadas y unidades ácido carboxílico polimerizadas y de 0,2 a 30 % en peso de una policarbodiimida a los copoliésteres de las patentes de Witsiepe hace que las composiciones sean más fáciles de procesar por técnicas de moldeo por soplado y por técnicas de soplado de filmes de extrusión.

15

20

El copolímero conteniendo unidades etileno polimerizadas y unidades ácido carboxílico polimerizadas debe contener entre 25 y 98,5 % en peso aproximadamente de unidades etileno y entre 1,5 y 30 % en peso aproximadamente de unidades ácido carboxílico y habitualmente entre 2 y 16 % en peso apro

25

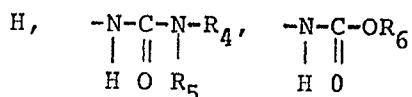
1 ximadamente de unidades ácido carboxílico. Puede haber otras
unidades polimerizadas en proporciones mayoritarias o mino-
ritarias. Los copolímeros de este tipo son conocidos y es-
tán descritos, entre otros lugares, en la patente estado-
5 unidense 2.599.123 de Pinkney, patente estadounidense
3.264.272 de Rees y patente belga 818.609 de Greene. En ge-
neral, se prefiere que las unidades ácido carboxílico
estén distribuídas al azar a lo largo de las moléculas de
copolímero. La patente de Rees y la patente de Greene indi-
10 can cómo obtener copolímeros estadísticos o al azar. Tam-
bién es posible emplear como copolímero de etileno/ácido car-
boxílico los polímeros obtenidos por copolimerización de eti-
leno y otros alquilenos, como propileno y/o un dieno como he-
xadieno y después injertando un ácido carboxílico monómero
15 sobre el substrato polimérico. Estos procesos de injerto
están descritos en las solicitudes publicadas de patentes
alemanas 2.401.149 y 2.448.598. Cuando se emplean polímeros
de este último tipo, en general es conveniente que los otros
alquilenos del copolímero se encuentren en una proporción
20 tal que el copolímero sea elastomérico antes del injerto.
Los copolímeros elastoméricos de este tipo son muy conoci-
dos y están descritos, por ejemplo, en la patente estadouni-
dense 2.933.480 de Gresham y Hunt. Los copolímeros de etile-
no/ácido carboxílico especialmente interesantes son los copo-
25 límeros de etileno y ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido
maleico, ácido fumárico, hidrógeno-maleato de etilo o hidró-

1 geno-maleato de metilo. Los polímeros anteriores pueden
hacerse más elastoméricos mediante la inclusión de unida-
des poliméricas como acrilato de metilo, acrilato de etilo
y similares, en proporciones de hasta alrededor del 60 %
5 del peso de la composición polimérica total. Estos copo-
limeros, conteniendo entre 50 y 60 % en peso de acrilato
de metilo, forman mezclas interesantes con el copoliéster.
Si se desea, también pueden incluirse las otras unidades po-
limerizadas citadas en la patente de Rees. Los copolímeros
10 conteniendo etileno útiles en esta invención son de alto pe-
so molecular y tienen un índice de fluidez (no neutraliza-
do) comprendido aproximadamente entre 0 y 400 g/10 minutos
cuando se mide en las condiciones del ensayo ASTM D 1238-
52T a 190°C.

15 Una parte de hasta alrededor del 10 % de los gru-
pos ácidos del copolímero de etileno puede estar neutraliza-
da con iones metálicos. Los iones preferidos para neutrali-
zar los grupos ácidos son los iones de metales alcalinos,
iones alcalino-térreos y iones de cinc pero también pueden
20 emplearse los otros iones indicados en la patente de Rees.

