

ES	11	NUMERO	A1
	21	477.774/3	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		15-2-79	

AH



ESPAÑA

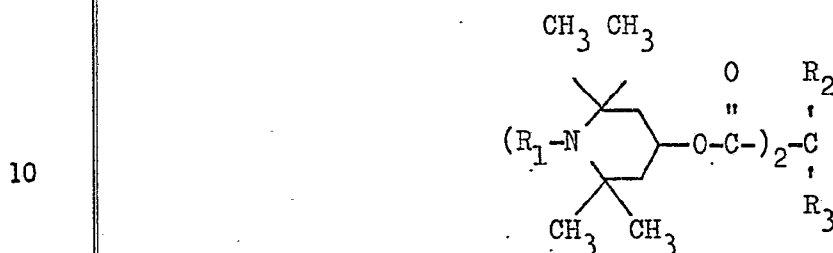
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
878.619	16-2-78	Estados Unidos
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L	
54 TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA COMPOSICION DE COPOLIE-TERESTERES ESTABILIZADA.		
71 SOLICITANTE (S)		
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Wilmington, Delaware 19898 - ESTADOS UNIDOS		
72 INVENTOR (ES)		
Guenther Kurt Hoeschele.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1 EXTRACTO DE LA INVENCION

Se estabilizan elastómeros de copolieterester, termoplásticos, frente al envejecimiento por calor y por la luz incorporando al copolieterester concentraciones eficaces de un antioxidante fenólico y un fotoestabilizador de amina impedida de fórmula



15 donde R₁ es hidrógeno o un radical alquilo de 1-12 átomos de carbono, R₂ y R₃ son radicales alquilo de 1-12 átomos de carbono, bencilo, ó 3,5-di-terc-butyl-4-hidroxibencilo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20 Los elastómeros de copolieterester termoplásticos forman una clase de polímeros de gran utilidad debido a sus extraordinarias propiedades químicas y a su excelente comportamiento en su tratamiento. Sin embargo, ya es sabido que los copolieteresteres son muy susceptibles de degradación oxidante inducida por la exposición al calor o a la luz. La degradación oxidante inducida termicamente se describe en un trabajo de G. K. Hoeschele, Angewandte Makromolekulare Chemie, 58/59, págs 299-319 (1977), que describe la degradación completa de copolieteresteres inestabilizados en 24 horas a 121°C. La rapidez de la degradación oxidante inducida por la luz se pone en evidencia por el fallo completo de 25 30 dos películas de 0,25 mm de copolieterester después de unas

1 6 semanas de exposición, tras los cristales, a la luz natural, al norte.

5 La solución clásica para los problemas de inestabilidad del tipo exhibido por los copolieteresteres ha sido la de añadirles una combinación de un antioxidante y un absorbente-UV. Estas medidas han resultado por lo general adecuadas en relación con polímeros tales como poliuretanos de base de polieter. En contraste con los poliuretanos, los copolieteresteres responden solo en forma limitada a la combinación de antioxidante y absorbente de UV. Este comportamiento contrario es otra evidencia de la susceptibilidad poco usual de copolieteresteres a la degradación oxidante.

15 En época relativamente reciente, se ha podido disponer de un nuevo tipo de fotoestabilizadores de elevada eficacia, caracterizados por la presencia de fracciones de piperidina, bloqueada. Se han evaluado un cierto número de dichos fotoestabilizadores en copolieteresteres en los que su comportamiento como fotoestabilizadores es bueno. La Solicitud de Patente Japonesa 75/91652 describe la utilización de una serie de fotoestabilizadores tipo piperidina bloqueada en combinación con antioxidantes fenólicos en copolieteresteres. Se ha visto que siguiendo las directrices allí marcadas, mejora indudablemente la fotoestabilización del copolieterester; sin embargo, la conducta en el envejecimiento por el calor es mucho más pobre cuando el fotoestabilizador está presente al compararla con el comportamiento en ausencia de fotoestabilizador. Esta deficiencia no puede corregirse por un simple aumento en la concentración de antioxidante fenólico. De manera que continúa existiendo la necesidad de composiciones de copolieterester que proporcionen simulta-

20

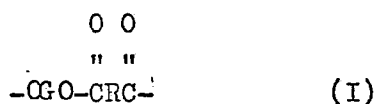
25

30

1 neamente un comportamiento sobresaliente en el envejecimien-
to por el calor y por la luz.

SUMARIO DE LA INVENCION

5 Se ha descubierto una nueva composición de copo-
lieterester, que contiene un fotoestabilizador de amina blo-
queada y un antioxidante fenólico, que tiene una extraordi-
naria resistencia a la degradación producida por el calor y
al envejecimiento por la luz. Más específicamente, esta in-
vención se refiere a una composición de copolieterester es-
10 tabilizada frente a la degradación oxidante debida a la ex-
posición al calor y luz, consistiendo esencialmente dicha
composición en un copolieterester formado por una multipli-
cidad de unidades de ester de cadena larga y unidades de es-
ter de cadena corta que se repiten unidas cabeza a cola por
15 uniones ester, estando representadas dichas unidades ester
de cadena larga por la fórmula



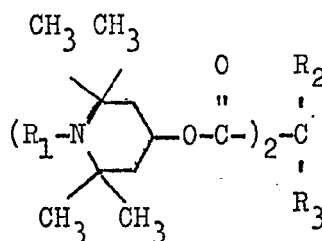
20 y estando representadas dichas unidades ester de cadena cor-
ta por la fórmula



25 donde G es un radical divalente que queda despues de la se-
paración de los grupos hidroxilo terminales de un poli(oxido
de alouilen)glicol que tiene un peso molecular medio en núme-
ro de aproximadamente 400-6000 y una relación atómica carbo-
no a oxígeno de aproximadamente 2,5-4,3; R es un radical di-
valente que queda despues de la separación de los grupos car-
30 boxilo de un ácido dicarboxílico aromático que tiene un peso

1 molecular menor de aproximadamente 300, y D es un radical
divalente que queda después de la separación de grupos hidro-
xilo de un diol que tiene un peso molecular menor de aproxi-
5 madamente 250; con tal que dichas unidades de ester de cade-
na corta asciendan a aproximadamente a un 15-95 por ciento
en peso de dicho copolieterester, y concentraciones eficaces
de un antioxidante fenólico y un fotoestabilizador de amina
bloqueada de fórmula

10



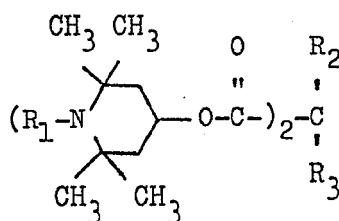
15

donde R₁ representa hidrógeno o un radical alquilo de 1-12,
preferiblemente 1-4, átomos de carbono y R₂ y R₃ representan
un radical alquilo de 1-12, preferiblemente 1-6, átomos de
carbono, bencilo, o 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo.

