

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **3 005 839**

(51) Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08K 5/1515 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2016 E 16187333 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2024 EP 3290476**

(54) Título: **Composiciones de poli(tereftalato de alquileno)**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.03.2025

(73) Titular/es:

ENVALIOR DEUTSCHLAND GMBH (100.00%)
Flughafenstraße 101
40474 Düsseldorf, DE

(72) Inventor/es:

**NEUWALD, BORIS y
BIENMÜLLER, MATTHIAS**

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 3 005 839 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de poli(tereftalato de alquíleno)

La invención se refiere a nuevas composiciones, eventualmente reforzadas, a base de a) poli(tereftalatos de alquíleno), preferentemente poli(tereftalato de butíleno), b) al menos uno copolímero a base de al menos una olefina y al menos un éster de ácido (met)acrílico de un alcohol alifático, así como c) al menos un aditivo a base de moléculas con 2 o más grupos epóxido, anhídrido o carbodiimida por molécula, a masas de moldeo a preparar a partir de ellas, así como de nuevo a productos estables frente a la hidrólisis a preparar a partir de las masas de moldeo, con buenas superficies y al mismo tiempo buenas propiedades mecánicas.

Los poli(tereftalatos de alquíleno) se caracterizan generalmente por una buena procesabilidad, buenas propiedades mecánicas, estabilidad térmica y estabilidad química. Se emplean en numerosas aplicaciones, preferentemente en el moldeo por inyección, para la producción de láminas o para la producción de fibras. Productos preferidos a base de poli(tereftalatos de alquíleno) son interruptores, carcásas, enchufes, sensores y otras aplicaciones en los sectores eléctrico y electrónico.

Lo importante para los poli(tereftalatos de alquíleno), en las aplicaciones arriba mencionadas, es un procesamiento sin problemas, especialmente en lo que se refiere a sistemas de canales calientes, y una estabilidad de fusión lo mayor posible a temperaturas elevadas, entendiendo el experto por temperaturas elevadas aquellas en el intervalo >260 °C, pero por debajo de la temperatura de descomposición.

La estabilidad de fusión describe en este caso el cambio en la viscosidad de fusión a temperaturas elevadas a lo largo del tiempo. En el caso de un poli(tereftalato de alquíleno) sin aditivos, la viscosidad de fusión disminuye con el tiempo. Mediante aditivos reactivos que alargan la cadena tales como, p. ej., moléculas que contienen dos o más grupos epóxido, también puede aumentar la viscosidad de fusión. Esto es desventajoso porque disminuye la fluidez de la masa fundida, lo que puede conducir, entre otras cosas, a velocidades de procesamiento más bajas. Además, un aumento de la viscosidad de fusión puede provocar manchas o una solidificación de la masa de moldeo por inyección en la boquilla a emplear durante el moldeo por inyección, o bloqueos o bien obturaciones en el sistema de bebedero (canal caliente) de una instalación de moldeo por inyección. Por lo tanto, como masas de moldeo con alta estabilidad de fusión se designan en lo que sigue aquellas que no muestran aumento de la viscosidad de fusión, tampoco después de tiempos de permanencia > 5 min, claramente por encima del punto de fusión de la masa de moldeo, preferiblemente > 260 °C. Para masas de moldeo estables a la fusión de este tipo - como conocen los expertos - se puede observar habitualmente durante el procesamiento una ligera reducción de la viscosidad de fusión.

Según [https://de.wikipedia.org/wiki/Stippe_\(Kunststoff\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Stippe_(Kunststoff)) una mancha es un defecto superficial en una pieza moldeada por inyección. En el marco de la presente invención se consideran manchas orgánicas que están constituidas por polímeros agrietados, es decir, descompuestos térmicamente.

El no aumento de la viscosidad de fusión durante el procesamiento de una masa de moldeo contribuye, por lo tanto, a la reducción de manchas y a la mejora de la calidad de la superficie y, de esta forma, reduce los residuos en el proceso de moldeo por inyección.

El uso de aditivos con 2 o más grupos epóxido, anhídrido o carbodiimida en masas de moldeo conduce generalmente a una reducción de la fluidez mediante un aumento de la viscosidad de fusión. Además, a temperaturas elevadas, la viscosidad de fusión puede aumentar durante el procesamiento, lo que conduce a problemas importantes en el procesamiento.

El documento WO2014/035472 A1 muestra que mezclas de poliésteres, p. ej., que contienen estabilizadores epoxídicos, tienden a una acumulación de la viscosidad a altas temperaturas. La adición de hidroxiapatito a mezclas de poliéster con aditivos que contienen componentes reactivos (con dos o más funcionalidades epóxido por molécula) conduce a un aumento de la estabilidad en estado fundido. No obstante, en el documento WO2014/035472 A1 se añade deliberadamente una sustancia mineral que degrada las cadenas, que en condiciones desfavorables también puede conducir a una degradación excesiva de las cadenas poliméricas y, con ello, a la pérdida de propiedades mecánicas en el producto final. Esto dificulta considerablemente el empleo correcto en la práctica.

El documento EP 1 992 662 A2 da a conocer masas de moldeo a base de un poliéster termoplástico y al menos un copolímero de al menos una α-olefina con al menos un éster de ácido metacrílico de un alcohol alifático, en donde el MFI (siglas inglesas de índice de fluidez en masa fundida) del copolímero no rebasa por debajo 100 g/10 min.

El cometido de esta invención consistía en proporcionar mezclas de poli(tereftalato de alquíleno) en forma de composiciones y masas de moldeo según la invención con una alta estabilidad en estado fundido en condiciones de procesamiento que no muestren aumento alguno de la viscosidad de fusión en el marco o como consecuencia del procesamiento. Al mismo tiempo, las masas de moldeo según la invención deben mostrar una baja viscosidad de fusión, un buen comportamiento de fluidez durante el procesamiento y los productos a fabricar a partir de ellas deben mostrar una alta resistencia a la hidrólisis, que no disminuya cuando se añade un disolvente. La solución al problema y objeto de la presente invención son composiciones, masas de moldeo y productos que contienen

a) al menos un poli(tereftalato de alquíleno),

5 b) al menos un copolímero a base de al menos una olefina y al menos un éster de ácido acrílico o éster de ácido metacrílico de un alcohol alifático, en donde el índice de fluidez en masa fundida (MFI) del copolímero a determinar según la Norma ISO 1133 no rebasa por debajo 50 g/10 min, preferiblemente 150 g/10 min, y éste se mide o bien determina a 190 °C y un peso de prueba de 2,16 kg y
c) al menos un aditivo a base de moléculas con 2 o más grupos epóxido por molécula, tratándose de al menos un aceite natural epoxidado.