La adición de una policarbodiimida esencialmente
lineal a los copoliésteres ya es conocida y está descrita, en-
tre otros lugares, en la patente estadounidense 3.835.098 de
Brown y colaboradores. Las policarbodiimidias esencialmente
25 lineales consideradas para uso en esta invención son las des-

1 critas en la patente de Brown y colaboradores, es decir,
 polycarbodiimida de fórmula $X_1-R_1-\left[N=C=N-R_2 \right]_n-N=C=N-R_3-X_2$,
 donde R_1 , R_2 y R_3 son radicales hidrocarbonados divalentes
 alifáticos C_1-C_{12} , cicloalifáticos C_6-C_{15} o aromáticos
 5 C_6-C_{15} y combinaciones de los mismos; X_1 y X_2 son



donde R_4 , R_5 y R_6 son radicales hidrocarbonados monovalen-
 tes alifáticos C_1-C_{12} , cicloalifáticos C_5-C_{15} y aromáticos
 10 C_6-C_{15} y combinaciones de los mismos y además R_4 y R_5 pue-
 den ser hidrógeno y n es como mínimo 2 y no mayor de 30 y
 preferiblemente está comprendido entre 3 y 10.

La cantidad de polycarbodiimida necesaria en la
 mezcla para conseguir un aumento satisfactorio de la resis-
 15 tencia en estado fundido varía con el copolímero particular
 de etileno/ácido empleado y el grado de neutralización de
 los grupos ácidos y con la polycarbodiimida particular agre-
 gada pero, en general, la polycarbodiimida se encontrará en
 una proporción de alrededor del 0,2 al 30 % del peso del
 20 copoliéster, preferiblemente alrededor del 2 al 8 % en peso.
 La polycarbodiimida también sirve como estabilizante hidro-
 lítico de la mezcla.

La producción de objetos huecos a partir de termo-
 plásticos por moldeo por soplado es un método comercial de
 25 manufactura conocido. Véase, por ejemplo, la patente estado-

1 unidense 3.745.150 de Corsover. La producción de filmes
a partir de termoplásticos por extrusión y soplado tam-
bién es un método comercial de manufactura conocido. Estas
dos técnicas han sido previamente descritas como técnicas
5 útiles para la transformación de copoliésteres; sin embar-
go, a escala comercial no han sido muy empleadas estas
técnicas en estos copoliéster porque, según se cree, los co-
poliésteres en estado fundido tienen muy poca resistencia
y cuando se intenta transformar los copoliésteres por mol-
10 deo por soplado, el extruído (también denominado parísón),
en lugar de colgar de la boquilla, con frecuencia se cae.
Cuando se intenta soplar un filme, la resina tiende a ple-
garse sobre la superficie del troquel de extrusión.

 Las mezclas de esta invención proporcionan compo-
15 siciones con las interesantes propiedades de los copoliés-
teres cuando se configuran en forma de objetos moldeados o
filmes y mejores características de transformación, es de-
cir, las mezclas presentan mayor resistencia en estado fun-
dido. Un método de medir la resistencia en estado fundido
20 es hallar la fuerza necesaria para sacar el extruído de un
polímero presecado a una velocidad constante de 10 pies
(300 cm)/minuto de un reómetro capilar Instron operado a una
temperatura de 30°C por encima del punto de fusión del copo-
liéster y utilizando un troquel con un diámetro del orificio
25 de 0,04 pulgadas (1,02 mm), una relación de longitud a diáme-

1 tro de 4 y un ángulo de entrada de 90°, con una velocidad
del cabezal cruzado Instron de 0,2 pulgadas/minuto (5,1 mm/
minuto). (El polímero es presecado durante 1 hora a 100°C
en una estufa de vacío antes del ensayo). Esta fuerza se de-
5 nomina aquí tensión de la masa fundida. Con objeto de que
un compuesto de copoliéster pueda ser moldeable por sopla-
do y extruible en películas sopladas a velocidades comer-
cialmente interesantes, el compuesto de copoliéster debe te-
ner una resistencia en estado fundido tal que el producto
10 presente una tensión de fusión de 0,4 g como mínimo.