20

Las composiciones de copolieterester estabiliza-
das preferidas pueden prepararse por reacción de dicho poli-
(óxido de alquilen)glicol, dicho ácido dicarboxílico y dicho
diol en presencia de cantidades eficaces de un antioxidante
fenólico que es estable y sustancialmente no volátil durante
25 la polimerización y un fotoestabilizador de amina bloqueada
que tiene la fórmula

30



1 donde los sutituyentes R tienen el mismo significado que el
indicado antes. Las composiciones se pueden preparar también
por adición de antioxidante y/o fotoestabilizador al copo-
lieterester despues de la polimerización.

5 MEMORIA DESCRIPTIVA

Los nuevos copolieteresteres estabilizados lle-
van incorporadas cantidades eficaces de un fotoestabilizador
de amina bloqueada y un antioxidante fenólico. La combina-
ción de fotoestabilizador de amina bloqueada y antioxidante
10 fenólico es la que conduce a un copolieterester, que mues-
tra excelente resistencia a la degradación oxidante origina-
da por la exposición al calor y a la luz no presentada an-
tes por otros copolieteresteres.

El término de "unidades de ester de cadena lar-
15 ga" aplicado a las unidades de una cadena polímera de copo-
lieterester que se ha estabilizado se refiere al producto
de la reacción de un glicol de cadena larga con un ácido di-
carboxílico. Tales "unidades de ester de cadena larga", que
tienen una unidad que se repite en los copolieteresteres, co-
20 rresponden a la fórmula (I) anterior. Los glicoles de cadena
larga son glicoles polímeros que tienen grupos hidroxilo ter-
minales (o lo más cerca posible de los extremos) y un peso
molecular de aproximadamente 400-6000. Los glicoles de ca-
dena larga utilizados para preparar los copolieteresteres
25 son poli(óxido de alquilen)glicoles que tienen una relación
atómica carbono a oxígeno de aproximadamente 2,5-4,3. Son
glicoles de cadena larga representativos poli(óxido de eti-
len)glicol, poli(óxido de 1,2- y 1,3-propilen)glicol, poli(
óxido de tetrametilen)glicol, copolímeros al azar o copolí-
30 meros bloque de óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno,

1 y copolímeros al azar o copolímeros bloque de tetrahidrofurano con cantidades menores de un segundo monómero tal como óxido de etileno.

5 El término "unidades de ester de cadena corta" aplicado a las unidades de una cadena de polímero del copolieterester que se estabiliza se refiere a unidades de cadena de bajo peso molecular que tienen pesos moleculares inferiores a aproximadamente 550. Se obtienen por reacción de un diol de bajo peso molecular (por debajo de aproximadamente 10 250) con un ácido dicarboxílico aromático que tiene un peso molecular por debajo de aproximadamente 300, para dar las unidades de ester representadas por la anterior fórmula (II).

15 El término "dioles de peso molecular bajo" tal como aquí se emplea deberá interpretarse en el sentido de incluir aquellos derivados equivalentes que forman esteres, suponiendo, sin embargo, que el requisito del peso molecular pertenezca al diol solamente y no a sus derivados.

20 Se prefieren los dioles con 2-15 átomos de carbono tales como etilen, propilen, tetrametilen, pentametilen, 2,2-dimetiltrimetilen, hexametilen, y decametilenglicoles, dihidroxiciclohexano, ciclohexandimetanol.

25 El término "ácidos dicarboxílicos" tal como aquí se emplea, incluye equivalentes de ácidos dicarboxílicos que tienen dos grupos funcionales carboxilo que actúan sustancialmente como ácidos dicarboxílicos en la reacción con glicoles y dioles en la formación de polímeros de copolieterester. Estos equivalentes incluyen esteres y derivados que forman esteres tales como anhídridos de ácido. El requisito del peso molecular pertenece al ácido y no a su ester equivalente o derivado que forma ester.
30

1 Entre los ácidos dicarboxílicos aromáticos para
la preparación de polímeros de copolieterester que se esta-
bilizan se prefieren los que tienen 8-16 átomos de carbono,
particularmente ácidos fenilendicarboxílicos, por ej., ácido
5 ftálico, tereftálico e isoftálico y sus esteres dimetílicos.

Las unidades de ester de cadena corta constituirán aproximadamente 15-95 por ciento en peso del copolieterester. El resto del copolieterester serán unidades de ester de cadena larga que comprenden aproximadamente 5-85 por cien-
10 to en peso de copolieterester.

Los copolieteresteres preferidos que se estabilizan por adición del fotoestabilizador y antioxidante son los preparados a partir de tereftalato de dimetilo, 1,4-butano-
diol, y poli(óxido de tetrametilen)glicol teniendo un peso
15 molecular de aproximadamente 600-2000. Opcionalmente, se pueden reemplazar hasta aproximadamente 30 moles % del tereftalato de dimetilo, en estos polímeros, por ftalato de dimetilo o isoftalato de dimetilo.

Los ácidos dicarboxílicos o sus derivados y el glicol polímero se incorporan al copolieterester en las mismas proporciones molares que están presentes en la mezcla de
20 reacción. La cantidad de diol de bajo peso molecular incorporada realmente corresponden a la diferencia entre moles de diácido y glicol polímero presentes en la mezcla de reac-
25 ción. Cuando se emplean dioles de bajo peso molecular, las cantidades de cada diol incorporadas son, en sentido amplio, una función de las cantidades de los dioles presentes, de sus puntos de ebullición y de sus reactividades relativas. La cantidad total de diol incorporado es también la dife-
30 rencia entre moles de diácido y glicol polímero.

1 Los copolieteresteres aquí descritos se obtie-
nen por una reacción convencional de intercambio de ester ,
que tiene lugar preferentemente en presencia del antioxidan-
te fenólico que es estable y sustancialmente no volátil du-
5 rante la polimerización y del fotoestabilizador de amina blo-
queada. Sorprendente y ventajosamente los fotoestabilizado-
res presentes que son esterres no se intercambian como este-
res en extensión significativa en condiciones bastante rigu-
rosas de polimerización y el producto resultante es sustan-
10 cialmente incoloro.