10 Sorprendentemente, la combinación de los componentes b) y c) conduce a composiciones a base de poli(tereftalato de alquíleno) según la invención y a masas de moldeo a fabricar a partir de las mismas, que muestran una alta estabilidad de fusión en las condiciones de procesamiento, es decir, sin aumento de la viscosidad de fusión, distinguiéndose los productos a fabricar a partir de las masas de moldeo por buenas superficies y buenas propiedades mecánicas y mostrando una alta resistencia a la hidrólisis, que no disminuye cuando se añade un agente de flujo, como se muestra en la sección de Ejemplos.

15 Definiciones

En una forma de realización, la presente invención se refiere a composiciones, masas de moldeo o productos reforzados que se caracterizan por la presencia de al menos una carga o material de refuerzo.

20 Como masas de moldeo estables a la fusión se designan aquellas que no muestran acumulación de viscosidad de fusión alguna tampoco después de tiempos de permanencia > 5 min, claramente por encima del punto de fusión, preferiblemente por encima de 260 °C, pero por debajo de la temperatura de descomposición. El estado deseado según la invención es una ligera reducción de la viscosidad de fusión, como conocen los expertos en la técnica y que siempre se ha de observar para los poli(tereftalatos de alquíleno) en tales condiciones.

25 La estabilidad de fusión se determina en este caso mediante mediciones MVR resueltas en el tiempo según la Norma ISO 1133 a 260 °C y un peso de prueba de 2,16 kg. El valor MVR se determina después de un tiempo de permanencia de 5 y 20 minutos a 260 °C. Una disminución en el valor MVR indica en este caso un aumento en la viscosidad de fusión. En consecuencia, una masa de moldeo en la que el valor MVR aumenta ligeramente debido a una permanencia más prolongada a 260 °C puede considerarse estable en estado fundido.

30 En el marco de la presente solicitud, la viscosidad de fusión se determinó según la Norma ISO 11443 en función de la viscosidad de cizallamiento (unidad Pa·s). Un buen comportamiento de flujo se caracteriza por una baja viscosidad de fusión a tasas de cizallamiento típicas correspondientes al procesamiento (p. ej., Eta = 1500 s⁻¹).

35 En el caso de los productos según la invención, buenas propiedades mecánicas en el sentido de la presente invención se distinguen por valores elevados de resistencia al impacto Izod. La resistencia al impacto describe la capacidad de un material de absorber la energía del choque y la energía del impacto sin romperse. La prueba de resistencia al impacto Izod según la Norma ISO 180 es un método estándar para determinar la resistencia al impacto de materiales. En este caso, primero se mantiene un brazo de un mecanismo de percusión pendular a una determinada altura (= energía potencial constante) y finalmente se suelta. El brazo golpea la muestra, rompiendo a ésta. La energía del impacto se determina por la energía absorbida por la muestra. La resistencia al impacto se calcula como la relación entre el trabajo de impacto y la sección transversal de la probeta (unidad de medida kJ/m²). En el marco de la presente invención, la resistencia al impacto se determinó según la Norma ISO 180-1U a 23 °C.

40 La calidad de la superficie de productos a base de composiciones según la invención se examinó y se evaluó visualmente en el marco de la presente invención en probetas con dimensiones de 60 mm x 60 mm x 2 mm. Los criterios de brillo, suavidad, color y estructura uniforme de la superficie fueron decisivos para la evaluación.

Formas de realización preferidas de la invención

Las composiciones, las masas de moldeo o los productos contienen

45 a) al menos un poli(tereftalato de alquíleno),
b) al menos un copolímero a base de una olefina y a base de un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático, en donde el índice de fluidez en masa fundida (MFI) del copolímero a determinar según la Norma ISO 1133 no rebasa por debajo 50 g/10 min, preferiblemente 150 g/10 min, y éste se mide o bien determina a 190 °C y un peso de prueba de 2,16 kg y
50 c) al menos un aditivo a base de aceites naturales epoxidados con 2 o más grupos epóxido por molécula.

Preferiblemente, la presente invención se refiere a composiciones, masas de moldeo o productos que contienen

a) poli(tereftalato de butíleno),
b) al menos un copolímero a base de una olefina y a base de un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático, en donde el índice de fluidez en masa fundida (MFI) del copolímero a determinar según la Norma ISO 1133 no rebasa

por debajo 50 g/10 min, preferiblemente 150 g/10 min, y éste se mide o bien determina a 190 °C y un peso de prueba de 2,16 kg y
c) al menos un aditivo a base de aceites naturales epoxidados con 2 o más grupos epóxido por molécula.

5 Preferiblemente, la presente invención se refiere a composiciones, masas de moldeo o productos que contienen, además de los componentes a), b) y c), el componente d), al menos una carga y/o material de refuerzo.

Preferiblemente, la presente invención se refiere a composiciones, masas de moldeo o productos que contienen, además de los componentes a), b), c) y d), o en lugar de d), al menos un modificador del impacto.

10 Preferiblemente, la presente invención se refiere a composiciones, masas de moldeo o productos que contienen, además de los componentes a), b), c), d) y e), o en lugar de d), y/o e), además f), al menos otro aditivo diferente de los componentes b) a e).

Preferiblemente, la presente invención se refiere a composiciones, masas de moldeo o productos que contienen, por cada 100 partes en masa del componente a), el componente b) en cantidades en el intervalo de 0,1 a 35 partes en masa y el componente c) en cantidades en el intervalo de 0,1 a 25 partes de masa.

15 Preferiblemente, la presente invención se refiere a composiciones, masas de moldeo o productos que contienen, por cada 100 partes en masa del componente a), el componente d) en cantidades en el intervalo de 5 a 150 partes en masa.

Preferiblemente, la presente invención se refiere a composiciones, masas de moldeo o productos que contienen, por cada 100 partes en masa del componente a), el componente e) en cantidades en el intervalo de 5 a 50 partes en masa.

Preferiblemente, la presente invención se refiere a composiciones, masas de moldeo o productos que contienen, por cada 100 partes en masa del componente a), el componente f) en cantidades en el intervalo de 0 a 100 partes en masa.

20 La invención se refiere, además, al uso de composiciones que contienen los componentes a), b) y c), así como eventualmente d) y/o e) y/o f) para la producción de masas de moldeo o bien productos.