En los siguientes ejemplos, todas las partes y
porcentajes se dan en peso y todas las medidas de la tensión
en estado fundido se realizan a 230°C salvo indicación en
contrario.

15 Procedimiento general para la preparación de filmes soplados

El elastómero termoplástico de copoliéster, el
copolímero de etileno/ácido y otros aditivos tales como el
estabilizante y un negro de humo se mezclan íntimamente en
un equipo convencional tal como:

- 20 (1) un mezclador de caucho calentado eléctricamente a 205-
210°C, durante 7 minutos
- (2) una extruidora de un solo husillo con un troquel mezcla-
dor o un torpedo mezclador a 210°C durante 30-40 segundos
- 25 (3) una mezcladora-extruidora continua de husillos gemelos a
230-275°C, durante 5-2 segundos en la mezcladora antes de

1 la extrusión.

Las mezclas se granulan o grancean y se secan a 70-100°C durante 1-3 horas.

5 El filme se sopla en una máquina sopladora de filme por el siguiente procedimiento. Las granzas de la mezcla seca se introducen en una extruidora donde se funden y son forzadas a presión a través de un adaptador hasta entrar en un troquel de tubo. La masa fundida fluye alrededor del mandril del troquel a un canal que conduce a los labios del troquel. La masa fundida que sale del troquel se encuentra en forma de manguito circular que es soplado por una corriente interna de nitrógeno o aire hasta el tamaño final del tubo deseado y correspondientemente hasta un espesor menor. El tubo se mueve verticalmente con todo su diámetro hasta que llega a una pareja de rodillos de arrastre. El tubo aplastado se conduce lejos de los rodillos de arrastre y se arrolla formando un rollo. Pueden obtenerse láminas del filme cortando el tubo longitudinalmente.

10

15

20 Dos características importantes del filme extruído, el espesor y la anchura, son controlados por la producción de la extruidora, la relación de soplado (relación entre el diámetro del tubo y el del troquel) y la velocidad de recogida de los rodillos de arrastre.

25 El equipo utilizado en los siguientes ejemplos es una extruidora Killion de 1 pulgada (25 mm) y un disposi-

1 tivo convencional para filmes soplados como el que acabamos
de describir. El copoliéster fundido fluye a través de un
troquel anular de 3/4" (19 mm) de diámetro con una separa-
ción de unas 50 mils (1,25 mm). Habitualmente la temperatu-
5 ra en el interior de la extruidora se establece en 5-10°C
por encima del punto de fusión del elastómero termoplástico
de copoliéster particular empleado. La temperatura del tro-
quel es aproximadamente la misma temperatura de fusión del
elastómero termoplástico.

10 Control 1

 En el aparato soplador de filme se introduce gran-
za del elastómero termoplástico de poliéster-poliéster A
(véase la Tabla I). Las lecturas de temperatura para la
unidad extruidora fueron: 150°C troquel posterior, 210-
15 220°C troquel central y 205-210°C troquel frontal. Cuando
la mezcla de polímero fundido salía del troquel, fluía a
los lados y se doblaba hacia atrás.

 Aunque el extruido fundido era muy fluído, podía
ser conducido manualmente hasta los rodillos tomadores. Los
20 intentos de soplar el tubo extruido formando un cilindro
inflado presentaron dificultades y generalmente fallaron
debido al doblado hacia atrás del extruido que producía fugas
de la burbuja. Con extraordinario cuidado pudieron obtenerse
filmes de menos de 5 mils (0,127 mm) de espesor a una rela-
25 ción de soplado inferior a 1. Los intentos de aumento de la

1 relación de soplado dieron lugar a la formación de filmes
de 1 a 2 mils (0,025 a 0,050 mm). La tensión en estado fun-
dido del elastómero termoplástico A era inferior a 0,1 g.