 Un procedimiento preferido supone la calefacción
del ester dimetílico del ácido tereftálico con un glicol de
cadena larga y un exceso molar de 1,4-butanodiol y concen-
traciones eficaces de antioxidante fenólico y fotoestabili-
15 zador de amina impedida en presencia de un catalizador a apro-
ximadamente 150-260°C y a una presión de 0,05 a 0,5 MPa, pre-
feriblemente a la presión ambiente, mientras se destila el
metanol formado por el intercambio de ester. Dependiendo de
la temperatura, catalizador, exceso de glicol y equipo, esta
20 reacción se puede completar en unos pocos minutos, por ejem-
plo, en unos dos minutos, hasta unas pocas horas, por ejem-
plo dos horas. Este procedimiento da lugar a la preparación
de un prepolímero de bajo peso molecular que puede conducir
a un copolieterester de elevado peso molecular por destila-
25 ción del exceso de diol de cadena corta. La segunda etapa
del proceso se conoce como "policondensación".

 Un intercambio adicional de ester tiene lugar
durante esta policondensación que sirve para incrementar el
peso molecular y para poner al azar la disposición de las
30 unidades de copolieterester. Los mejores resultados se obtie

1 nen, normalmente, si se lleva a cabo esta destilación final
o policondensación a menos de aproximadamente 670 Pa, prefe
5 riblemente menos de aproximadamente 250 Pa, y aproximadamen
te 200-280°C, preferiblemente a aproximadamente 220-260°C,
durante menos de dos horas aproximadamente, por ej., aproxi
madamente 0,5 a 1,5 horas. El antioxidante fenólico y foto-
estabilizador de amina bloqueada preferidos se pueden introdu
cir en cualquier etapa de la formación de copoliéster o
después de haber sido preparado el polímero. Como se indicó
10 antes, se prefiere añadir el antioxidante fenólico y el fo-
toestabilizador con los monómeros. Es costumbre emplear un
catalizador mientras se realizan las reacciones de intercam-
bio de éster. Aunque pueden emplearse una amplia variedad
de catalizadores, son preferidos titanatos orgánicos tales
15 como titanato de tetrabutilo empleado sólo o en combinación
con acetatos de magnesio o de calcio. El catalizador deberá
estar presente en una cantidad de aproximadamente 0,005 a
2,0 por ciento en peso sobre el total de reactivos.

20 Se pueden utilizar métodos continuos o discon-
tinuos para cualquiera de las etapas de preparación del po-
límero de copoliéster. La policondensación del prepo-
límero, conteniendo ya el antioxidante fenólico y el fotoes-
tabilizador de amina bloqueada, puede también realizarse en
fase sólida por calefacción del prepolímero sólido, dividi-
25 do, en vacío o en una corriente de gas inerte para separar
el diol de bajo peso molecular liberado. Este método tiene
la ventaja de reducir la degradación térmica debido a que
han de utilizarse temperaturas por debajo del punto de re-
blandecimiento del prepolímero.

30 Se da una detallada descripción de los copolie-

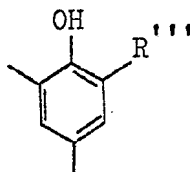
1 del grado de protección deseado. Usualmente, las cantidades
incorporadas al copolieterester son de aproximadamente 0,05-
2% en peso sobre el peso del copolieterester. El fotoestabi-
lizador puede añadirse con los monómeros antes de la polime-
5 rización del copolieterester y, bastante sorprendentemente,
estos fotoestabilizadores no se descomponen durante la reac-
ción de polimerización. Alternativamente, se pueden añadir
los fotoestabilizadores al copolieterester fundido inmedia-
tamente despues de completarse la polimerización o subsi-
10 guientemente por mezcla en fusión.

Las aminas bloqueadas utilizadas como fotcesta-
bilizadores para los copolieteresteres descritos aquí son
compuestos conocidos y se preparan, por ejemplo, por trans-
esterificación, catalizada por bases, de malonato de dietilo
15 con 2 moles de una 4-hidroxitetrametilpiperidina, seguida por
C-alquilación del malonato resultante o bien por el método
clásico que supone la reacción de haluros de alquilo con el
derivado de sodio del malonato o por reacción, catalizada
por base, del malonato con ditiocarbaminato de N-dialquil-
20 (3,5-di-terc-butyl-4-hidroxi-bencilo) ó N-(3,5-di-terc-butyl-
4-hidroxi-bencil)dialquilamina. Estas aminas bloqueadas se
describen tambien en la Patente Estadounidense de Rasberger
y otros N^o 3.993.655 y en las Publicaciones Alemanas Núms.
2.647.452 y 2.718.458. Las aminas bloqueadas representati-
25 vas que se utilizan como estabilizadores en la invención in-
cluyen malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)n-
butyl(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxi-bencilo; malonato de bis(1,
2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil dibencilo); malonato de
bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)bis(3,5-di-terc-bu-
30 til-4-hidroxi-bencilo; dietilo malonato de bis (1,2,2,6,6-pen

1 tametil-4-piperidinilo); malonato de bis(1,2,2,6,6-pentame-
til-4-piperidinil)n-dodecil (3,5-di-terc-butyl-4-hidroxiben-
cilo); malonato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)
5 bis(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxibencilo); dibencilmalonato de
bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo); benciletilmalonato
de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo); y malonato de
bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)n-butyl(3,5-di-terc-bu-
til-4-hidroxibencilo).

10 Como ya se indicó antes, la presente invención
supone el empleo de una cantidad eficaz, por ej. usualmente
hasta 5% en peso sobre el copolieterester, de un antioxidan-
te fenólico junto con un fotoestabilizador de amina bloquea-
da. Normalmente la cantidad de antioxidante añadido e incor-
porado al copolieterester es de aproximadamente 0,1-2% en
15 peso de copolieterester. Como ocurre en el caso de fotoes-
tabilizador de amina bloqueada, los antioxidantes fenólicos
preferidos pueden añadirse con los monómeros antes de la for-
mación del polímero de copolieterester o, si se desea, los
antioxidantes fenólicos pueden añadirse al polímero fundido
20 después de haberse completo la polimerización. Los antioxi-
dantes fenólicos que son demasiado volátiles o inestables
para ser añadidos durante la polimerización deberán añadirse
al polímero acabado por mezcla en fusión. Se prefiere aña-
dir el antioxidante fenólico con los monómeros antes de que
25 comience la polimerización.