La invención se refiere, además, a un procedimiento para aumentar la estabilidad de fusión de masas de moldeo a base de poli(tereftalato de alquíleno) o bien productos a fabricar a partir de ellas, preferiblemente productos a base de PBT, mediante la adición de al menos un copolímero de al menos una olefina y al menos un éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico de un alcohol alifático, en el que el índice de fluidez en masa fundida (MFI) del copolímero a determinar según la Norma ISO 1133 no rebasa por debajo 50 g/10 min, preferiblemente 150 g/10 min, y éste se mide o bien determina a 190 °C y un peso de prueba de 2,16 kg, y al menos un aditivo a base de moléculas con 2 o más grupos epóxido por molécula, tratándose de al menos un aceite natural epoxidado.

30 En una forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento para aumentar la estabilidad a la hidrólisis de productos a base de poli(tereftalato de alquíleno), preferiblemente productos a base de PBT, mediante la adición de al menos un copolímero de al menos una olefina y al menos un éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico de un alcohol alifático, en el que el índice de fluidez en masa fundida (MFI) del copolímero a determinar según la Norma ISO 1133 no rebasa por debajo 50 g/10 min, preferiblemente 150 g/10 min y éste se mide o bien determina a 190 °C y un peso de prueba de 2,16 kg, y al menos un aditivo a base de moléculas con 2 o más grupos epóxido, anhídrido o carbodiimida por molécula.

35 Para mayor claridad, cabe señalar que por el marco de la presente invención quedan abarcados todas las definiciones y parámetros generales, mencionados en intervalos preferidos, en combinaciones arbitrarias. La presente invención se refiere a las composiciones según la invención, a las masas de moldeo que se obtienen a partir de las mismas, así como de nuevo a los productos a producir a partir de las masas de moldeo que contienen al menos una composición según la invención. Las normas citadas se aplican en la versión válida en la fecha de presentación, salvo que se indique lo contrario. Si bien la Norma DIN EN ISO 10927 establece un procedimiento general para determinar la masa molar promedio y la distribución de masa molar de polímeros en un intervalo de masas molares de 2000 g/mol a 20000 g/mol mediante la espectrometría de masas de desorción/ionización por láser asistida por matriz con tiempo de vuelo, proporciona en el marco de la presente invención también valores fiables para el componente c) en el intervalo de masas molares de 500 g/mol a 1000 g/mol y, por lo tanto, se aplica o bien se aplicó de manera correspondiente. Éster de ácido (met)acrílico en el sentido de la presente invención significa éster de ácido metacrílico y/o éster de ácido acrílico.

40 La preparación de composiciones según la invención para la producción de masas de moldeo estables a la fusión para su uso posterior en la fabricación de productos, preferiblemente mediante moldeo por inyección, en la extrusión o para el moldeo por soplado, tiene lugar mezclando los distintos componentes en al menos un grupo de mezcladura, preferentemente una mezcladora, de manera especialmente preferente una extrusora de doble husillo que gira en el mismo sentido. Con ello, como productos intermedios se obtienen masas de moldeo estables en estado fundido según la invención. Estas masas de moldeo - también denominadas masas de moldeo termoplásticas - pueden estar constituidas exclusivamente por los componentes a), b) y c) o bien pueden contener adicionalmente al menos uno de los componentes d), e) o f). Las composiciones, masas de moldeo o los productos según la invención pueden contener componentes d), e)

y f), pero también pueden no contenerlos. Según la invención resultan las siguientes combinaciones para las composiciones, masas de moldeo o productos:

a), b), c)

5 a), b), c), d)
a), b), c), e)

a), b), c), f)

10 a), b), c), d), e)
a), b), c), d), f)

a), b), c), d), e), f)

15 **Componente a)**

Poli(tereftalatos de alquíleno) en el sentido de la invención son productos de reacción a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados reactivos, preferiblemente ésteres dimetílicos o anhídridos y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos y mezclas de estos productos de reacción.

20 Polí(tereftalatos de alquíleno) preferidos se pueden preparar a partir de ácido tereftálico (o sus derivados reactivos) y dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 10 átomos de C según métodos conocidos (Kunststoff-Handbuch, tomo VIII, pág. 695 y siguientes, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

Poli(tereftalatos de alquíleno) preferidos contienen al menos 80 % en moles, preferentemente 90 % en moles, referido al ácido dicarboxílico, de restos de ácido tereftálico y al menos 80 % en moles, preferentemente al menos 90 % en moles, referido al componente diol, de restos de etilenglicol y/o propanodiol-1,3 y/o butanodiol-1,4.

25 Los polí(tereftalatos de alquíleno) preferidos pueden contener, además de restos de ácido tereftálico, hasta 20 % en moles de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos con 8 a 14 átomos de C o restos de ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 12 átomos de C, tales como restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, adipíco, sebácico, ácido azelaíco, ácido ciclohexanodiacético, ácido ciclohexanodicarboxílico.

30 Los polí(tereftalatos de alquíleno) preferidos pueden contener, junto a restos de etileno o bien 1,3-propanodiol o bien butanodiol-1,4-glicol, hasta 20 % en moles de otros dioles alifáticos con 3 a 12 átomos de C o dioles cicloalifáticos con 6 a 21 átomos de C, en particular restos de propanodiol-1,3, 2-etylpropanodiol-1,3, neopentilglicol, pentano-diol-1,5, hexanodiol-1,6, ciclohexano-1,4-dimetanol, 3-metilpentanodiol-2,4, 2-metilpentanodiol-2,4, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3 y -1,6,2-ethylhexanodiol-1,3,2, 2-dietilpropanodiol-1,3, hexanodiol-2,5, 1,4-di-(β -hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxyciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(3- β -hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)propano (documentos DE-A 24 07 674, DE-A 24 07 776, DE-A 27 15 932).

Los polí(tereftalatos de alquíleno) se pueden ramificar incorporando cantidades relativamente pequeñas de alcoholes 3 o 4 hídricos o ácido carboxílico 3 o 4 básico, tales como se describen, p. ej., en el documento DE-A 19 00 270. Agentes ramificantes preferidos son ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetiloletano y trimetilolpropano y pentaeritrita.

40 Se recomienda utilizar no más de 1 % en moles del agente ramificante respecto al componente ácido.

Se prefieren especialmente los polí(tereftalatos de alquíleno), que se preparan únicamente a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos, preferentemente sus ésteres dialquílicos, y etilenglicol y/o propanodiol-1,3 y/o butanodiol-1,4 y/o ciclohexano-dimetanol-1,4, en particular polí(tereftalato de etileno) y polí(tereftalato de butíleno), y mezclas de estos polí(tereftalatos de alquíleno).