5 La Tabla I contiene los diversos copoliésteres
utilizados en los ejemplos.

TABLA I

Los elastómeros termoplásticos de copoliéster
pueden ser preparados por los procedimientos descritos en
las patentes estadounidenses 3.651.014, 3.766.145 y
10 3.763.109, todas ellas de W.K. Witsiepe. Los polímeros tie-
nen las siguientes composiciones e índices de fluidez medi-
dos por el método provisional ASTM D-1238-52T.

Los elastómeros termoplásticos también contienen
alrededor del 1 % en peso de restos de antioxidante y cata-
15 lizador.

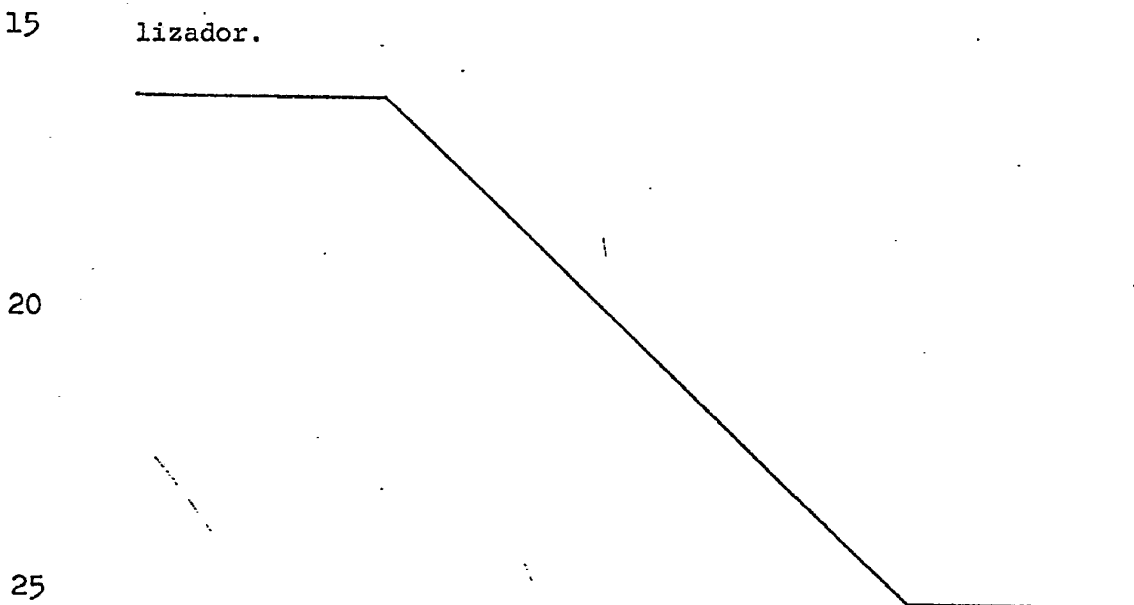


TABLA I

Elastómero termoplástico	Ftaloflo. (% en peso)		% en peso de PTMEG ^a -1000	% en peso de 1,4-butanodiol	Índice de fluidez	
	Tere.	Iso Orto			200°C	220°C
A	44,7	-	4,4	19,4	31,0	7,2
B	40,2	-	-	35,1	23,6	7,6
C	44,7	-	4,4	19,4	31,0	4,2
D	27,2	7,9	-	44,5	19,4	6,3

a) Politetrametilen-éter-glicol

5

10

15

20

25

TABLA I

Elastómero termoplástico	Ftaloflo (% en peso)			% en peso de PTMEG ^{a)} -1000	% en peso 1,4-butano
	Tere.	Iso	Orto		
A	44,7	-	4,4	19,4	31,0
B	40,2	-	-	35,1	23,6
C	44,7	-	4,4	19,4	31,0
D	27,2	7,9	-	44,5	19,4

