



10 ES	11 NUMERO 449.016	10 A1
	21 FECHA DE PRESENTACION 18-6-76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 588,844	32 FECHA 20-6-75	33 PAIS ESTADOS UNIDOS
---	---------------------	---------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE ELASTOMEROS SEGMENTADOS DE COPOLIETERESTER.

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

- 9 SET. 1977

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Wilmington, Delaware 19898 Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)
Chi-Kai Shih, de nacionalidad estadounidense.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1 Se sabe como preparar copolieterésteres elastoméricos termoplásticos, que son esencialmente lineales, por la reacción de una mezcla de un ácido dicarboxílico (o su éster),
5 un glicol polimérico de cadena larga y un diol de bajo peso molecular, en proporciones adecuadas. El producto es un copolieteréster de bloque segmentado, constituido por unidades éster de cadena larga, que son los segmentos de la cadena polimérica derivados de la esterificación del glicol de
10 cadena larga con el ácido dicarboxílico, y unidades éster de cadena corta derivadas de la esterificación del diol de bajo peso molecular con el ácido dicarboxílico. En una realización específica, se preparan elastómeros de copolieterésteres por copolimerización de tereftalato de dimetilo
15 (DMT), butanodiol y poli(tetrametilen-éter)glicol (PTMEG): Las unidades poliéster de DMT y butanodiol forman un segmento duro de alto punto de fusión en el copolieteréster de bloque mientras que las unidades éster de cadena larga comunican un gran alargamiento al copolieteréster segmentado.
20 Estos copolieterésteres pueden ser preparados por procedimientos conocidos para la formación de elastómeros con buena resistencia a la tracción, resistencia al desgarramiento, resistencia a la abrasión, etc pero su dureza y su precio de coste han limitado su penetración en el mercado.
25 Por consiguiente, ha existido la necesidad de un me-

1 dio de reducir la dureza y el coste de los elastómeros de
3 copoliéster existentes pero sin pérdida de sus propie-
dades físicas más importantes, especialmente de su tenaci-
dad. Los intentos para ablandar el copoliéster por adi-
5 ción de cantidades crecientes de PTMEG han producido efectos
secundarios desfavorables ya que el punto de fusión y las
propiedades elastoméricas del copoliéster han sido afec-
tados adversamente y el coste ha sido aumentado. Los inten-
tos para ablandar el polímero por adición de plastificantes
10 de peso molecular bajo o intermedio, que son estructuralmen-
te similares, v.g. poliésteres o poliéteres, ha conducido a
similares resultados adversos. Existe la necesidad de un adi-
tivo sustitutivo más barato que pueda ser mezclado con el co-
poliéster para ablandarlo pero sin afectar adversamente
15 a sus propiedades físicas.

RESUMEN DE LA INVENCION

De acuerdo con esta invención, se preparan elastó-
meros segmentados de copoliéster más blandos, con reten-
ción de su tenacidad y otras propiedades físicas, mezclando
20 con ciertos copolímeros de etileno en proporciones especí-
ficas.

Más específicamente, esta invención se refiere a una
mezcla de (A) un copolímero de etileno en el que el comonó-
mero está seleccionado entre el grupo formado por α -olefi-
25 nas y diolefinas no conjugadas, teniendo dicho copolímero

1 un punto de fusión no superior a 85°C y (B) un elastómero
de copolietéster constituido por 15-95 % en peso de uni-
dades éster de cadena corta derivadas de un ácido dicar-
boxílico con un peso molecular no mayor de 300 y un diol
5 con un peso molecular no mayor de 250 y 5-85 % en peso de
unidades éster de cadena larga derivadas de un ácido dicar-
boxílico con un peso molecular no mayor de 300 y un poli-
(oxialquilen-éter)glicol con un peso molecular de 400-6000,
teniendo dicho copolietéster un punto de fusión de 100°C
10 como mínimo; la relación ponderal de A:B en dicha mezcla es
de 1:20 a 20:1, con las condiciones de que (a) cuando dicho
copolietéster contiene menos del 20 % en peso de unidades
éster de cadena larga, la relación A:B es o menor de 1:2 o
mayor de 2:1 y (b) cuando dicho copolímero de etileno tiene
15 un punto de fusión no mayor de 25°C, la relación A:B no es
mayor de 1:1.

DESCRIPCION DETALLADA

COPOLIMERO DE ETILENO (A). Este deriva del etileno y
una α -olefina, una diolefina no conjugada o ambos, como co-
20 monómeros, siendo el requisito principal que el copolímero
de etileno tenga un punto de fusión no mayor de 85°C.

La α -olefina tiene la estructura $R-CH=CH_2$, donde
R es un radical alquilo C_1-C_8 . Son ejemplos representativos
los siguientes: propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-
25 penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno,

1 5-metil-1-noneno, 5,5-dimetil-1-octeno, 4-metil-1-hexeno,
4,4-dimetil-1-penteno, 5-metil-1-hexeno, 4-metil-1-hepteno,
5-metil-1-hepteno, 6-metil-1-hepteno, 4,4-dimetil-1-hexeno y 5,6,6-trimetil-1-hepteno.

5 La diolefina puede contener de 5 a 24 átomos de carbono en cadena lineal o ramificada o en estructura cíclica. Son ejemplos de diolefinas adecuadas en las que los dobles enlaces son terminales el 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, (bialilo), 2-metil-1,5-hexadieno, 3,3-dimetil-1,5-hexadieno, 10 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,19-eicosadieno y similares. Habitualmente se prefieren las diolefinas en las que solamente un doble enlace es terminal sobre las diolefinas en las que ambos dobles enlaces son terminales. En estas últimas, tiende a utilizarse toda la insaturación en la copolimerización con las monoolefinas, reduciendo así la insaturación residual requerida para obtener buenas propiedades de vulcanización. Esto requiere grandes proporciones iniciales de diolefinas. Por otra parte, cuando un doble enlace de la 15 diolefina es interno y está también preferiblemente protegido por grupos alquilo, no reacciona en la copolimerización sino que permanece intacto en el producto y estos dobles enlaces internos todavía hacen que el producto sea fácilmente vulcanizable con azufre. Son ejemplos de diolefinas con un doble enlace interno solamente el 1,4-hexadieno, 1,9- 20 octadecadieno y similares. De especial interés son el 6-me- 25

1 til-1,5-heptadieno, el 7-metil-1,6-octadieno, el 11-etil-
1,11-tridecadieno y compuestos similares donde el doble
enlace interno está protegido.

5 Los dienos cíclicos que pueden utilizarse en la pre-
paración del copolímero de etileno son el 4-vinil-ciclohe-
xeno, 1,5-ciclooctadieno, tetrahidroindeno, 5-etiliden-2-
norborneno, 5-alkil-2,5-norbornadieno y dicitlopentadieno.
Aunque la propiedad de ser vulcanizable no es esencial pa-
ra esta invención, la mayoría de los terpolímeros de etileno
10 comerciales, derivados en parte de una diolefina, contienen
una insaturación residual que permite su curado o vulcani-
zación.