45 Polí(tereftalatos de alquíleno) preferidos son también los co-polí(tereftalatos de alquíleno), que se preparan a partir de al menos dos de los componentes ácidos arriba mencionados y/o a partir de al menos dos de los componentes alcohólicos arriba mencionados, co-polí(tereftalatos de alquíleno) especialmente preferidos son los polí(tereftalatos de etilenglicol/butanodiol-1,4).

50 Los polí(tereftalatos de alquíleno) termoplásticos a emplear según la invención también se pueden emplear en mezcla con otros polí(tereftalatos de alquíleno) y/u otros polímeros.

El polí(tereftalato de butíleno) (PBT) [Nº CAS 24968-12-5], a emplear preferentemente según la invención como componente a), se prepara a partir de ácido tereftálico o sus derivados reactivos y butanodiol según métodos conocidos (Kunststoff-Handbuch, Tomo VIII, pág. 695 y siguientes, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

El PBT a emplear como componente a) contiene preferentemente al menos 80 % en moles, preferentemente al menos 90 % en moles, referido al ácido dicarboxílico, de restos de ácido tereftálico.

5 El PBT a emplear preferentemente como componente a) según la invención puede contener, en una forma de realización, además de restos de ácido tereftálico, hasta 20 % en moles de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos con 8 a 14 átomos de C o restos de ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 12 átomos de C, en particular, restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaíco, ácido ciclohexanodiacético, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido 2,5-furanodicarboxílico.

10 El PBT a emplear preferentemente como componente a) según la invención puede contener, en una forma de realización, además de butanodiol, hasta 20 % en moles de otros dioles alifáticos con 3 a 12 átomos de C o hasta 20 % en moles de dioles cicloalifáticos, con 6 a 21 átomos de C, preferentemente restos de propanodiol-1,3, 2-etil-propanodiol-1,3, neopentilglicol, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, 1,4-ciclohexanodimetanol, 3-metilpentanodiol-2,4, 2-metilpentanodiol-2,4, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3,2,2, 4-trimetilpentanodiol-1,5, 2-etilhexanodiol-1,3, 2,2-dietilpropanodiol-1,3, hexanodiol-2,5, 1,4-di-(β -hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(3- β -hidroxietoxifenil)propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxi-fenil)propano.

15 El PBT a emplear preferentemente como componente a) tiene preferentemente una viscosidad intrínseca según la Norma EN-ISO 1628/5 en el intervalo de 40 a 170 cm³/g, de forma especialmente preferente en el intervalo de 50 a 150 cm³/g, de forma muy especialmente preferente en el intervalo de 65 a 135 cm³/g, en cada caso medida en el viscosímetro Ubbelohde en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25°C. La viscosidad intrínseca iV, también conocida como índice de Staudinger o viscosidad límite, es proporcional a la masa molecular promedio según la ecuación de Mark-Houwink y es la extrapolación del índice de viscosidad VN para el caso de concentraciones de polímero que disminuyen. Puede estimarse a partir de series de mediciones o utilizando procedimientos de aproximación adecuados (p. ej., Billmeyer). El VN [ml/g] se obtiene midiendo la viscosidad de la solución en un viscosímetro capilar, por ejemplo un viscosímetro Ubbelohde. La viscosidad de la solución es una medida del peso molecular promedio de un plástico. La determinación se realiza en el polímero disuelto, pasando a emplearse diferentes disolventes, preferentemente m-cresol, tetracloroetano, fenol, 1,2-diclorobenceno y concentraciones. Mediante el índice de viscosidad VN es posible controlar las propiedades de procesamiento y uso de los plásticos. Véase para ello también: <http://de.wikipedia.org/wiki/Viskosimetrie> y ["http://de.wikipedia.org/wiki/Mark-Houwink-Gleichung"](http://de.wikipedia.org/wiki/Mark-Houwink-Gleichung).

30 El PBT a emplear preferentemente como componente a) según la invención, también se puede emplear en mezcla con otros polímeros, preferentemente con poli(tereftalato de etileno) y/o poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno). La preparación de mezclas de PBT a emplear según la invención de este tipo tiene lugar mediante combinación. Durante una combinación de este tipo, también se pueden añadir por mezcladura en la masa fundida aditivos habituales, en particular agentes desmoldeantes o elastómeros, con lo cual se mejoran las propiedades de las mezclas.

El PBT a emplear según la invención puede adquirirse como Pocan® B 1300 de Lanxess Deutschland GmbH, Köln.

Componente b)

35 Como componente b), las composiciones según la invención contienen al menos un copolímero a base de al menos una olefina, preferiblemente α -olefina, y al menos un éster de ácido metacrílico o un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático, en donde el MFI del copolímero b) no rebasa por debajo 50 g / 10 min, preferentemente 150 g / 10 min. Preferiblemente, el copolímero a emplear como componente b) no contiene otros componentes, es decir, solo los dos componentes olefina y éster de ácido (met)acrílico.

40 En una forma de realización preferida, el componente b) es un copolímero de una olefina, preferiblemente α -olefina, y un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático, en donde el MFI del copolímero b) no rebasa por debajo 50 g / 10 min, preferentemente 150 g / 10 min.

45 Preferiblemente, el componente b) contiene menos de 4 % en peso, referido al 100 % en peso del componente b), de forma especialmente preferida menos de 1,5 % en peso y de manera muy particularmente preferida 0 % en peso de componentes monoméricos, que contienen grupos funcionales reactivos adicionales, preferentemente seleccionados del grupo que comprende oxetanos, imidas, aziridinas, furanos, ácidos, aminas, oxazolinas.

Olefinas preferidas, en particular α -olefinas, como parte del componente b), presentan un número de átomos de carbono en el intervalo de 2 a 10. Olefinas preferidas pueden estar no sustituidas o estar sustituidas con uno o más grupos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos.

50 Olefinas preferidas se seleccionan del grupo que comprende eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 3-metil-1-penteno. Olefinas especialmente preferidas son eteno y propeno, siendo muy especialmente preferido eteno.

Igualmente son adecuadas mezclas de las olefinas descritas.

En otra forma de realización preferida, los otros grupos funcionales reactivos seleccionados del grupo de oxetanos, imidas, aziridinas, furanos, ácidos, aminas, oxazolinas del componente b) se introducen en el copolímero exclusivamente a través de la olefina.

5 El contenido de la olefina en el copolímero se sitúa preferentemente en el intervalo de 50 a 90 % en peso, de forma especialmente preferente en el intervalo de 55 a 75 % en peso, referido al 100 % en peso del componente b).