a) Politetrametilen-éter-glicol

TABLA I

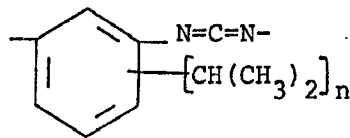
en peso)	% en peso de PTMEG ^{al} -1000	% en peso de 1,4-butanodiol	Indice de fluidez	
			200°C	220°C
Orto				
4,4	19,4	31,0	-	7,2
-	35,1	23,6	-	7,6
4,4	19,4	31,0	-	4,2
9	44,5	19,4	6,3	-

r-glicol

1

EJEMPLO 1

Se repite el Control 1 a excepción de que se utiliza una mezcla de 5 partes de un copolímero al 4 % en peso de hidrógeno-maleato de etilo/54 % de acrilato de metilo/42 % de etileno, con un índice de fluidez de 3,5 aproximadamente y 10 partes de la mezcla de copoliéster C conteniendo 20 % de una mezcla de policarbodiimidias aromáticas con impedimento estérico, con un peso molecular promedio de 1000 aproximadamente. La policarbodiimida contiene unidades de la siguiente estructura:



15

donde n tiene un valor promedio de 3 aproximadamente y es vendida con el nombre de "Stabaxol" PCD por Naftone, Inc., New York, N.Y. La tensión de la masa fundida de la mezcla es de 0,4 g. A partir de esta mezcla se producen fácilmente filmes soplados con más de 10 mils (0,254 mm) de espesor y con una relación de soplado superior a 2.

20

EJEMPLO 2

La mezcla se prepara combinando en una mezcladora-extruidora continua de husillos gemelos Farrel de 2 cm (Farrel Co., Ansonia, Conn.), a unos 475°C, durante un ciclo de una duración total de unos 50 segundos (5-10 segundos en

25

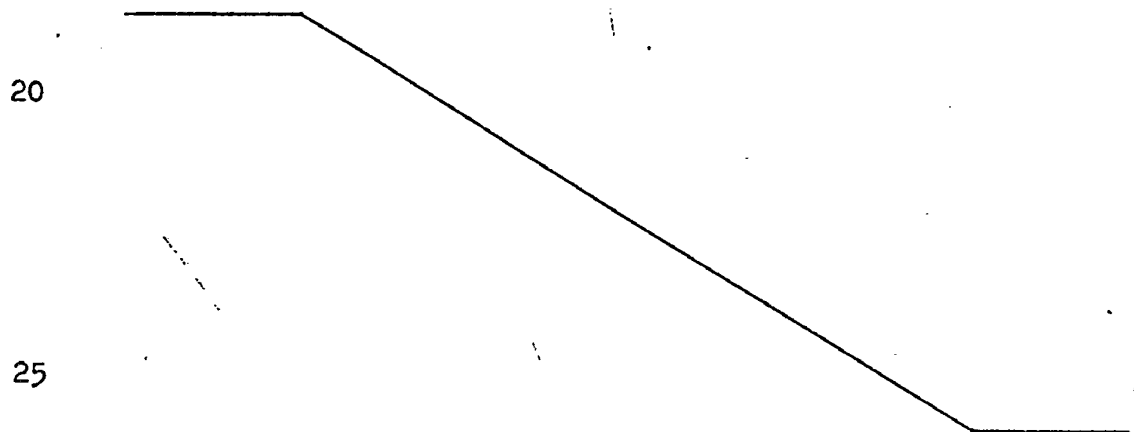
1 la mezcladora y 30-40 segundos en la extruidora) los cuatro ingredientes siguientes:

	<u>Partes</u>	<u>I.F.</u>
1. Copoliéster A	100	
5 2. Un copolímero de 78 % de etileno, 16 % de acrilato de metilo y 6 % de ácido metacrílico	7,5	35
3. Policarbodiimida al 20 % en copoli- éster C	15	
4. Negro SAF al 40 % en copoliéster D	10	

10 La mezcla tiene una tensión en estado fundido de 0,6 g. A partir de esta mezcla se produce una película soplada de más de 10 mils (0,251 mm) de espesor con una relación de soplado superior a 2.