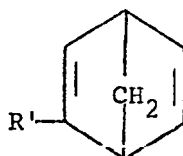
15 Los copolímeros de etileno y su preparación son muy
conocidos en la técnica. Por ejemplo, se sabe como preparar
copolímeros de etileno y una α -olefina y terpolímeros de
etileno, una α -olefina y un dieno. Los polímeros represen-
tativos preferidos obtenibles por este procedimiento son
los copolímeros de etileno/propileno y etileno/1-buteno y
los terpolímeros de etileno/propileno/1,4-hexadieno. En esen-
20 cia, el procedimiento implica una copolimerización de los
monómeros seleccionados en un disolvente hidrocarbonado o
halohidrocarbonado, entre -30° y 50°C , en presencia de un
catalizador de coordinación, con las precauciones habitua-
les de exclusión de oxígeno, vapor de agua y dióxido de car-
25 bono.

1 Puede encontrarse una revisión de los métodos prepara-
rativos y de los copolímeros y terpolímeros resultantes en
la obra Encyclopedia of Polymer Science & Technology, vol.
6, págs. 338-387, Interscience Publishers (1967). Puede ob-
5 servarse que el punto de fusión de los copolímeros de etile-
no está relacionado en la mayoría de los casos con el con-
tenido en etileno del copolímero, dando lugar a copolímeros
con punto de fusión más alto las cantidades crecientes de
etileno. Este punto está ilustrado en la referencia que aca-
10 bamos de citar.

 En la realización donde el etileno es copolimeriza-
do con una α -olefina y un dieno no conjugado, estos dos
últimos pueden seleccionarse entre los respectivos grupos
antes descritos. Los terpolímeros preferidos se preparan a
15 partir de etileno, una α -olefina de cadena abierta, de 2
a 18 átomos de carbono y una diolefina no conjugada de ca-
dena abierta conteniendo por lo menos un doble enlace ter-
minal. La polimerización se realiza en un disolvente hidro-
carbonado o halohidrocarbonado inerte, en presencia de un
20 catalizador de coordinación y a temperaturas comprendidas
entre la ambiente y 150°C. Son especialmente preferidos los
terpolímeros de etileno/propileno/1,4-hexadieno.

 Otro terpolímero que puede utilizarse en las composi-
ciones de esta invención es un copolímero vulcanizable por
25 azufre de etileno, por lo menos una α -monoolefina con la

1 estructura R-CH=CH₂, donde R es un radical alquilo de no
más de 8 átomos de carbono, y por lo menos un 2-alquilynor-
bornadieno de unos 8 a 24 átomos de carbono; este copolíme-
ro tiene un índice de yodo comprendido entre 5 y 60. El 2-
5 alquilynorbornadieno puede ser descrito mediante la siguien-
te fórmula:



10 donde R' es un radical alquilo C₁-C₁₇.

Son ejemplos representativos los siguientes: 2-metil-
norbornadieno, 2-etilnorbornadieno, 2-propilnorbornadieno,
2-isopropilnorbornadieno, 2-n-butilnorbornadieno, 2-isobutil-
norbornadieno, 2-terc-butilnorbornadieno, 2-n-amilnorbornadie-
15 no, 2-(3-metilbutil)norbornadieno, 2-neopentilnorbornadieno,
2-n-hexilnorbornadieno, 2-n-octilnorbornadieno, 2-n-nonilnor-
bornadieno, 2-n-dodecilnorbornadieno y 2-n-heptadecilnorbor-
nadieno.

20 Los copolímeros de etileno/ α -olefina/2-alquilynorbor-
nadieno pueden ser preparados poniendo en contacto etileno,
por lo menos una α -monoolefina y por lo menos un 2-alquil-
norbornadieno en solución en disolventes inertes específi-
cos, con catalizadores de coordinación específicos, como se
describe más adelante, a temperaturas comprendidas entre
25 unos 20°C y 100°C y a la presión atmosférica o superatmosfé-

1 rica. Como es habitual, deben expulsarse el oxígeno, el va-
pør de agua y el dióxido de carbono. Los copolímeros obte-
nidos como resultado de este procedimiento son elastómeros
cauchíferos, de elevado peso molecular, susceptibles de ser
5 vulcanizados con azufre para formar vulcanizados elastomé-
ricos.

Otro copolímero de etileno útil es un copolímero
cauchífero de etileno, por lo menos una α -olefina de estruc-
tura $R-CH=CH_2$, donde R es un radical alquilo C_1-C_8 , y dici-
10 clopentadieno, con la condición de que el copolímero debe
contener como mínimo alrededor de 20 % en peso de unidades
etileno, como mínimo alrededor de 25 % en peso de dichas uni-
dades de α -olefina y alrededor de 0,5 a 10 % en peso de uni-
dades de dicitlopentadieno. Estos copolímeros pueden ser
15 preparados por contacto de etileno, por lo menos una de di-
chas α -olefinas y dicitlopentadieno en solución en tetra-
coroetileno, con catalizadores de coordinación específicos,
como los descritos más adelante, a una temperatura comprendi-
da entre unos 20°C y 100°C y en ausencia de oxígeno y vapor
20 de agua. Los copolímeros obtenidos como resultado de este
procedimiento son elástomeros cauchíferos, de elevado peso
molecular, capaces de ser vulcanizados con azufre para for-
mar vulcanizados elastoméricos resistentes y resilientes.
Los copolímeros representativos son: terpolímero de etile-
25 no-propileno-dicitlopentadieno, que es el preferido, terpo-

1 límero de etileno-1-buteno-diciclopentadieno, tetrapolímero
ro de etileno-propileno-1-buteno-diciclopentadieno y terpo-
límero de etileno-5-metil-1-heptendiciclopentadieno. Para
5 que estos copolímeros sean elastoméricos, deben contener
como mínimo alrededor de 20 % en peso de unidades de etile-
no monómero, por lo menos alrededor de 25 % en peso de unida-
des de $R-CH=CH_2$ monómero (como las descritas) y no más de
alrededor de 10 % en peso de unidades de diciclopentadieno
monómero. La concentración de unidades de etileno monómero
10 oscila en general entre 20 % y 74,5 % en peso aproximadamente.

COPOLIETERESTER SEGMENTADO (B). Este se obtiene por
reacción en una mezcla de por lo menos un glicol de cadena
larga, por lo menos un diol de bajo peso molecular y por lo
15 menos un ácido dicarboxílico. El glicol de cadena larga y
el ácido dicarboxílico reaccionan para formar segmentos de
la cadena de copolieteréster que son denominados unidades
éster de cadena larga. Las unidades éster de cadena corta
son segmentos de la cadena de copolieteréster que son el
20 producto de reacción del diol de bajo peso molecular y el
ácido dicarboxílico. La reacción se lleva a cabo por métodos
y en condiciones convencionales. Las unidades éster de cade-
na corta deben seleccionarse de manera que un polímero forma-
do exclusivamente por unidades éster de cadena corta y con
25 un peso molecular en el intervalo de formación de fibra
(>5000) tenga un punto de fusión de $150^{\circ}C$ como mínimo. El

1 punto de fusión se determina por calorimetría de barrido
diferencial utilizando el procedimiento descrito más ade-
lante.