Los antioxidantes fenólicos se caracterizan en
general por la presencia de uno o más radicales de fórmula



1 donde R''' es un grupo alquilo secundario o preferentemente terciario. Los antioxidantes fenólicos representativos incluyen:

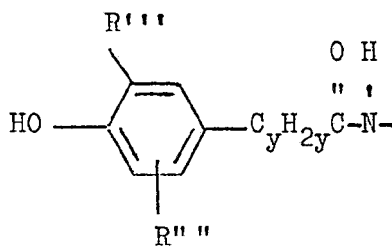
5 Fenoles monohidroxílicos tales como 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol, p-fenilfenol butilado y 2-(α -metil-ciclohexil)-4,6-dimetilfenol;

10 Bis-fenoles tales como 2,2'-metilenbis-(6-terc-butil-4-metilfenol), 4,4'-bis(2,6-di-terc-butil-fenol), 4,4'-metilenbis(6-terc-butil-2-metilfenol), 4,4'-butilenbis(6-terc-butil-3-metilfenol), 4,4'-metilen-bis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-2-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-metil-6-terc-butilfenol), 1,6-hexametilenbis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocina-

15 Polifenoles tales como 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaoil)-hexahidro-s-triacina, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benceno, fosfito de tri(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo) y tetrabis[metilen(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaoil)metano]; y

20 Antioxidantes fenólicos que contienen amida tales como los descritos en la Patente Estadounidense 3.584.047. Estos materiales se caracterizan por la presencia de 1 a 4 fracciones con uniones de radical amida que tienen la siguiente estructura general:

25



1 donde R''' es alquilo secundario o terciario, R'' es hidró-
geno o alquilo, y es de cero a seis. Los antioxidantes de
este tipo preferidos son N,N'-hexameten bis(3,5-di-terc-
butil-4-hidroxihidrocinamamida) y N,N'-trimeten bis(3,5-
5 di-terc-butil-4-hidroxi-hidrocinamamida).

De los antioxidantes fenólicos, se prefieren es-
pecialmente N,N'-hexameten bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi
hidrocinamamida) y N,N'-trimeten bis(3,5-di-terc-butil-4-
10 hidroxihidrocinamamida). Se pueden utilizar mezclas de estos
dos antioxidantes para conseguir hacer mínimo o eliminar la
floración que pueda encontrarse cuando sólo se emplea un es-
tabilizador al mismo nivel.

Se pueden modificar las propiedades de estos co-
polieteresteres por incorporación de diversos rellenos or-
15 gánicos convencionales, tales como negro de humo, gel de sí-
lice, alúmina, arcillas y fibra de vidrio. La incorporación
de pigmentos en pequeñas cantidades mejora sustancialmente
la estabilidad a la luz de estas composiciones. Las mejoras
se pueden obtener también por adición de absorbentes de UV
20 adecuados tales como 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)-
5-clorobenzotriazol y 2(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotria-
zol.

Los siguientes métodos ASTM se emplean para de-
terminar las propiedades de los polímeros preparados en los
25 ejemplos que siguen:

	Módulo a 100% de elongación, M_{100}	D 412
	Módulo a 300% de elongación, M_{300}	D 412
	Módulo a 500% de elongación, M_{500}	D 412
	Tensión de rotura, T_B	D 412
30	Elongación de rotura, E_B	D 412

1	Dureza, Shore D y Shore A	D 2240
	Envejecimiento al calor ^{xxx}	D 865
	Envejecimiento al ambiente-medida de O ^{xxxx}	D 750
	Indice de fusión ^{xxxxx}	D 1238

5 La viscosidad inherente se determina a una concentración de 0,1 g/dl en m-cresol a 30°C y se expresa en dl/g.

10 La vida útil del polímero a las temperaturas de envejecimiento especificadas se determina por el ensayo de curvado a 180°. En este ensayo, una probeta de forma de palanqueta, como se describe en el método ASTM D 412, se saca de los tubos de envejecimiento por calor y se mantiene a la temperatura ambiente durante 10 minutos. Después se curva la palanqueta primero en una dirección hasta que sus extremos se tocan uno con otro y después se curvan en dirección opuesta hasta que los extremos se vuelven a tocar de nuevo. Si la probeta ensayada se rompe durante el proceso, se dice que ha fallado en el ensayo de curvado de 180°.

20 ^{xx}Velocidad de la cabeza-transversal 50,8 cm/min.

25 ^{xxx}Todos los experimentos de envejecimiento se llevan a cabo con probetas de ensayo en forma de palanqueta como se describen en ASTM D 412. Si no se señala otra cosa, el espesor de las probetas de ensayo es de 0,9-1,0 mm.

^{xxxx}Si no se menciona otra cosa, para el envejecimiento con el medidor Weather-Ometer se utilizan palanquetas cortadas de láminas de 0,25 mm de espesor.

30 ^{xxxxx}Carga de 2160 g, condiciones de secado: 1 hr a 135°C/27Pa.

1

En los ejemplos que se presentan a continuación se utilizan los siguientes estabilizadores a la luz:

<u>Designación</u>	<u>Composición Química</u>
Estabilizador A	Malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)n-butyl-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxibencilo)
Estabilizador B	Malonato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)bis(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxibencilo)
Estabilizador C	Malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-dibencilo

5

10

Se utiliza sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo) - que se encuentra en el comercio como "Tinuvin" 770 de Ciba-Geigy Corp.

15

Se emplea el siguiente catalizador para preparar los copoliésteres de los ejemplos:

Catalizador

20

A 425 partes de 1,4-butanodiol anhidro se añaden 23,32 partes de titanato de tetrabutilo en un matraz de fondo redondo. Se agita la mezcla a 50°C durante 2-3 horas hasta que desaparece la pequeña cantidad de sólidos presente originalmente.

25

El copoliéster A se prepara colocando los siguientes materiales en un matraz equipado para la destilación:

Poli(óxido de tetrametilen)glicol de peso molecular medio en número 991	20,18 partes
Tereftalato de dimetilo	34,87 partes
1,4-butanodiol	20,2 partes

30

1 N,N'-hexameten bis(3,5-di-terc-butil-
4-hidroxi-hidrocinamamida) (0,2%)^g
Catalizador 1,4 partes

5 Se coloca un agitador de acero inoxidable con
una arandela adaptada al radio interno del matraz aproxima-
damente a unos 3 mm del fondo del matraz y se inicia la agi-
tación. Se coloca el matraz en un baño de aceite a 160°C, se
agita durante cinco minutos y despues se añade el cataliza-
dor. Se destila el metanol de la mezcla de reacción mientras
10 se eleva lentamente la temperatura a 250°C a lo largo de un
periodo de una hora. Cuando la temperatura alcanza los 250°C
se reduce gradualmente la presión a <135 Pa en 20 minutos.
Se agita la masa de polimerización a 250°C/<135 Pa Hg 44 mi-
nutos. Despues se interrumpe la polimerización de policonden-
sación eliminando el vacío con nitrógeno y se recoge el pro-
ducto fundido viscoso del matraz en atmósfera de nitrógeno
15 (exenta de agua y de oxígeno) y se deja enfriar. El políme-
ro resultante tiene una viscosidad inherente de 1,38 dl/g
y un índice de fusión de 9,0 g/10 min. (medido a 220°C). Des-
20 pues de troceado, se extruye el polímero a 220°C hasta un
cordón de 3-4 mm y se granula.