EJEMPLOS 3-5

15 Se preparan mezclas empleando 100 partes en peso de copoliéster A y los otros ingredientes mostrados en la siguiente tabla. Las mezclas tienen la tensión en estado fundido indicada en la tabla.



Ej.	Copolímero de ácido	Partes	Policarbo- diimida, partes	Tensión en estado fun- dido	Índice de fluidez***
3	16 % de acrilato de isobutiló/ 6 % de ácido metacrílico/78 % de etileno	5	4*	1,5	35
4	84 % de etileno/16 % de ácido metacrílico	8	4	0,65	60
5	84 % de etileno/16 % de ácido metacrílico**	4	2	0,6 g	--

* Como concentrado al 20 % en copolíéster C

** El mismo polímero que en 4, a excepción de que el 5 % del ácido está neutralizado con NaOH.

*** Índice de fluidez del copolímero de ácido,

	<u>Ej.</u>	<u>Copolímero de ácido</u>	<u>Partes</u>	<u>Policarbo- diimida, partes</u>
5	3	16 % de acrilato de isobutiló/ 6 % de ácido metacrílico/78 % de etileno	5	4*
	4	84 % de etileno/16 % de ácido metacrílico	8	4
10	5	84 % de etileno/16 % de ácido metacrílico**	4	2

* Como concentrado al 20 % en copoliéster C

** El mismo polímero que en 4, a excepción de que el 5 % del á

*** Índice de fluidez del copolímero de ácido.

15

20

25

<u>do</u>	<u>Partes</u>	<u>Policarbo-</u> <u>diimida,</u> <u>partes</u>	<u>Tensión en</u> <u>estado fun-</u> <u>dido</u>	<u>Indice de</u> <u>fluidez***</u>
isobutiló/ rílico/78 %	5	4*	1,5	35
de ácido	8	4	0,65	60
de ácido	4	2	0,6 g	-

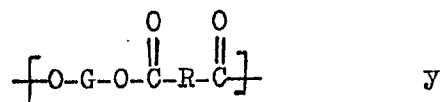
% en copoliéster C

en 4, a excepción de que el 5 % del ácido está neutralizado con NaOH.
copolímero de ácido.

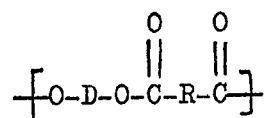
1 En resumen la presente Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1.- Mejoras introducidas en un procedimiento para la preparación de una mezcla conteniendo de 80 a 99,8% en peso de un copoliéster constituido esencialmente por unidades éster de cadena larga y unidades éster de cadena corta, intralineales, repetidas, unidas al azar cabeza a cola a través de ligandos éster, estando representadas las unidades éster de cadena larga por la fórmula:



15 estando representadas las unidades éster de cadena corta por la fórmula:



20 donde G es el radical divalente que queda después de separar los grupos hidroxilo terminales de por lo menos un glicol de cadena larga con un peso molecular de 400-6000 aproximadamente; R es el radical divalente que queda después de separar los grupos carboxilo de por lo menos un ácido dicarboxílico de peso molecular inferior a 300 aproximadamente y D es el radical divalente que queda después
25 de separar el grupo hidróxilo de por lo menos un diol de