10 El copolímero se define, además, por el segundo componente además de la olefina. Como segundo componente son adecuados ésteres alquílicos o arilalquílicos del ácido metacrílico o del ácido acrílico, cuyo grupo alquilo o arilalquilo está formado por 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente 3 a 20 átomos de carbono. En este caso, el grupo alquilo o arilalquilo puede ser lineal o ramificado, así como puede contener grupos cicloalifáticos o aromáticos, y también puede estar sustituido con una o más funciones éter o tioéter.

Preferiblemente, el grupo alquilo o arilalquilo del éster de ácido metacrílico o del éster de ácido acrílico se selecciona del grupo que comprende 1-propilo, 1-butilo, 1-pentilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 1-heptilo, 3-heptilo, 1-octilo, 1-(2-etil)-hexilo, 1-nonilo, 1-decilo, 1-dodecilo, 1-laurilo o 1-octadecilo. Se prefieren los grupos alquilo o arilalquilo con 3 a 20 átomos de carbono.

15 Igualmente son adecuadas mezclas de los ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico descritas.

Según la invención se prefiere especialmente el uso de más de 60 partes en masa, de manera especialmente preferida más de partes en masa y de manera muy particularmente preferida el uso de 100 partes en masa de éster (2-etil)-hexílico del ácido acrílico, referido a la cantidad total de 100 partes en masa del componente b).

20 En otra forma de realización preferida, los otros grupos funcionales reactivos seleccionados del grupo que comprende oxetanos, imidas, aziridinas, furanos, ácidos, aminas, oxazolinas del componente b) se introducen en el copolímero b) exclusivamente a través del éster de ácido metacrílico o a través del éster de ácido acrílico. El contenido del éster de ácido metacrílico o del éster de ácido acrílico en el copolímero b) se sitúa en el intervalo de 10 a 50 partes en masa, preferentemente en el intervalo de 25 a 45 partes en masa, referido a 100 partes en masa del componente b).

25 Los copolímeros b) a emplear según la invención se distinguen, además de por su composición química, por su bajo peso molecular. Por consiguiente, para las composiciones según la invención solo son adecuados copolímeros b) que tengan un valor MFI medido a 190 °C y una carga de 2,16 kg de al menos 50 g / 10 min, preferiblemente de al menos 150 g / 10 min y de manera particularmente preferida de 300 g / 10 min. Según la invención, como componente b) se prefiere de manera muy particular el copolímero a base de eteno y éster 2-etilhexílico del ácido acrílico [Nº CAS 26984-27-0], que se puede adquirir bajo la marca Lotryl® de Arkema Group, Francia.

30 Los copolímeros a emplear como componente b) también pueden actuar como agentes de flujo en las masas de moldeo según la invención.

Componente c)

Como componente c) se emplea al menos un aditivo a base de moléculas con 2 o más grupos epóxido por molécula, tratándose de al menos un aceite natural epoxidado. De manera especialmente preferida, los aditivos del componente c) tienen al menos un grupo epóxido terminal, pero en total al menos dos grupos epóxido por molécula.

Aceites naturales epoxidados preferidos se basan en al menos un aceite del grupo aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de cacahuete, aceite de palma, aceite de soja y aceite de hígado de bacalao. Se prefiere particularmente el aceite de linaza o el aceite de soja, y se prefiere muy particularmente el aceite de linaza.

40 El peso molecular medio de los aceites naturales epoxidados a emplear como componente c) se sitúa preferentemente en el intervalo de 500 a 1000 g/mol y se determina mediante espectrometría de masas de desorción/ionización por láser asistida por matriz con tiempo de vuelo según la Norma DIN EN ISO 10927. Aceites de linaza o de soja a emplear preferentemente según la invención son mezclas de triglicéridos de ácidos grasos, predominando la porción de ácido carboxílico C₁₈.

45 Aceites naturales epoxidados se preparan generalmente según los métodos familiares para los expertos en la técnica; véase Angew. Chem. 2000, 112, 2292 - 2310.

Ésteres de ácidos grasos epoxidados preferidos se obtienen a partir de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados con 10 a 40 átomos de C, preferiblemente con 16 a 22 átomos de C, mediante reacción con alcoholes alifáticos saturados con 2 a 40 átomos de C, preferiblemente 2 a 6 átomos de C.

50 Preferiblemente, se trata de ácidos carboxílicos 1 o 2 hídricos. De manera especialmente preferida se selecciona al menos un ácido carboxílico del grupo del ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margárico, ácido dodecanodioico, ácido behénico, ácido esteárico, ácido cáprico, ácido montánico, ácido linoleico, ácido linolénico y ácido oleico.

Alcoholes saturados alifáticos a emplear preferentemente son 1 a 4 hídricos. De manera especialmente preferente se selecciona al menos un alcohol del grupo n-butanol, n-octanol, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritrita y glicerol. Se prefiere especialmente glicerol.

También se pueden emplear mezclas de diferentes ésteres y/o aceites.

- 5 La introducción de la función epóxido en los ésteres y/o aceites mencionados anteriormente tiene lugar a través de la reacción de estos con agentes epoxidantes, preferiblemente con perácidos, en particular con ácido peracético. Reacciones de este tipo son suficientemente conocidas por los expertos en la técnica.

La preparación de **compuestos epoxidados sintéticos** es asimismo conocida por los expertos en la técnica. Compuestos epoxidados sintéticos preferidos son éteres de poliglicidilo o poli(beta-metilglicidilo), que se pueden obtener haciendo reaccionar un compuesto con al menos dos grupos hidroxi alcohólicos o fenólicos libres y/o haciendo reaccionar grupos hidroxi fenólicos con una epiclorhidrina sustituida, preferiblemente en condiciones alcalinas o en presencia de un catalizador ácido y posterior tratamiento alcalino.

10 Éteres de poliglicidilo o poli(beta-metilglicidilo) preferidos se derivan de alcoholes acíclicos, en particular etilenglicol, dietilenglicol y poli-(oxietilen)-glicoles superiores, propano-1,2-diol o poli-(oxipropilen)-glicoles, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, poli-(oxitetrametilen)-glicoles, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,4,6-triol, glicerol, 1,1,1-trimetilpropano, bistrimetilolpropano, pentaeritrita, sorbitol así como de poliepiclorhidrinas.