El copoliester B se prepara según el siguiente
procedimiento:

25 En un matraz agitado equipado con una columna
de destilación se agitan y calientan 25,0 partes de etilen-
glicol, 37,3 partes de tereftalato de dimetilo y 0,12 par-
tes de N,N'-hexameten bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-
hidrocinamamida) y 1,4 partes de catalizador, a la veloci-

30 ^gBasado sobre el rendimiento teórico del polímero

1 dad necesaria para mantener la temperatura en la cabeza de la
columna de destilación a 70°C mientras se separa el metanol.
Cuando practicamente se ha destilado todo el metanol de la
mezcla de reacción, la temperatura de la cabeza se eleva
5 bruscamente a 180°C aproximadamente. La calefacción y desti-
lación continúa hasta que la temperatura en el reactor al-
canza 230°C. Se deja enfriar la mezcla de reacción a 185°C
y se añaden 22,3 partes de poli(óxido de tetrametilen)gli-
col que tiene un peso molecular medio en número de 991. Se
10 sumerje entonces el matraz de reacción en baño de aceite
a 250° y se agita la mezcla durante 5 minutos en atmósfera
de nitrógeno. Mientras se mantiene una temperatura de 250°C
en el baño de aceite se reduce la presión escalonadamente a
25-65 Pa y el destilado consiste esencialmente en etilengli-
15 col recogido en un recipiente "trap" frío. Después de agitar
durante unos 60 minutos se aísla el copoliéster como se ha
descrito antes para el copoliéster A. El polímero resultante
tiene una viscosidad inherente de 1,31 dl/g y una dureza
Shore A de 55.

20

EJEMPLO 1

Se utiliza el procedimiento indicado a conti-
nuación para preparar las composiciones de copoliéster esta-
bilizado de este ejemplo:

25

Se mezcla durante varias horas el copoliéster A
por laminado primero con 0,05% de Sandoin D 100 - un agente
de humectación líquido no-iónico de alquilfenol polietergli-
col de la firma Sandoz Inc., Hanover, N.J. - y después con
0,6% de uno de los fotoestabilizadores de amina bloqueada
señalados antes. Finalmente, se mezcla la pasta seca en un
30 extrusor de un solo tornillo a 220°-240°C, se extruye como

1 un cordón de 3-4 mm y se granula.

Se preparan de esta manera las composiciones siguientes:

A.) Copoliester A que contiene 0,6% de Estabilizador A

5 B.) Copoliester A que contiene 0,6% de Estabilizador B

C.) Copoliester A que contiene 0,6% de Estabilizador C

Con el propósito de control, se mezcla el Copoliester A con 0,6% de sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo) según el procedimiento señalado antes. Este copoliester sirve como un polímero de control para una composición de copoliester estabilizada a la luz (C-1). Como polímero de control que sólo contiene un antioxidante fenólico como Copoliester A estabilizador se utiliza (C-2).

15 Para los ensayos de envejecimiento en el Weather-Ometer (WOM) se moldean por compresión a 215°C películas de 0,25 mm preparándose tiras de 1,0 mm para los ensayos de envejecimiento por calor a la misma temperatura. En la Tabla I se muestran las propiedades físicas de las tres composiciones, antes y después del envejecimiento durante el periodo especificado.

20

25

30

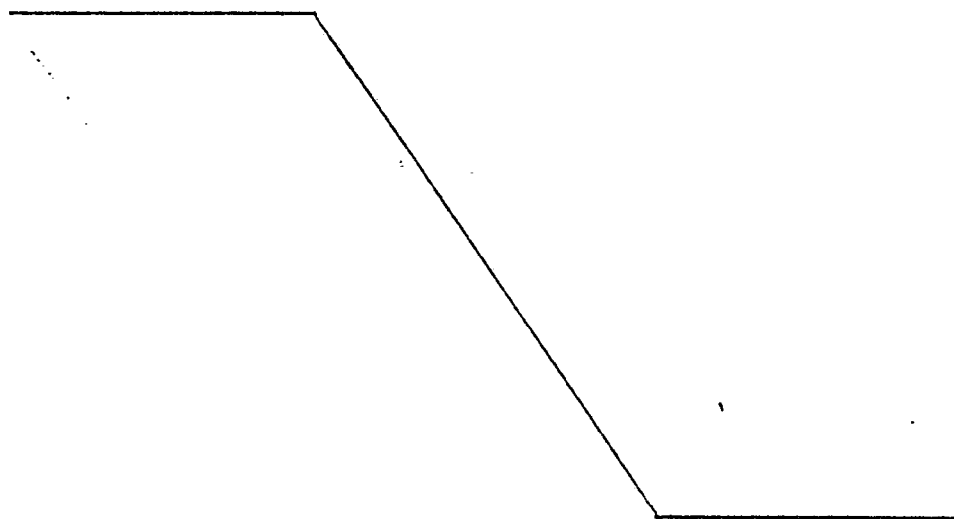


TABLA I

Propiedades originales	Polímero A		Polímero B		Polímero C		Polímero de control C-1		Polímero de control C-2	
	T _B MPa	E _B %	T _B MPa	E _B %	T _B MPa	E _B %	T _B MPa	E _B %	T _B MPa	E _B %
E ₁₀₀ , MPa	17,2	700	17,0	680	17,2	730	17,1	680	17,3	750
M ₃₀₀ , MPa	18,3	55	18,4	55	18,3	55	18,3	55	18,6	55
T _B , MPa	43,2		42,5		43,0		40,2		45,9	
E _B , %										
Dureza Shore D										
Propiedades despues de envejecimiento en WOM (0,25 mm de espesor)										
15 horas										
40 horas										
60 horas	22,7	400	19,6	320	20,0	280				
100 horas	18,9	380	17,9	50	18,7	50	17,2	60		
150 horas	17,2	50	18,6	50	19,3	50	18,3	60		
Propiedades despues de envejecimiento por calor a 121°C (1 mm de espesor)										
4 dias							28,9	650		
7 dias	28,3	670	27,6	740	27,6	720				
10 dias					20,0	190				
2 semanas	26,9	600	24,1	610					37,7	800
3 semanas	26,2	630	16,5	80					27,6	760
4 semanas	13,8	10	12,6	10						
5 semanas									25,5	560
7 semanas										