1 bajo peso molecular, inferior a 250, estando presentes
dichas unidades éster de cadena corta en el poliéster en
una proporción comprendida aproximadamente entre 15 y 95 %
del peso del poliéster teniendo dicha mezcla una tensión
5 en estado fundido de 0,4 g. como mínimo; cuyo procedimien
to consiste en hacer reaccionar (1) un poli (oxido de al
quilen) glicol, (2) un diol y (3) ácido tereftálico o un
éster equivalente del mismo que, opcionalmente, puede ser
sustituído en parte por ácido ftálico o ácido isoftálico
10 o sus ésteres equivalentes, caracterizadas dichas mejoras
porque se agrega alrededor de 0,2% a 20% en peso de un co
polímero que contenga unidades etileno polimerizadas y
unidades ácido carboxílico polimerizada y de 0,2 a 30% en
peso de una policarbodiimida a los copoliésteres, lo que
15 permite que las mezclas sean más fáciles de procesar por
técnicas de moldeo por soplado y por técnicas de soplado
de filmes por extrusión, conteniendo dicho copolímero entre
alrededor de 25 y 98,5 % en peso de unidades de etileno
y alrededor de 1,5 a 30 % en peso de unidades de ácido car
20 boxílico, estando neutralizadas algunas o todas de dichas
unidades de ácido carboxílico por iones metálicos, y, op
cionalmente, unidades polimerizadas de acrilato de metilo.

25 2.- Mejoras según la reivindicación 1, donde el
copolímero de etileno también contiene unidades polimeri
zadas de acrilato de metilo.

1 3.- Mejoras según la reivindicación 2, donde las unidades acrilato de metilo se encuentran en una proporción de alrededor del 50-60 % del peso del copolímero de etileno.

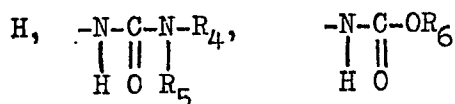
5 4.- Mejoras según la reivindicación 1, donde el copolímero de etileno contiene de 2 a 16 % en peso de unidades ácido carboxílico.

10 5.- Mejoras según la reivindicación 4, donde las unidades ácido carboxílico son de hidrógeno-maleato de etilo.

6.- Mejoras según la reivindicación 1, donde las unidades éster de cadena corta del componente copoliéster constituyen alrededor del 23 al 85 % del peso del copoliéster.

15 7.- Mejoras según la reivindicación 1, donde la polycarbodiimida responde a la fórmula $X_1-R_1-[N=C=N-R_2]_n$
α $N=C=N-R_3-X_2$, donde R_1 , R_2 y R_3 son radicales hidrocarbónados divalentes alifáticos C_{1-12} , cicloalifáticos C_{6-15} o aromáticos C_6-C_{15} y combinaciones de los mismos, X_1 y X_2 son

20



25 donde R_4 , R_5 y R_6 son radicales hidrocarbonados monovalentes alifáticos C_1-C_{12} , cicloalifáticos C_5-C_{15} y aromáticos C_6-C_{15} y combinaciones de los mismos y además R_4 y R_5 pueden ser hidrógeno y n es 2 como mínimo.

1 8.- Mejoras según la reivindicación 7, donde la polycarbodiimida está presente en una proporción de alrededor de 0,2 al 30 % del peso del copoliéster.

5 9.- Mejoras según la reivindicación 1, donde el copoliéster tiene una viscosidad inherente de 0,75 a 1,7 aproximadamente, a una concentración de 0,1 g/dl en meta-cresol a 30°C.

10 10.- Mejoras según la reivindicación 9, donde el copolímero de etileno contiene unidades polimerizadas de acrilato de metilo y las unidades polimerizadas de ácido carboxílico son de hidrógeno-maleato de etilo.

15 11.- Mejoras según la reivindicación 9, donde una parte de los grupos ácidos del copolímero de etileno está neutralizada con iones de metales alcalinos, iones de metales alcalino-térreos o iones cinc.

12.- Mejoras según la reivindicación 9, donde el copolímero de etileno contiene acrilato de isobutilo y ácido metacrílico.

20 13.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA MEZCLA DE ELASTOMEROS DE COPOLIESTER.

25

1

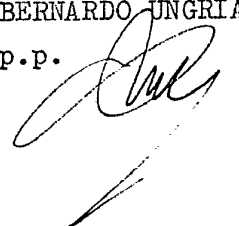
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de veintiuna páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 21 Mayo de 1.976

BERNARDO JUNGRIA

P.P.



10

15

20

25