5 En general, las unidades éster de cadena larga y
de cadena corta se combinan para formar el polímero de co-
polieteréster de acuerdo con sus tendencias a reaccionar
bajo las condiciones utilizadas. Este orden de combinación
puede denominarse al azar o estadístico. Las diversas uni-
dades éster se combinan en una relación de cabeza a cola a
10 través de ligandos éster formando un polímero esencialmen-
te intralineal. La configuración exacta de la cadena polimé-
rica no es crítica siempre que se cumplan los diversos pará-
metros de sustancias reaccionantes y proporciones.

15 Los polímeros de copolieteréster útiles en esta in-
vención contienen de 5 a 85 % en peso de unidades éster de
cadena larga y por lo menos 50 moles por ciento del total
de unidades éster de cadena corta del mismo tipo, es decir,
derivadas de un tipo de ácido y un tipo de diol de bajo pe-
so molecular. Los polímeros de copolieteréster preferidos
20 también tienen una viscosidad inherente de 0,75 como míni-
mo, determinada por el método descrito más adelante.

25 Los polímeros de copolieteréster útiles en esta
invención pueden ser preparados convenientemente por reac-
ción convencional de intercambio de éster. Un procedimiento
preferido consiste en calentar a unos 150-260°C el éster di-

1 metílico de un ácido dicarboxílico con un glicol de cadena
larga y un exceso molar de un diol de cadena corta, en pre-
sencia de un catalizador de intercambio de éster. El meta-
nol formado por la reacción de intercambio se separa por
5 destilación y se continúa calentando hasta que cesa el des-
prendimiento de metanol. La reacción de intercambio o poli-
merización es típicamente completa dentro de algunos minu-
tos a algunas horas, de acuerdo con la temperatura particu-
lar, el catalizador, el exceso de glicol y las sustancias
10 reaccionantes utilizados. Este procedimiento da lugar a un
prepolímero de bajo peso molecular que puede ser transforma-
do en un copolietéster de elevado peso molecular por inter-
cambio adicional de éster, como se describe aquí. El prepo-
límero de éster de bajo peso molecular puede ser preparado
15 por otros procedimientos de intercambio de éster. Puede hacer-
se reaccionar un glicol de cadena larga con un homopolímero
o copolímero de éster de cadena corta, de peso molecular alto
o bajo, en presencia de un catalizador de intercambio de és-
ter hasta que se produce un prepolímero de éster estadísti-
20 co por la reacción de intercambio. El homopolímero o copolí-
mero de éster de cadena corta puede ser preparado por inter-
cambio de éster a partir de ésteres dimetílicos y dioles de
bajo peso molecular, como antes, o a partir de ácidos libres
con acetatos de diol. El copolímero éster de cadena corta
25 puede ser preparado por esterificación directa de ácidos,

1 anhídridos o cloruros de ácido apropiados con dioles o,
 alternativamente, por reacción de los ácidos con éteres o
 carbonatos cíclicos. El prepolímero de éster también puede
5 ser preparado empleando un glicol de cadena larga en lugar
 de un diol o empleando una mezcla de sustancias reaccionantes.

 El peso molecular del prepolímero de éster es aumentado separando del prepolímero el exceso de diol de cadena corta por destilación. Esta operación es frecuentemente denominada "policondensación". Durante la destilación se produce
10 un intercambio de éster adicional para aumentar el peso molecular y randomizar todavía más las distribuciones de las unidades copolietéster. Las condiciones de destilación son típicamente menos de 1 mm Hg, a 220-280°C. Puede agregarse anti-oxidantes, como sim-di-β-naftil-p-fenilendiamina y 1,3,5-tri-
15 metil-2,4,6-tri(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benceno, para reducir la degradación.

 Para aumentar la velocidad de intercambio de éster, pueden emplearse catalizadores para las etapas de prepolímero y policondensación. Puede utilizarse uno cualquiera de una
20 amplia variedad de catalizadores conocidos, pero se prefieren los titanatos orgánicos, tales como titanato de tetrabutilo, solos o combinados con acetatos de magnesio o cinc.

 Son muy eficaces los titanatos complejos derivados de alcóxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos y los ésteres titánicos. Otros catalizadores que pueden utilizarse
25

1 son los titanatos inorgánicos (como titanato de lantano),
mezclas de acetato cálcico/trióxido de antimonio y alcóxidos
de litio y magnesio.

5 Las polimerizaciones de intercambio de éster se lle-
van a cabo generalmente en estado fundido sin adición de di-
solvente, pero puede utilizarse un disolvente inerte para fa-
cilitar la eliminación de componentes volátiles de la masa
a bajas temperaturas. Pueden utilizarse métodos continuos
y discontinuos para cualquier fase de la preparación del po-
10 límero de copoliéster. La policondensación del prepolí-
mero también puede realizarse en fase sólida, calentando un
prepolímero sólido finamente dividido a vacío o en una co-
rriente de gas inerte para separar el diol de bajo peso mole-
cular liberado.

15 Los glicoles de cadena larga que pueden ser utiliza-
dos para producir los polímeros de copoliéster son gli-
coles esencialmente lineales que contienen grupos hidroxí-
en la cadena que son terminales o tan terminales como sea
posible, y con un peso molecular superior a unos 400 y
20 preferiblemente entre 400 y 6000.

Los glicoles de cadena larga que pueden ser utiliza-
dos para preparar los polímeros de copoliéster útiles
en esta invención son los poli(óxidos de alquileo)glicoles
donde el grupo alquileo contiene de 2 a 9 átomos de carbo-
25 no, tales como:

1 poli(óxido de etileno)glicol,
poli(óxido de 1,2- y 1,3-propileno)glicol,
poli(óxido de tetrametileno)glicol,
poli(óxido de pentametileno)glicol,
5 poli(óxido de hexametileno)glicol,
poli(óxido de heptametileno)glicol,
poli(óxido de octametileno)glicol,
poli(óxido de nonametileno)glicol,
poli(óxido de 1,2-butileno)glicol;
10 copolímeros estadísticos o de bloque de óxido de etileno y
óxido de 1,2-propileno y poliformales preparados por reac-
ción de formaldehído con glicoles, tales como pentameten-
glicol o mezclas de glicoles, tales como una mezcla de tetra-
metilenglicol y pentametilenglicol.

15 Los glicoles de cadena larga preferidos son el poli-
(óxido de tetrametileno)glicol, poli(óxido de etileno)gli-
col, poli(óxido de 1,2-propileno)glicol y poli(óxido de
1,2-propileno)glicol terminados con unidades de óxido de
etileno.