Fallo en el ensayo de curvado de 180°

Muestra completamente destruida

TABLA I

	Polímero		Polímero		Polímero		P
	A		B		C		
1	<u>Propiedades originales</u>						
	M ₁₀₀ , MPa	17,2	17,0	17,2			
5	M ₃₀₀ , MPa	18,3	18,4	18,3			
	T _B , MPa	43,2	42,5	43,0			
	E _B , %	700	680	730			
	Dureza Shore D	55	55	55			
10	<u>Propiedades despues de envejecimiento en WOM (0,25 mm de espesor)</u>						
	T _B MPa	E _B %	T _B MPa	E _B %	T _B MPa	E _B %	T _B MP
	15 horas	---	---	---	---	---	---
	40 horas	---	---	---	---	---	22
	60 horas	22,7	400	19,6	320	20,0	280
15	100. horas	18,9	380	17,9	50	18,7	50
	150 horas	17,2	50	18,6	50	19,3	50
	<u>Propiedades despues de envejecimiento por calor a 121°C (1 mm de espesor)</u>						
20	4 días	---	---	---	---	---	28
	7 días	28,3	670	27,6	740	27,6	720
	10 días	---	---	---	---	20,0	190
	2 semanas	26,9	600	24,1	610	F ^{II}	
	3 semanas	26,2	630	16,5	80	---	
25	4 semanas	13,8	10	12,6	10	---	
	5 semanas	F ^{II}		F ^{II}		---	
	7 semanas	---	---	---	---	---	

^{II}Fallo en el ensayo de curvado de 180°

^{III}Muestra completamente destruida

30

TABLA I

ales	Polímero A		Polímero B		Polímero C		Polímero de control C-1		Polímero de control C-2	
	T _B MPa	E _B %	T _B MPa	E _B %	T _B MPa	E _B %	T _B MPa	E _B %	T _B MPa	E _B %
	17,2		17,0		17,2		17,1		17,3	
	18,3		18,4		18,3		18,3		18,6	
	43,2		42,5		43,0		40,2		45,9	
	700		680		730		680		750	
	55		55		55		55		55	
es de WOM r)									15,5	20
							22,1	390	degradado ^{EE}	
	22,7	400	19,6	320	20,0	280				
	18,9	380	17,9	50	18,7	50	17,2	60		
	17,2	50	18,6	50	19,3	50	18,3	60		
es de m de							28,9	650		
	28,3	670	27,6	740	27,6	720	F ^{EE}			
					20,0	190				
	26,9	600	24,1	610		F ^{EE}			37,7	800
	26,2	630	16,5	80					27,6	760
	13,8	10	12,6	10						
	F ^{EE}		F ^{EE}						25,5	560
									F ^{EE}	

ayo de curvado de 180°

amente destruida

1 De estos datos se deduce que solamente las com-
posiciones de esta invención, es decir los Polímeros A, B y
C, exhiben una combinación satisfactoria de buena resisten-
cia al ambiente y buenas características de envejecimiento
5 por el calor. El Polímero de Control C-1, aunque está esta-
bilizado eficazmente contra la degradación inducida por la
luz, es muy deficiente con respecto al envejecimiento por el
calor. El Polímero de Control C-2, por otro lado, posee ca-
racterísticas superiores de envejecimiento por el calor, pero
10 se degrada fácilmente al ser expuesto a la luz.

Cuando los anteriores fotoestabilizadores se in-
corporan al Copoliéster B según el procedimiento del Ejemplo
1, se obtienen resultados similares respecto a la resisten-
cia al ambiente y al calor que los registrados para el Co-
15 poliéster A.

EJEMPLO 2

A.) Se repite el procedimiento para la preparación del Co-
poliéster A con la excepción de que se añaden al reac-
tor 0,58 partes del Estabilizador A junto a los otros
20 materiales de partida.

B.) Se repite el procedimiento del Ejemplo 2A con la ex-
cepción de que se emplea la misma cantidad del Estabi-
lizador B en lugar del Estabilizador A.

Las composiciones de poliésteres 2A y 2B resul-
25 tantes son de color blanco comparables en blancura a los co-
rrespondientes copoliésteres del Ejemplo 1.

C.) Se repiten, con fines de control, las preparaciones de
los Polímeros 2A y 2B con la excepción de que se omite
el antioxidante fenólico (N,N'-hexameten bis(3,5-di-
30 terc-butyl-4-hidroxihiidrocinaamida).

Las cuatro composiciones de copoliéster se envejecen en el Weather-Ometer y en tubos a 121°C como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se determina la vida útil de estos polímeros a 121° mediante el ensayo de curvado de 180°.

TABLA II

	<u>Polímero 2A</u>	<u>Polímero de Control 2A</u>	<u>Polímero 2B</u>	<u>Polímero de Control 2B</u>				
	(sin oxidante)		(sin oxidante)					
<u>Propiedades originales</u>								
M ₁₀₀ , MPa	17,0	17,2	17,1	17,3				
M ₃₀₀ , MPa	18,4	18,5	18,3	18,6				
T _B , MPa	40,1	38,7	42,5	39,7				
E _B , %	680	700	710	690				
Dureza Shore D	55	55	55	50				
<u>Propiedades despues del envejecimiento en WOM</u>								
	T _B MPa	E _B %	T _B MPa	E _B %	T _B MPa	E _B %	T _B MPa	E _B %
60 horas	23,5	380	21,7	410	21,0	380	22,5	350
100 horas	19,0	100	16,8	40	17,6	50	18,8	30
150 horas	17,7	40	17,2	40	18,6	30	15,9	20
<u>Vida del polímero a 121°C</u>								
(dias)	36		13		40		17	

Los datos que se resumen en la Tabla II muestran claramente la importancia de utilizar un antioxidante junto al estabilizador a la luz para conseguir una protección satisfactoria de los poliésteres frente a la degradación inducida por la luz y el calor.

EJEMPLO 3

Se repite el procedimiento para la preparación del copoliéster A con la excepción de que se emplean los siguientes materiales de partida:

	Polimero <u>3A</u>	Polimero <u>3B</u>
Poli(óxido de tetrametilen)glicol, partes (peso molecular medio en número 991)	27,12	9,48
10 Tereftalato de dimetilo, partes	24,24	45,0
Isoftalato de dimetilo, partes	7,05	---
1,4-Butanodiol, partes	17,3	30,0
15 N,N'-hexametilen bis(3,5- di-terc-butil-4-hidroxi- hidrocinamamida), partes	0,13	0,12
Estabilizador A, partes	0,3 [■]	0,3 [■]
Catalizador, partes	1,4	1,4

Se repite, con fines de control, la preparación de ambas composiciones polímeras con la excepción de que se omite el Estabilizador A.

Se envejecen muestras de ensayo del Copoliéster 3A y 3B de 0,25 mm de espesor en el Weather-Ometer (WOM), al lado de los correspondientes polímeros de control. En la Tabla III se muestran las propiedades físicas de las cuatro composiciones antes y después del envejecimiento.