15 Éteres de poliglicidilo o poli-(beta-metilglicidilo) alternativamente preferidos se derivan de alcoholes cicloalifáticos, en particular 1,3- o 1,4-dihidroxiciclohexano, bis-(4-hidroxiciclohexil)-metano, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano o 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohex-3-eno, o poseen núcleos aromáticos a base de N,N-bis-8,2-hidroxietil)-anilina o p,p'-bis-(2-hidroxietil-amino)-difenilmethano.

20 Compuestos epoxidados sintéticos preferidos se basan, además, en fenoles mononucleares, en fenoles polinucleares o en productos de condensación de fenoles con formaldehído obtenidos en condiciones ácidas.

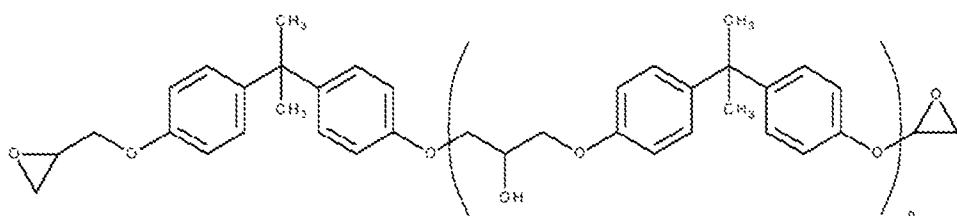
Fenoles mononucleares preferidos son resorcinol o hidroquinona.

25 Fenoles polinucleares preferidos son bis-(4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano o 4'4'-dihidroxidifenilsulfona.

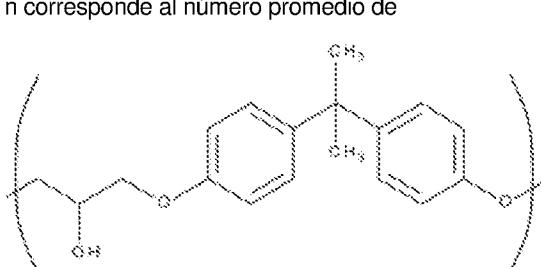
Productos de condensación preferidos de fenoles con formaldehído son novolacas de fenol.

Compuestos epóxido aromáticos preferidos presentan 2 funciones epóxido terminales.

El compuesto epóxido aromático preferido con 2 funciones epóxido terminales es un producto de reacción oligomérico de bisfenol A con epiclorhidrina de fórmula (I),



30 (I)
con n en el intervalo de 0 a 10, preferentemente con n en el intervalo de 1 a 8, de manera especialmente preferente con n en el intervalo de 1 a 6, en donde n corresponde al número promedio de



unidades en la Fórmula (I).

Preferiblemente, un compuesto epóxido sintético a emplear según la invención posee un punto de reblandecimiento según Mettler conforme a la Norma DIN 51920 en el intervalo de 0 a 150 °C, de manera particularmente preferida de 50 °C a 120 °C, de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 60 °C a 110 °C y, en particular, en el intervalo de 75 °C a 95 °C. El punto de reblandecimiento según Mettler es la temperatura a la que la muestra sale de una boquilla cilíndrica con un orificio de salida de 6,35 mm de diámetro, interrumpiendo una barrera luminosa 19 mm situada más abajo. Para este fin, la muestra se calienta en aire en condiciones constantes.

Los compuestos epóxido sintéticos a emplear preferentemente presentan un peso medio equivalente de epóxido (EEW (por sus siglas en inglés), gramos de resina que contiene un mol de oxígeno unido de forma epoxídica) mediante titulación según la Norma DIN 16945 en el intervalo de 160 a 2000 g/eq, preferentemente en el intervalo de 250 a 1200 g/eq, de manera especialmente preferida en el intervalo de 350 a 1000 g/eq y de manera especialmente preferida en el intervalo de 450 a 800 g/eq.

De manera particularmente preferida, como componente c) se emplea una poli(bisfenol A-co-epiclorhidrina) [Nº CAS 25068-38-6], preferiblemente con un peso molecular medio numérico (M_n) a determinar mediante espectrometría de masas MALDI-TOF mediante espectrometría de masas de desorción/ionización por láser asistida por matriz con tiempo de vuelo según la Norma EN ISO 10927 en el intervalo de 600 a 1800 g/mol, a adquirir como Epilox® de Leuna Harze GmbH, Leuna.

En una forma de realización preferida de la presente invención, en las composiciones, masas de moldeo y productos no están contenidos otros componentes junto a los componentes a), b) y c).

Componente d)

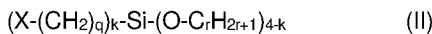
Como componente d) se emplea preferentemente al menos una carga o material de refuerzo. Preferiblemente, como componente d) se emplea al menos una carga o material de refuerzo del grupo de las fibras de carbono, perlas de vidrio, vidrio esmerilado, ácido silícico amorfo, silicato de calcio [Nº CAS 1344-95-2], metasilicato de calcio [Nº CAS 10101-39-0], carbonato de magnesio [Nº CAS 546-93-0], caolín [Nº CAS 1332-58-7], caolín calcinado [Nº CAS 92704-41-1], greda [Nº CAS 317-65-3], cuarzo pulverizado o molido [Nº CAS 14808-60-7], mica [Nº CAS 1318-94-1], flogopita [Nº CAS 12251-00-2], sulfato de bario [Nº CAS 7727-43-7], feldespato [Nº CAS 68476-25-5], wolastonita [Nº CAS 13983-17-0], montmorillonita [Nº CAS 67479-91-8] y fibras de vidrio [Nº CAS 65997-17-3]. De manera particularmente preferida se emplean fibras de vidrio, de forma especialmente preferida fibras de vidrio E.

Las **fibras de vidrio** especialmente preferidas según la invención tienen preferentemente un diámetro de fibra en el intervalo de 7 a 18 µm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 9 a 15 µm y se añaden como fibras sin fin o como fibras de vidrio cortadas o molidas.

Según "http://de.wikipedia.org/wiki/Faser-Kunststoff-Verbund" se distingue entre a) fibras cortadas, también denominadas fibras cortas, con una longitud en el intervalo de 0,1 a 1 mm, b) fibras largas con una longitud en el intervalo de 1 a 50 mm y c) fibras sin fin con una longitud L > 50 mm. Las longitudes de las fibras se pueden determinar, por ejemplo, mediante tomografía computarizada de rayos X con microfoco (µ-CT); Conferencia Anual de DGZfP 2007 - Conferencia 47.

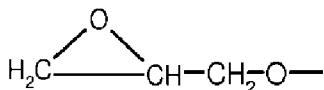
Preferiblemente, las fibras son dotadas de un sistema de encolado o un inductor de la adherencia o un sistema inductor de la adherencia, de manera especialmente preferida a base de silano.