20 Los ácidos dicarboxílicos que pueden ser utilizados
para producir polímeros útiles de copolieteréster son los
ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáti-
cos de bajo peso molecular, es decir, con un peso molecular
inferior a 300 aproximadamente. El término ácidos dicarboxí-
25 licos, en el sentido utilizado aquí, incluye los equivalen-

1 tes de ácido con dos grupos carboxilo funcionales que se
comportan esencialmente como los ácidos dicarboxílicos en
la reacción con los glicoles y dioles, formando polímeros
de copoliéster. Estos equivalentes son los ésteres,
5 derivados formadores de éster, tales como haluros de áci-
do y anhídridos y otros derivados que se comportan práctica-
mente como los ácidos dicarboxílicos formando ésteres con
los glicoles y dioles. El requisito sobre el peso molecular
se refiere al ácido y no a su equivalente, éster o derivado
10 formador de éster. Así, están incluidos los ésteres de un
ácido dicarboxílico con un peso molecular mayor de 300 o un
equivalente de un ácido dicarboxílico con un peso molecular
mayor de 300 siempre que el ácido tenga un peso molecular
inferior a 300 aproximadamente. Los ácidos dicarboxílicos
15 pueden contener cualquier grupo sustituyente o combinacio-
nes de grupos sustituyentes que no interfieran sustancial-
mente con la formación del polímero de copoliéster ni con
el uso del polímero en el procedimiento de esta invención.

20 El término ácidos dicarboxílicos alifáticos, en el
sentido utilizado aquí, se refiere a los ácidos carboxílicos
que contiene dos grupos carboxilo unidos cada uno de ellos a
un átomo de carbono saturado. Si el átomo de carbono al cual es
25 tá unido el grupo carboxilo es saturado y se encuentra en un
anillo, el ácido es cicloalifático.

El término ácidos dicarboxílicos aromáticos, en el sen

1 tido utilizado aquí, se refiere a los ácidos dicarboxíli-
còs con dos grupos carboxilo unidos a un átomo de carbono
situado en un anillo bencénico aislado o fusionado. No es
necesario que ambos grupos carboxilo funcionales estén uni-
5 dos al mismo anillo aromático y cuando hay presente más de
un anillo, pueden estar unidos por radicales divalentès ali-
fáticos o aromáticos o por radicales divalentes como -O- o
-SO₂-.

10 Son representativos de los ácidos alifáticos y ciclo-
alifáticos que pueden ser utilizados para esta invención el
ácido sebácico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-
ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido glutárico,
ácido succínico, ácido oxálico, ácido azelaico, ácido dietil-
malónico, ácido alilmalónico, ácido 4-ciclohexen-1,2-dicar-
15 boxílico, ácido 2-etilsubérico, ácido 2,2,3,3-tetrametilsuc-
cínico, ácido ciclopentanodicarboxílico, ácido decahidro-
1,5-naftilendicarboxílico, ácido 4,4'-biciclohexildicarboxí-
lico, ácido decahidro-2,6-naftilendicarboxílico, ácido 4,4'-
metilen-bi(ciclohexil)carboxílico, ácido 3,4-furandicarbo-
20 xílico y ácido 1,1-ciclobutanodicarboxílico. Los ácidos ali-
fáticos preferidos son los ácidos ciclohexandicarboxílicos y
el ácido adípico.

25 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos representativos
que pueden ser utilizados son el ácido ftálico, tereftálico
e isoftálico, ácido bibenzoico, compuestos dicarboxi susti-

1 tuídos con dos núcleos bencénicos tales como bi(p-carboxi-
fenil)metano, ácido p-oxi(p-carboxifenil)benzoico, etilen-
bi(ácido p-oxibenzoico), ácido 1,5-naftalendicarboxílico,
5 ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido 2,7-naftalendicarbo-
xílico, ácido fenantrendicarboxílico, ácido antracendicar-
boxílico, ácido 4,4'-sulfonildibenzoico, derivados alquíli-
cos C₁-C₁₂ y de sustitución en el anillo de los mismos, ta-
les como los derivados halogenados, alcoxilados y arilados.
Los hidroxiaácidos como el ácido p-(β-hidroxietoxi)benzoico
10 también pueden ser utilizados siempre que también haya presen-
te un ácido dicarboxílico aromático.

 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos constituyen una
clase preferida para la preparación de los polímeros de copo-
lieteréster útiles en esta invención. Entre estos ácidos
15 aromáticos, se prefieren los de 8 a 16 átomos de carbono,
especialmente los ácidos fenildicarboxílicos, es decir, los
ácidos ftálico, tereftálico e isoftálico.

 Los dioles de bajo peso molecular que pueden ser uti-
lizados son dioles alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos
20 con un peso molecular inferior a 250 aproximadamente y dos
grupos hidroxilo funcionales. Están incluidos los equivalentes
diólicicos que forman ésteres con los ácidos dicarboxíli-
cos y el requisito sobre el peso molecular es aplicable so-
lamente al diol y no a su equivalente. Estos equivalentes
25 son ilustrados por óxido de etileno y carbonato de etileno,

1 que pueden ser utilizados en lugar de etilenglicol. Sin
embargo, el etilenglicol no puede ser utilizado como diol
de bajo peso molecular cuando la totalidad o parte del
ácido dicarboxílico es un ácido alifático debido a la es-
5 tabilidad hidrolítica relativamente baja de los copolietér-
ésteres que contienen estas unidades éster de cadena corta.

Los términos alifático, cicloalifático y aromático
utilizados para definir los dioles útiles en esta invención
tienen el mismo significado general que el aplicado a los
ácidos dicarboxílicos y glicoles aquí descritos, siendo la
10 situación de los grupos hidroxilo funcionales el factor de-
terminante similar a la situación de los grupos carboxilo
para los ácidos dicarboxílicos.

Los dioles de bajo peso molecular preferidos en el
15 procedimiento de esta invención son los dioles de 2 a 15
átomos de carbono como etilenglicol, 1,2-propilenglicol,
1,3-propilenglicol, isobutilenglicol, tetrametilenglicol,
pentametilenglicol, 2,2-dimetiltrimetilenglicol, hexameti-
lenglicol, decametilenglicol, dihidroxiciclohexano, ciclo-
20 hexanodimetanol, éter hidroquinon-bi(β -hidroxietílico), re-
sorcinol, hidroquinona, 1,5-dihidroxi-naftaleno, etc. Son
especialmente preferidos los dioles alifáticos que con-
tienen de 2 a 8 átomos de carbono. También pueden utili-
zarse los bisfenoles, como bis(p-hidroxí)difenilo, bis(p-
25 hidroxifenil)metano y bis(p-hidroxifenil)propano.

1 Los copolietésteres preferidos se preparan a partir
de ácido tereftálico, opcionalmente conteniendo hasta 30 %
de ácido isoftálico o ftálico, butanodiol-1,4 y politetra-
metilen-éter-glicol.