30 [■]0,5% basado sobre el rendimiento teórico en polímero

TABLA III

Propiedades originales	Polímero de control 3A sin estabilizador A	Polímero de control 3B ² sin estabilizador A	Polímero de control 3B ² sin estabilizador A
M ₁₀₀ , MPa	6,6	6,7	24,8
M ₃₀₀ , MPa	8,6	8,8	28,5
T _B , MPa	44,5	32,9	41,4
E _B , %	850	830	390
Dureza Shore D	40	40	72
Propiedades después de envejecimiento WOM			
(T _B / T _B [MPa / MPa] %)			
20 horas	41,4/720	7,6/220	31,0/20
30 horas	---	F ²⁰⁰	30,3/20
40 horas	31,0/700	---	32,3/420
80 horas	---	---	26,2/300
100 horas	18,0/580	---	---
120 horas	---	---	---
160 horas	10,7/400	---	34,4/20
200 horas	8,5/160	---	31,7/20

²⁰⁰ Velocidad transversal de cabeza 5,08 cm/min.

²⁰⁰ Fallo en el ensayo de curvado de 180°

TABLA III

	<u>Polímero 3A</u>	<u>Polímero de control sin estabilizador A de luz</u>	
	<u>Propiedades originales</u>		
1			
5	M ₁₀₀ , MPa	6,6	6,7
	M ₃₀₀ , MPa	8,6	8,8
	T _B , MPa	44,5	32,9
	E _B , %	850	830
10	Dureza Shore D	40	40
	<u>Propiedades despues de envejecimiento WOM</u>		
	(T _B [MPa] / E _B [%])		
	20 horas	41,4/720	7,6/220
	30 horas	----	F ^{⊗⊗}
15	40 horas	31,0/700	----
	80 horas	----	----
	100 horas	18,0/580	----
	120 horas	----	----
	160 horas	10,7/400	----
20	200 horas	8,5/160	----

⊗ Velocidad transversal de cabeza 5,08 cm/min.

⊗⊗ Fallo en el ensayo de curvado de 180°

25

30

TABLA III

	<u>Polímero 3A</u>	<u>Polímero de control 3A sin estabilizador A de luz</u>	<u>Polímero 3B^{II}</u>	<u>Polímero de control 3B^{II} sin estabilizador A de luz</u>
<u>inales</u>	6,6	6,7	24,8	24,6
	8,6	8,8	28,6	28,5
	44,5	32,9	41,4	39,7
	850	830	390	380
	40	40	72	72
<u>ies de M</u>				
	41,4/720	7,6/220	----	31,0/20
	----	F ^{III}	----	30,3/20
	31,0/700	----	32,3/420	27,4/10
	----	----	26,2/300	F ^{III}
	18,0/580	----	----	----
	----	----	34,4/20	----
	10,7/400	----	31,7/20	----
	8,5/160	----	----	----

versal de cabeza 5,08 cm/min.

sayo de curvado de 180°

1 La mejor forma de indicar el nivel de fotoestabi-
lización es por el grado de retención de la elongación en la
rotura (E_B) como una función del tiempo de envejecimiento.
Esto se refleja también en el efecto de la exposición en el
5 WOM sobre la viscosidad inherente de los copoliésteres. Mien-
tras esta última cae para el Copoliéster 3A de 1,66 dl/g a
1,02 dl/g después de 200 horas en el WOM, la viscosidad in-
herente decrece para el Polímero de Control 3A de 1,45 dl/g
a 0,26 dl/g en sólo 30 horas de WOM.

10 Cuando se repite el procedimiento de este ejem-
plo con el Estabilizador C en lugar de Estabilizador A o Es-
tabilizador B, respectivamente, los resultados obtenidos son
sustancialmente, los mismos.

EJEMPLO 4

15 A.) Se repite la preparación de Copoliéster A excepto en
el empleo de 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-
butil-4-hidroxibencilo)benceno en lugar de N,N'-hexame-
tilen bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaamida).
Al final de la reacción de policondensación a 250°C,
20 se interrumpe el vacío con nitrógeno y se añaden 0,3
partes de Estabilizador A (0,5%) al fundido viscoso del
polímero. Después de agitar durante 10 minutos se ais-
la la composición polímera en la forma descrita para
el Copoliéster A.

25 B.) Se preparan los polímeros de control como se ha des-
crito antes. El polímero de Control B-1 tiene la misma
composición que el Copoliéster 4A excepto en que el se-
bacato de (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo) sustituye
al Estabilizador A, y el Polímero de Control B-2
30 representa al Copoliéster 4A sin Estabilizador A a la
luz.

1 En la Tabla IV se dan las características de envejecimiento al ambiente y al calor de estas tres composiciones.

TABLA IV

5	Tanto por ciento de retención de elongación en la rotura (E_B) Después de envejecimiento en WOM ^{III}	Polímero	Polímero de Control	Polímero de Control
		4A	4B-1	4B-2
	15 horas	-----	-----	2,1
10	50 horas	66,0	60,0	F ^{III}
	100 horas	31,4	8,5	-----
	150 horas	4,5	2,2	-----
	Vida del polímero a <u>121°C^{III}</u>			
15	(días)	16	8	13

Como se ha visto antes en el Ejemplo 1, solamente la composición de copoliéster de esta invención presenta una resistencia satisfactoria a la degradación oxidante inducida por la luz y el calor.

20

^{III}Se considera necesaria una retención < 5% del valor E_B original (aprox. 700%) para que resulten útiles las propiedades del polímero.

25

^{III}Falló en el ensayo de curvado de 180°

^{III}Determinado por ensayo de curvado de 180°

EJEMPLO 5

30

Se repite el procedimiento para la preparación del Copoliéster 2A con la excepción de que se emplean 0,12 partes de N,N'-trimetilen bis(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxi-

1 hidrocina^mamida) además del Estabilizador A y N,N'-hexameti
len bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-hidrocina^mamida) y la
5 cantidad de Estabilizador A se reduce a 0,29 partes. La com-
posición de copoliester resultante no tiene floración y pre
senta un equilibrio superior en sus características de enve
jecimiento al ambiente y al calor como se ve en la Tabla V.

TABLA V

Tanto por ciento de retención
de la elongación en la rotura (E_B)
Después de envejecimiento en WOM[®]

10	40 horas	65,7
	80 horas	57,1
	120 horas	11,4
	160 horas	7,1
15	200 horas	3,5
	<u>Vida del polímero a 121°C^{®®}</u>	7-8 semanas

Los mismos resultados de envejecimiento se obtie
nen cuando la composición de copoliester de este ejemplo se
prepara en presencia de 0,24 partes de uno solo de los dos
20 antioxidantes fenólicos usados antes en lugar de 0,12 par-
tes de cada uno de los dos estabilizadores. Sin embargo, en
este caso, las piezas moldeadas por inyección de la última
composición muestran claras floraciones después de estar
almacenadas a la temperatura ambiente durante unas pocas
25 semanas.

[®]Se considera necesaria una retención >5% del valor E_B
original (aprox. 700%) para que sean útiles las propie-
dades del polímero.