Inductores de la adherencia a base de silano muy especialmente preferidos para el tratamiento previo son compuestos de silano de fórmula general (II)



en la que los sustituyentes tienen el siguiente significado:

X: NH₂- , HO- ,



q: un número entero de 2 a 10, preferiblemente de 3 al 4,

r: un número entero de 1 a 5, preferiblemente 1 a 2,

k: un número entero de 1 a 3, preferiblemente 1.

Inductores de la adherencia especialmente preferidos son compuestos de silano del grupo aminopropiltrimetoxsilano, aminobutiltrimetoxsilano, aminopropiltetoxsilano, aminobutiltetoxsilano, así como los correspondientes silanos que contienen un grupo glicidilo como sustituyente X.

Para la dotación de las fibras de vidrio, los compuestos de silano se emplean preferentemente en cantidades en el intervalo de 0,05 a 2 partes en masa, de manera especialmente preferida en el intervalo de 0,25 a 1,5 partes en masa y, en particular, en el intervalo de 0,5 a 1 parte en masa, referido a 100 % en masa de fibras de vidrio para el revestimiento de superficies.

5 Debido al procesamiento para dar la masa de moldeo (preparación de muestras) o bien el producto a fabricar a partir de ella, las fibras de vidrio pueden presentar en la masa de moldeo o bien en el producto un valor d97 o bien d50 menor que las fibras de vidrio empleadas originalmente. Condicionado por el procesamiento para dar la masa de moldeo o bien el producto final, las fibras de vidrio pueden presentar distribuciones de longitudes más cortas en la masa de moldeo o bien en el producto final que las empleadas originalmente.

10 En una forma de realización preferida de la presente invención, en las composiciones, masas de moldeo y productos no están contenidos otros componentes junto a los componentes a), b), c) y d).

Componente e)

Los modificadores del impacto a emplear preferiblemente según la invención comprenden, entre otras cosas, uno o más polímeros de injerto de

15 E.1 5 a 95 partes en masa, preferiblemente 30 a 90 partes en masa, de al menos un monómero vinílico

15 E.2 95 a 5 partes en masa, preferiblemente 70 a 10 partes en masa, de una o más bases de injerto con temperaturas de transición vítrea < 10 °C, preferiblemente < 0 °C, de manera especialmente preferida < -20 °C, en cada caso referido a 100 partes en masa del componente e).

20 La base de injerto E.2 tiene en general un tamaño medio de partícula (valor d50) en el intervalo de 0,05 a 10 µm, preferentemente en el intervalo de 0,1 a 5 µm, de forma especialmente preferente en el intervalo de 0,15 a 1 µm.

Monómeros E.1 son preferiblemente ésteres alquílicos (C₁-C₈) del ácido (met)acrílico, en particular ésteres alquílicos (C₁-C₈) del ácido metacrílico, en particular metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y/o metacrilato de glicidilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo y/o derivados, especialmente anhídridos e imidas de ácidos carboxílicos insaturados, especialmente anhídrido maleico o N-fenil-maleimida.

25 Un monómero E.1 preferido es metacrilato de metilo.

Monómeros E.1 asimismo adecuados son mezclas a base de

E.1.1 50 a 99 partes en masa de compuestos vinilaromáticos y/o compuestos vinilaromáticos sustituidos en el núcleo, en particular estireno, α-metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno y/o ésteres alquílicos (C₁-C₈) del ácido metacrílico, en particular metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y

30 E.1.2 1 a 50 partes en masa de cianuros de vinilo, en particular nitrilos insaturados, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, y/o ésteres alquílicos (C₁-C₈) del ácido (met)acrílico, en particular metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo y/o derivados, especialmente anhídridos e imidas de ácidos carboxílicos insaturados, especialmente anhídrido maleico o N-fenil-maleimida.

35 Monómeros E.1.1 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno, α-metilestireno y metacrilato de metilo, monómeros E.1.2 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido maleico, metacrilato de glicidilo y metacrilato de metilo.

40 Bases de injerto E.2 adecuadas para los polímeros de injerto a emplear en los modificadores de elastómeros son, por ejemplo, cauchos de acrilato, cauchos de dieno, cauchos de EPDM, es decir, aquellos a base de etileno/propileno y, eventualmente, dieno, además cauchos de poliuretano, silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo. EPDM representa caucho de etileno-propileno-dieno.

45 Bases de injerto E.2 preferidas son cauchos de acrilato basados en bases de injerto E.2, que son preferentemente polímeros de ésteres alquílicos del ácido acrílico, eventualmente con hasta un 40 % en peso, referido a E.2, de otros monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables. A los ésteres del ácido acrílico polimerizables preferidos pertenecen ésteres alquílicos (C₁-C₈), preferiblemente ésteres de metilo, etilo, butilo, n-octilo y 2-ethylhexilo; ésteres alquílicos halogenados, preferentemente ésteres alquílicos C₁-C₈ halogenados, preferentemente acrilato de cloroetilo, ésteres de glicidilo, así como mezclas de estos monómeros. En este caso, se prefieren especialmente polímeros de injerto con acrilato de butilo como núcleo y metacrilatos de metilo como envolvente.

50 Para la reticulación se pueden copolimerizar monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Ejemplos preferidos de monómeros reticulantes son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y alcoholes monovalentes insaturados con 3 a 12 átomos de C, o polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y 2 a 20 átomos de C, preferentemente dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos poli-insaturados, preferentemente cianurato de trivinilo y de trialilo; compuestos vinílicos polifuncionales, preferentemente divinilbencenos y trivinilbencenos; pero también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo.

Monómeros reticulantes preferidos son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presentan al menos 3 grupos etilénicamente insaturados.

Monómeros reticulantes especialmente preferidos son los monómeros cílicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloilhexahidro-s-triazina y trialibencenos. La cantidad de monómeros reticulados asciende preferentemente a 0,02 hasta 5 partes en masa, en particular a 0,05 hasta 2 partes en masa, referido a la base de injerto E.2.

En el caso de monómeros reticulantes cílicos con al menos 3 grupos etilénicamente insaturados es ventajoso limitar la cantidad a menos de 1 parte en masa de la base de injerto E.2.

"Otros" monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables y preferidos, que junto a los ésteres del ácido acrílico pueden servir eventualmente para la preparación de la base de injerto E.2, son acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, acrilamidas, vinil-alquiléteres C₁-C₈, metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo, butadieno. Cauchos de acrilato preferidos como base de injerto E.2 son polímeros en emulsión que presentan un contenido de gel de al menos 60 partes en masa.