5 Pueden incorporarse cargas y pigmentos a la mezcla
para aumentar la tenacidad y la resistencia al calor, v.g.
sílice finamente dividida, alúmina o carbonato cálcico.
El uso de cargas permite obtener mejoras sustanciales en
las propiedades y facilita la preparación de las mezclas
10 en las que las proporciones de copolímero de etileno y co-
polietéster son próximas a los límites de esta invención.
El uso de cargas de sílice precipitada, incluso en cantida-
des limitadas de algunos pocos por ciento, facilita la mez-
cla de los polímeros preferidos en las proporciones prefe-
15 ridas. Puede agregarse del 1 al 30 % del peso de la mezcla.
Pueden utilizarse aditivos de auxiliares de elaboración
para reducir todavía más la viscosidad en estado fundido de
las mezclas para una aplicación más fácil; entre éstos se
20 prefiere el terfenilo. También pueden incorporarse antioxi-
dantes y estabilizantes a los polímeros para mejorar la es-
tabilidad térmica y oxidativa a temperaturas elevadas.

 La mezcla del copolietéster y del copolímero de
etileno puede ser efectuada por diversos métodos, tales
como mezclas sobre rodillos calientes, mezcla en estado
25 fundido o mezcla en solución y después separación del di-

1 solvente. Un procedimiento satisfactorio a pequeña escala
 consiste en agitar los dos polímeros juntos en una atmós-
 fera inerte, en un matraz sumergido en un baño de calefac-
 ción. Un método preferido consiste en mezclar en seco los
5 polímeros en forma de polvo o gránulos y extruir la mezcla
 seca con una extruidora del tipo de husillo. La mezcla en
 estado fundido de los dos polímeros en ausencia de cualquier
 auxiliar de elaboración, como disolventes o plastificantes,
 requiere operaciones a temperaturas próximas o superiores
10 al punto de ablandamiento de los polímeros, es decir, alre-
 dedor de 150-250°C. La presencia de una carga como la sílice
 no reduce la temperatura de mezcla requerida.

 Si el copolímero de etileno es designado por A y el
 copoliéster por B, estos deben ser mezclados en unas pro-
15 porciones de 1:20 a 20:1 en peso, con las condiciones de
 que (a) cuando dicho copoliéster contiene menos del
 20 % en peso de unidades éster de cadena larga, la relación
 A:B es inferior a 1:2 o superior a 2:1 y (b) cuando dicho
 copolímero de etileno tiene un punto de fusión no superior
20 a 25°C, la relación A:B no es mayor de 1:1. Estas condicio-
 nes excluyen las composiciones en las que los dos polímeros
 no consiguen formar mezclas con buena tenacidad.

 Es sorprendente que dos polímeros que difieren tanto
 en polaridad puedan ser entremezclados eficazmente para for-
25 mar una mezcla tenaz. Sin pretender quedar limitados por nin

1 guna hipótesis, se cree que se obtienen mezclas estables
y tenaces debido al intermezclado o enmarañamiento de las
regiones cristalinas presentes en ambos polímeros. Cuando
el copolímero de etileno tiene un punto de fusión inferior
5 a 25°C, el número de regiones cristalinas es insuficiente
para que se produzca un enmarañamiento efectivo, a no ser
que se mezclen con él cantidades sustanciales de copoliet-
teréster. Cuando el copolietéster contiene menos del 20 %
de unidades éster de cadena larga, la cristalinidad es tan
10 alta que se evita en gran parte el entremezclado con las
regiones cristalizadas del copolímero de etileno. El hecho
de que ciertas cargas como la sílice aumenten la facilidad
de mezclado concuerda con esta hipótesis.

 Las mezclas preferidas derivan de copolímeros de eti-
15 leno con puntos de fusión de 35-65°C y copolietésteres
que contienen de 35 a 65 % en peso de unidades éster de ca-
dena larga. Estos polímeros pueden ser mezclados en propor-
ciones que oscilan entre 1:20 y 20:1 pero en general se
prefieren las mezclas comprendidas entre 1:20 y 1:1, donde
20 la relación es la del copolímero de etileno (A) al copoliet-
teréster (B).

 Aunque anteriormente se han descrito métodos de mez-
clado convencionales, no obstante es sorprendente que la
adición de un polímero hidrocarbonado no polar (el copolí-
25 mero de etileno) al elastómero del copolietéster, que es

1 muy polar, dé lugar a una mezcla tan buena. El copolieter-
éster ni siquiera se hinchará en un agente de hinchamiento
no polar tal como el hexano mientras que el copolímero de
5 etileno se disolverá en este agente; sin embargo, los dos
elastómeros tienen una miscibilidad suficiente o por lo
menos son tan compatibles entre sí en la mezcla que se man-
tiene la tenacidad tradicional del elastómero del copolie-
teréster. Esto viene indicado por los elevados valores de
la R_T y el A_R (resistencia a la tracción a la ruptura y
10 alargamiento a la ruptura, respectivamente). La presencia
del copolímero de etileno en la mezcla también reduce la
dureza del copolieteréster sin modificar la temperatura de
fusión del mismo. Al mismo tiempo, la resistencia al calor
de la mezcla es superior a la del copolieteréster.

15 Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Todas
las partes, proporciones y porcentajes aquí descritos y en
toda la memoria se dan en peso, salvo indicación en contra-
rio.

EJEMPLOS

20 Se prepara el copolieteréster A por intercambio de
éster de 4,53 moles de tereftalato de dimetilo (DMT), 1,27
moles de isoftalato de dimetilo (DMI), 1,0 moles de poli-
tetrametilen-éter-glicol (PTMEG-980) (con un peso molecu-
lar promedio en número de 980 aproximadamente) y un exce-
25 so de 1,4-butanodiol, en presencia de un catalizador de tí-

1 tanato de tetrabutilo/acetato magnésico y un estabilizante,
1,6-bi{3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionamido}he-
xano. El intercambio de éster se realiza a la presión atmos-
férica y a una temperatura final de hasta 220°C. El intercam-
5 bio de éster va seguido de policondensación a 250°C a una
presión de unas 133 Pa durante unos 90 minutos. El polímero
resultante tiene una viscosidad inherente de alrededor de
1,4 dl/g. Contiene 51 % en peso de unidades éster de cadena
larga.

10 El copolieteréster B se prepara por intercambio de
éster de 7,6 moles de DMT, 1 mol de PTMEG-980 y un exceso
de 1,4-butanodiol, empleando las condiciones de intercambio
de éster y de policondensación y el catalizador y el esta-
bilizante descritos para la preparación del copolieteréster
15 A. El copolieteréster B tiene una viscosidad inherente de
1,4 dl/g aproximadamente. Contiene un 40 % en peso de unida-
des éster de cadena larga.