30 ^{®®}Determinado por ensayo de curvado de 180°.

EJEMPLO 6

Se repite el procedimiento para la preparación de Copoliéster A con los siguientes materiales de partida

1	Poli(óxido de propilen)glicol	
5	(peso molecular medio en número 2100)	31,2 partes
	Poli(óxido de tetrametilen)glicol	
	(peso molecular medio en número 991)	7,8 partes
	Tereftalato de dimetilo	20,0 partes
	1,4-Butanodiol	17,5 partes
10	Anhidrido trimelítico	0,17 partes
	N,N'-hexametilen bis(3,5-di-terc-	
	butil-4-hidroxi-hidrocinamamida)	0,12 partes
	N,N'-trimetilen bis(3,5-di-terc-butil-	
	4-hidroxi-hidrocinamamida)	0,12 partes
15	Estabilizador A	0,3 partes
	Catalizador	1,4 partes

La composición de copoliésteres estabilizada resultante no tiene floración y posee una viscosidad inherente de 1,35 dl/g.

TABLA VI

20	<u>Propiedades originales</u>	
	M ₁₀₀ , MPa	5,1
	M ₃₀₀ , MPa	7,2
	T _B , MPa	14,5
	E _B , %	1060
25	Dureza Shore A	86
	Viscosidad inherente, dl/g	1,35

1 Propiedades físicas despues
de envejecimiento en WOM

	T_B MPa	E_B %	Viscosidad inherente dl/g
5 20 horas	8,0	420	1,00
60 horas	6,1	120	0,80
80 horas	4,5	60	----
100 horas	3,8	30	0,69

Vidal del polímero a 121° C

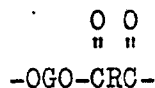
10 (días) 38

D^o Determinado por ensayo de curvatura de 180°

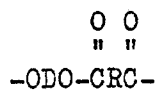
En resumen, la Patente de invención que se solicita,
deberá recaer sobre las siguientes:

15 REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la producción de una compo-
sición de copoliéster estabilizada, que consiste esen-
cialmente de una multiplicidad de unidades de éster de ca-
dena larga y unidades de éster de cadena corta, que se re-
20 piten unidas cabeza a cola a través de uniones éster, estan-
do dichas unidades éster de cadena larga representadas por
la fórmula:

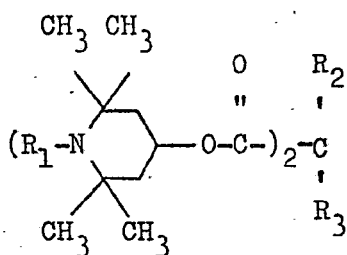


25 y estando representadas dichas unidades éster de cadena cor-
ta por la fórmula



30

1 donde G es un radical divalente que queda después de la se-
paración de los grupos hidroxilo terminales de un poli(óxido
de alquilen)glicol que tiene un peso molecular medio en nú-
5 mero de aproximadamente 400-6000 y una relación carbono a
oxígeno de aproximadamente 2,5-4,3; R es un radical divalen-
te que queda después de la separación de grupos carboxilo de
un ácido dicarboxílico aromático que tiene un peso molecular
menor que 300, y D es un radical divalente que queda después
10 de la separación de los grupos hidroxilo de un diol que tie-
ne un peso molecular menor de aproximadamente 250; con tal
de que dicha cantidad de unidades de cadena corta ascienda
a 15-95 por ciento en peso aproximadamente de dicho copolie-
terester cuyo procedimiento comprende hacer reaccionar di-
cho poli(óxido de alquilen)glicol, dicho ácido dicarboxili-
15 co y dicho diol en presencia de cantidades eficaces del an-
tioxidante fenólico que es estable y sustancialmente no vo-
látil durante la polimerización y el fotosensibilizador de
amina bloqueada de fórmula:



25 donde R₁ representa hidrógeno o un radical alquilo de 1-12
átomos de carbono y R₂ y R₃ representa un radical alquilo
de 1-12 átomos de carbono, bencilo, o 3,5-di-terc-butil-4-
hidroxi-bencilo.

30 2.- Un procedimiento, según la reivindicación 1,
donde R₁ es hidrógeno o un radical alquilo de 1-4 átomos de
carbono.

1 3.- Un procedimiento, según la reivindicación 1,
donde R_2 y R_3 son radicales alquilo de 1-6 átomos de car-
bono, bencilo ó 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo.

5 4.- Un procedimiento, según la reivindicación 1,
donde por lo menos uno de los R_2 y R_3 es 3,5-di-terc-butil-
4-hidroxibencilo.

10 5.- Un procedimiento, según la reivindicación 1,
donde el fotoestabilizador es malonato de bis(1,2,2,6,6-
pentametil-4-piperidinil)n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidro-
xibencilo), malonato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidi-
nil)-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo), ó dibencil-
malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo).

15 6.- Un procedimiento, según la reivindicación 1,
donde el antioxidante fenólico es N,N'hexametenbis(3,5-
di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaamida), N,N'-trimetilen-
bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaamida) o mezcla
de las mismas.

20 7.- Un procedimiento, según la reivindicación 1,
donde el fotoestabilizador es malonato de bis(1,2,2,6,6-
pentametil-4-piperidinil)-n-butil-(3,5-di-terc-butil-4-hi-
dróxibencilo).

25 8.- Un procedimiento, según la reivindicación 1,
donde el fotoestabilizador es malonato de bis(2,2,6,6-te-
trametil-4-piperidinilo)bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxiben-
cilo).

 9.- Un procedimiento, según la reivindicación 1,
donde el fotoestabilizador es dibencil malonato de bis(1,2,
2,6,6-pentametil-4-piperidinilo).

30 10.- Un procedimiento, según la reivindicación 1,
donde el antioxidante fenólico es N,N'-hexameten-bis-(3,5-

1 di-terc-butil-4-hidroxihidrocina-
2 mada), N,N'-trimetilen-
3 bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxici-
4 namamida o mezclas de las
5 mismas.

6 11.- Un procedimiento, según la reivindicación 1,
7 donde el antioxidante fenólico es N,N'-hexametenbis(3,5-
8 di-terc-butil-4-hidroxihidrocina-
9 mada, N,N'-trimetilenbis-
10 (3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocina-
11 mada) o mezclas de
12 las mismas.

13 12.- Se reivindica por último como objeto sobre
14 el que ha de recaer la Patente de Invención que se solici-
15 ta por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA COMPO-
16 SION DE COPOLIETERESTER ESTABILIZADA.

17 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
18 la presente memoria descriptiva que consta de treinta y
19 tres páginas mecanografiadas.

Madrid, 15 de febrero 1.979

BERNARDO UNGRIA

P.P.



20

25

30