20 El copolieteréster C se prepara por intercambio de
éster de 16,3 moles de DMT, 1,6 moles de ftalato de dime-
tilo, 1 mol de PTMEG-980 y un exceso de 1,4-butanodiol,
utilizando las condiciones de intercambio de éster y poli-
condensación y el catalizador descritos para la prepara-
ción del copolieteréster A. El copolieteréster C tiene una
25 viscosidad inherente de 1,3 dl/g aproximadamente. Contiene
22 % en peso de unidades éster de cadena larga.

1 El copolímero de etileno A es un terpolímero que
contiene 72 % en peso de unidades etileno, 24 % de unida-
des propileno y alrededor de 4 % de unidades derivadas de
5 1,4-hexadieno. El polímero tiene un punto de fusión de
50°C aproximadamente. La viscosidad Mooney, ML-10, a
120°C es alrededor de 60; véase ASTM D 1646-63.

Las viscosidades inherentes de los copolietérés-
teres descritas anteriormente se miden a 30°C, a una con-
centración de 0,5 g/dcl en m-cresol.

10 Los puntos de fusión del polímero se determinan
por calorimetría de barrido diferencial. Antes de la de-
terminación del punto de fusión, se acondicionan las mues-
tras de polímero calentándolas a 30°C por encima del pun-
to de fusión aparente y enfriando a 25°C a una velocidad
15 de 10°C/minuto. La velocidad de calefacción empleada para
la determinación real del punto de fusión es de 10°C/mi-
nuto.

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

Módulo a 100 % de alargamiento, M_{100}	D412
Deformación permanente al 100 % de alarga- miento, DP_{100}	D412
Módulo a 300 % de alargamiento, M_{300}	D412
25 Resistencia a la tracción, R_T	D412

1	Deformación permanente a la ruptura, DP_R	D412
	Alargamiento a la ruptura, %	D412
	Dureza Shore A	D676
	Dureza D	D1484

5 En todos los ejemplos se han empleado las unidades métricas. La tensión y la presión se dan en MPa (megapascals) de acuerdo con el Sistema Internacional de Unidades.
Nota: 1000 psi = 6,895 MPa = 70,3 kg/cm².

EJEMPLO 1

10 Se preparan tres mezclas de polímeros a partir de copoliéster A y copolímero de etileno A. Las proporciones y propiedades de las mezclas así como las propiedades de los polímeros de partida se encuentran en la Tabla I.

15 Las mezclas se preparan pesando lotes de 60 g del material total. Antes de mezclar en estado fundido, los polímeros se secan durante una hora a 100°C en una estufa de vacío con corriente de nitrógeno. La mezcla en estado fundido se realiza en un plastógrafo Brabender provisto de paletas Sigma, que funciona a 75 rpm y a una temperatura de
20 180°C. Los polímeros se agregan al plastógrafo durante un periodo de unos 2 minutos y se continúa mezclando después durante 10 minutos. Las muestras para los ensayos físicos se preparan por moldeo por compresión de planchas de 76 x 136 x 1,9 mm, utilizando un ciclo de moldeo de 3 minutos
25 a 180°C seguido de 5 minutos a unos 25°C y a una presión de

1 7 MPa aproximadamente.

TABLA I

	A	B	C	D	E
5 Copolietéster A, partes	100	80	50	20	-
Copolímero de etileno A, partes	-	20	50	80	100
Dureza Shore A	92	90	85	79	77
Dureza Shore D	40	35	30	25	26
M ₁₀₀ , MPa	6,9	5,5	4,0	2,1	2,5
10 M ₃₀₀ , MPa	9,6	7,6	5,5	3,1	4,1
R _T , MPa	37,2	20,7	12,4	12,4	12,4
A _R , %	885	825	700	700	600
DP ₁₀₀ , %	17	18	15	10	7
15 Tenacidad relativa (R _T x A _R x 10 ⁻²)	329	171	87	87	74

Todas las mezclas presentan altos valores de R_T y A_R que dan lugar a elevados valores de la tenacidad relativa, es decir, valores superiores a 20. Sorprendentemente, ninguna de las mezclas presenta las bruscas reducciones de R_T y A_R y de la tenacidad relativa que son características de las mezclas en las que los componentes son incompatibles. Las mezclas en las que los componentes son incompatibles presentan unos valores de la tenacidad relativa muy por debajo de 20; es decir, valores tan bajos como 1,0 aproximadamente.

25 La adición de solamente 20 partes de copolímero de etileno A

1 al copolietéster A produce una reducción sustancial de la
dureza sin afectar gravemente a las propiedades a temperatura
elevada; por ejemplo, el M_{300} a 70°C del copolietéster A
es 4,8 MPa mientras que el de la mezcla 80/20 se reduce so-
5 lamente a 4,3 MPa.

EJEMPLO 2

Se preparan mezclas de polímeros utilizando las
proporciones indicadas en la Tabla II. Las propiedades de
las mezclas también se encuentran en la tabla.

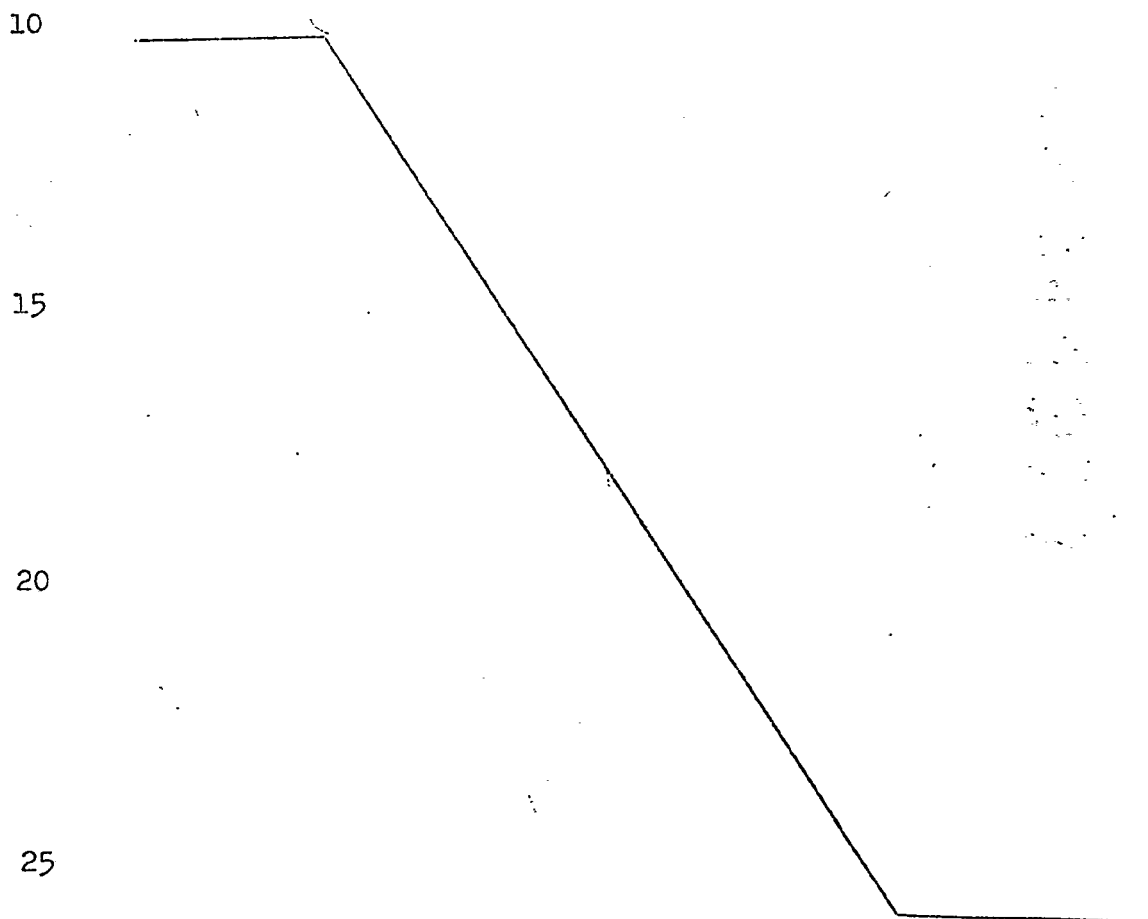


TABLA II

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	60	60	60	60	60	60	80	80
	Copolietéster, A, partes en peso							
	Copolietéster, B, partes en peso							
5	40	40	40	40	40	40	20	20
	Copolímero de etileno A, partes en peso							
	Carga de sílice*, partes en peso							
	Negro de humo SRF, partes en peso							
	7,1	9,9	7,1	8,4	8,1	10,1	7,4	15,2
	M ₁₀₀ , MPa							
	9,9	11,2	14,5	14,8	13,0	12,6	23,9	18,6
	R _T , MPa							
10	400	265	530	535	385	250	605	260
	AR, %							
	110	130	215	285	135	120	220	140
	DP _R , %							
	Tenacidad relativa (R _T x A _R x 10 ⁻²)							
	39,6	29,7	76,9	79,2	50,1	31,5	144,6	48,4
	Dureza Shore D							
	36	45	42	48	39	47	39	55

* Hi-Sil 233 - Sílice hidratada precipitada, PPG Industries, Pittsburgh, Pennsylvania.

15

20

25

1
3
5
10
15
20
25

TABLA II

	A	B	C
Copolieteréster, A, partes en peso	60		60
Copolieteréster, B, partes en peso		60	
Copolímero de etileno A, partes en peso	40	40	40
Carga de sílice*, partes en peso			20
Negro de humo SRF, partes en peso			
M ₁₀₀ , MPa	7,1	9,9	7,1
R _T , MPa	9,9	11,2	14,5
A _R , %	400	265	530
DP _R , %	110	130	215
Tenacidad relativa (R _T x A _R x 10 ⁻²)	39,6	29,7	76,9
Dureza Shore D	36	45	42

* Hi-Sil 233 - Sílice hidratada precipitada, PPG Industri

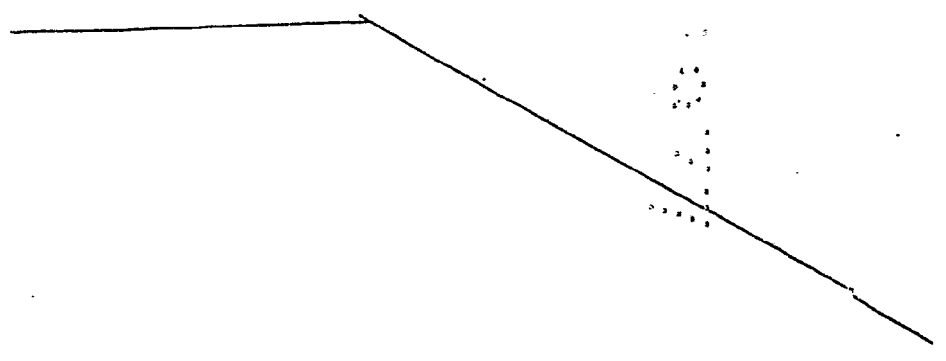


TABLA II

<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>
60		60		60		80	
	60		60		60		80
40	40	40	40	40	40	20	20
		20	20				
				20	20		
7,1	9,9	7,1	8,4	8,1	10,1	7,4	15,2
9,9	11,2	14,5	14,8	13,0	12,6	23,9	18,6
400	265	530	535	385	250	605	260
110	130	215	285	135	120	220	140
39,6	29,7	76,9	79,2	50,1	31,5	144,6	48,4
36	45	43	48	39	47	39	55

recipitada, PPG Industries, Pittsburgh, Pennsylvania.

1 Las mezclas A y C se preparan mezclando en un Ban-
bury utilizando una temperatura de unos 180°C. Las otras
mezclas se preparan en una extruidora de husillos gemelos
que funciona a 180°C para las mezclas E y G y a 225°C pa-
5 ra las mezclas B, D, F y H. En la preparación de mezclas
que contienen carga (mezclas C, D, E y F), primero se mezcla
la carga con el copolímero de etileno A en un Banbury y la
mezcla madre resultante se mezcla con el copolieteréster A
o B en las proporciones indicadas.

10 Las mezclas para los ensayos físicos se preparan por
moldeo por inyección de dedales en una máquina de moldeo por
inyección de 28,3 g (1 onza) que opera a una temperatura del
tambor de 180°C para las mezclas A, C, E y G y a 220°C para
las mezclas B, D, F y H. La presión del pistón es de 82 MPa,
15 la duración del ciclo es de 1 minuto y la temperatura del
molde es de 25°C.

Como puede verse en los resultados mostrados en la
Tabla II, todas las mezclas presentan buena tenacidad, es
decir, un valor superior a 20. La presencia de carga de sí-
lice da lugar a mezclas con excepcional tenacidad. Para
20 obtener la reducción máxima de la dureza, debe evitarse el
uso de cargas o reducir al mínimo la cantidad de carga, como
puede verse comparando la dureza de las mezclas A, C y E a
base de copolieteréster A y las mezclas B, D y F a base de
25 copolieteréster B.

1

EJEMPLO 3

5

Se preparan tres mezclas de copolietéster C y copolímero de etileno A empleando las proporciones indicadas en la Tabla III. Se utiliza el procedimiento del Ejemplo 1 para preparar las mezclas B y D, a excepción de que la temperatura en el plastógrafo Brabender es 225°C. También se preparan muestras para ensayos físicos de las mezclas B y D por los procedimientos del Ejemplo 1, a excepción de que el moldeo por compresión se realiza a 225°C.

10

La mezcla C se prepara mezclando los polímeros en una mezcladora Brabender a 225°C y las muestras para ensayos físicos se preparan por moldeo por inyección en las condiciones del Ejemplo 2, con una temperatura del tambor de 225°C.

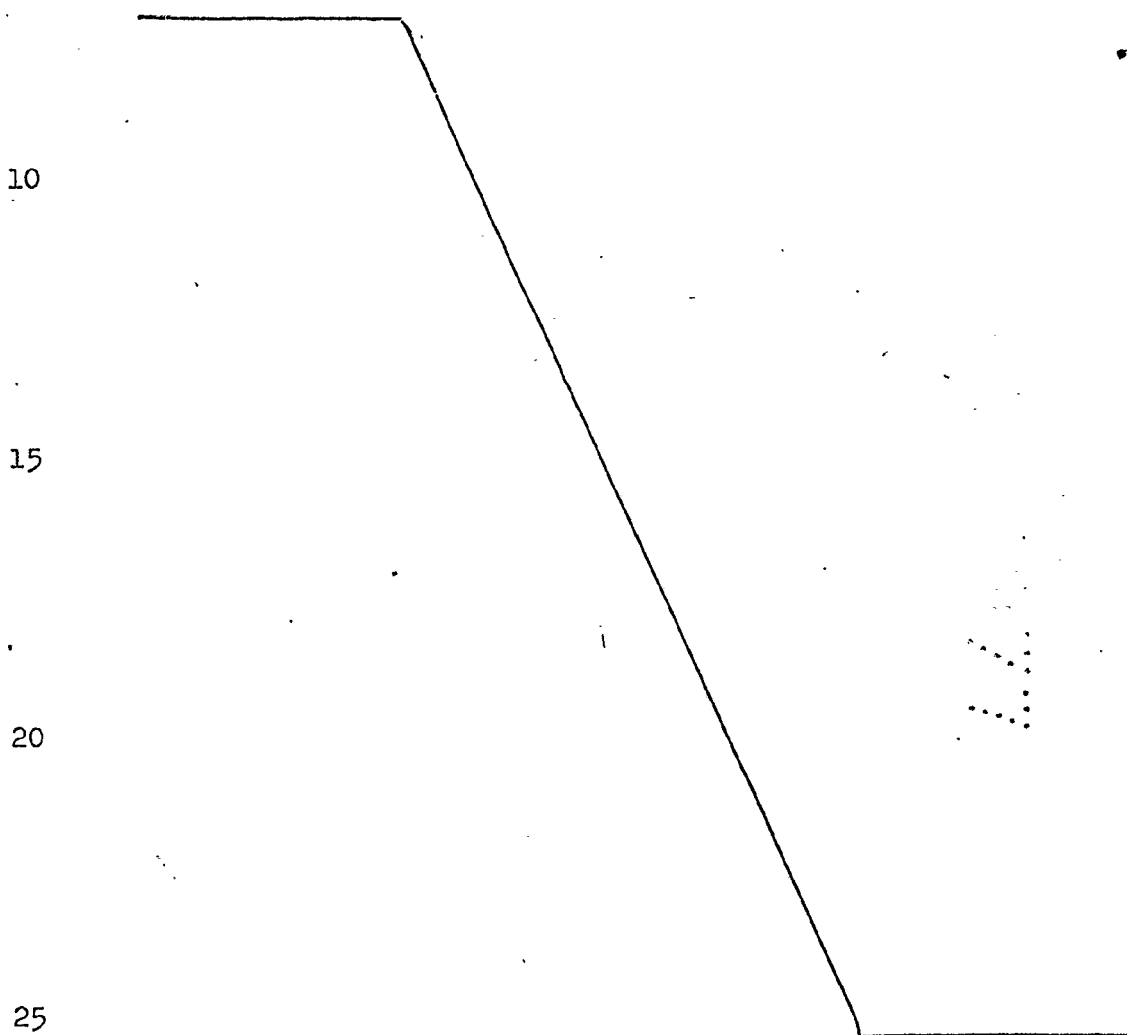
15

TABLA III

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
Copolietéster C, partes	100	80	50	20	-
Copolímero de etileno A, partes	-	20	50	80	100
20 Dureza Shore A	-	97	92	83	77
Dureza Shore D	63	55	42	29	26
M ₁₀₀ , MPa	17,2	13,7	7,6	2,3	2,5
M ₃₀₀ , MPa	24,3	17,9	9,9	2,8	4,1
R _T , MPa	43,4	21,8	13,8	10,8	12,4
A _R , %	530	420	470	720	600
DP ₁₀₀ , %	-	38	30	19	7
25 Tenacidad relativa (R _T x A _R x 10 ⁻²)	230	92	65	78	74

1 Los resultados anteriores ponen de manifiesto la reducción de la dureza asociada a la adición de copolímero de etileno al copolieteréster mientras que la tenacidad se mantiene.

5 En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:



1

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la preparación de una composición de elastómeros segmentados de copoliéster, que comprende un poliéster, un copolímero de etileno, y opcionalmente, una carga o pigmento, que consiste en combinar adecuadamente dicho copolímero de etileno que es un copolímero (A) en el que el comonomero está seleccionado entre el grupo formado por una α -olefina, una diolefina no conjugada o una mezcla de ambas, teniendo dicho copolímero un punto de fusión no mayor de 85°C y dicho poliéster que es un copoliéster segmentado (B) constituido por 15-95% en peso de unidades éster de cadena corta que pueden derivar de un ácido dicarboxílico con un peso molecular no superior a 300 y un diol con un peso molecular no superior a 250 y 5-85% en peso de unidades éster de cadena larga que pueden derivar de un ácido dicarboxílico con un peso molecular no superior a 300 y un poli-(oxialquilen)glicol con un peso molecular de 400 a 6000, teniendo dicho copoliéster un punto de fusión de 100°C como mínimo la relación ponderal de A:B en dicha mezcla es de 1:20 a 20:1, en estado fundido o en disolución, en cuyo caso después se separa el disolvente, a una temperatura inferior a 250°C con las condiciones de que (a) cuando dicho copoliéster contiene menos del 20% en peso de unidades éster de cadena larga, la relación de A:B es inferior a 1:2 o superior a 2:1 y (b) cuando di

1 cho copolímero de etileno tiene un punto de fusión no mayor
de 25°C, la relación de A:B no es mayor de 1:1.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, que
consiste además en incorporar a la composición una carga o
5 pigmento.

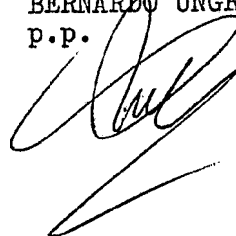
3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en
el que el copolímero de etileno (A) es un terpolímero de
etileno/propileno/1,4-hexadieno o de etileno/propileno/eti
lidennorborneno y el copoliéster (B) se prepara a par
10 tir de poli (tetrametilen-éter) glicol, 1,4-butanodiol y
ácido tereftálico, opcionalmente conteniendo hasta 30% del
ácido isoftálico o ftálico.

4.- Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita
15 por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSI
CION DE ELASTOMEROS SEGMENTADOS DE COPOLIESTER.

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

20

Madrid, 18 Junio 1.976
BERNARDO UNGRIA
P.P.



25