Bases de injerto E.2 asimismo adecuadas son cauchos diénicos, en particular a base de butadieno, isopreno, etc. o mezclas de cauchos diénicos o copolímeros de cauchos diénicos o sus mezclas con otros monómeros copolimerizables, en particular según E.1.1 y E.1.2., con la condición de que la temperatura de transición vítreo del componente E.2 sea < 10 °C, preferiblemente < 0 °C, de manera particularmente preferida < -10 °C.

Bases de injerto E.2 adecuadas en este caso son preferentemente polímeros ABS (ABS en emulsión, masa y suspensión), en donde ABS representa acrilonitrilo-butadieno-estireno, tal como se describen, p. ej., en el documento DE-A 2 035 390 o en el documento DE-A 2 248 242 o bien en Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Tomo 19 (1980), pág. 280 y siguientes. La porción de gel de la base de injerto E.2 asciende preferentemente a al menos 30 partes en masa, de forma especialmente preferente a al menos 40 partes en masa (medida en tolueno). Muy particularmente preferido es un caucho a base de un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno. Los modificadores de elastómeros o bien polímeros de injerto se preparan mediante polimerización por radicales, preferentemente mediante polimerización en emulsión, suspensión, solución o en masa, en particular mediante polimerización en emulsión o en masa.

Dado que, como es sabido, los monómeros de injerto no se injertan necesariamente por completo sobre la base de injerto en la reacción de injerto, por polímeros de injerto según la invención se entienden también aquellos productos que se obtienen mediante (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base del injerto y resultan conjuntamente durante el procesamiento.

Otras bases de injerto adecuadas según E.2 son cauchos de silicona con puntos activos de injerto, como se describen en los documentos DE-A 3 704 657, DE-A 3 704 655, DE-A 3 631 540 y DE-A 3 631 539.

Junto a los modificadores de elastómeros que se basan en polímeros de injerto, se pueden emplear asimismo modificadores de elastómeros que no se basan en polímeros de injerto y que presentan temperaturas de transición vítreo < 10 °C, preferentemente < 0 °C, de manera especialmente preferente < -20 °C. A estos pertenecen preferentemente elastómeros con una estructura de copolímero de bloques, además, elastómeros termoplásticamente fundibles, en particular cauchos de EPM, EPDM y/o SEBS (EPM = copolímero de etileno-propileno, EPDM = caucho de etileno-propileno-dieno y SEBS = copolímero de estireno-eteno-buteno-estireno).

En una forma de realización preferida de la presente invención, en las composiciones, masas de moldeo y productos no están contenidos otros componentes junto a los componentes a), b), c), d) y e), o en las composiciones, masas de moldeo y productos no están contenidos otros componentes junto a los componentes a), b), c) y e).

Componente f)

En una forma de realización, las composiciones según la invención contienen, además de los componentes a) a c) o adicionalmente a los componentes a) a d), además al menos un aditivo f) diferente de los componentes b), c), d) y e), del grupo de los estabilizadores de fosfito, agentes desmoldeantes, estabilizadores UV, termoestabilizadores, estabilizadores de rayos gamma, antiestáticos, coadyuvantes de flujo, agentes ignífugos, aditivos de protección contra el fuego, emulsionantes, agentes nucleantes, plastificantes, lubricantes, colorantes y pigmentos.

Los aditivos mencionados y otros aditivos adecuados se describen, por ejemplo, en Gächter, Müller, Kunststoff-Additive, 3^a edición, Hanser-Verlag, München, Wien, 1989 y en Plastics Additives Handbook, 5^a Edición, Hanser-Verlag, München, 2001. Los aditivos a emplear como componente f) se pueden utilizar individualmente o en mezcla o en forma de mezclas madres.

Como componente f) se emplea preferentemente al menos un **estabilizador de fosfito**. Preferiblemente, se emplea al menos un estabilizador de fosfito de la serie tris(2,4-diterc.-butilfenil)fosfito (Irgafos® 168, BASF SE, [Nº CAS 31570-04-4]), bis(2,4-di-terc.-butilfenil)pentaeritritol-difosfito (Ultranox® 626, Chemtura, [Nº CAS 26741-53-7]), bis(2,6-di-terc.-butil-4-metilfenil)pentaeritritol-difosfito (ADK Stab PEP-36, Adeka, [Nº CAS 80693-00-1]), bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol-difosfito (Doverphos® S-9228, Dover Chemical Corporation, [Nº CAS 154862-43-8]), tris(nonilfenil)fosfito (Irgafos® TNPP, BASF SE,

[Nº CAS 26523-78-4]), (2,4,6-tri-t-butilfenol)2-butil-2-etil-1,3-propanodiol-fosfito (Ultranox® 641, Chemtura, [Nº CAS 161717-32-4]) u Hostanox® P-EPQ.

Como componente f) se emplea preferentemente al menos un **agente desmoldeante**. Como agentes desmoldeantes preferidos se emplea al menos uno seleccionado de la serie de cera(s) de éster, tetraestearato de pentaeritritol (PETS), ácidos grasos de cadena larga, sal(es) de ácidos grasos de cadena larga, derivado(s) de amida de los ácidos grasos de cadena larga, ceras montana, así como cera(s) de polietileno o bien polipropileno de bajo peso molecular o cera(s) de homopolímero de etileno.

Ácidos grasos de cadena larga preferidos son el ácido esteárico o el ácido behénico. Sales preferidas de ácidos grasos de cadena larga son estearato de calcio o estearato de zinc. Un derivado de amida preferido de los ácidos grasos de cadena larga es etilen-bis-estearilamida. Ceras de montaña preferidas son mezclas de ácidos carboxílicos saturados de cadena lineal con longitudes de cadena de 28 a 32 átomos de C.

Como **Termoestabilizadores o estabilizadores UV** se emplean preferentemente fenoles estéricamente impedidos, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas tales como difenilaminas, resorcinolas sustituidos, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas, así como diferentes representantes sustituidos de estos grupos o sus mezclas.

Como **plastificantes** se emplean preferiblemente éster dioctílico del ácido ftálico, éster dibencílico del ácido ftálico, éster butilbencílico del ácido ftálico, aceites hidrocarbonados o N-(n-butil)bencenosulfonamida.

Agentes nucleantes a emplear según la invención como componente f) son preferiblemente sales de sodio o potasio del acetato, salicilato, estearato, sacarínato, así como ceras montana e ionómeros parcialmente saponificados, fenilfosfatato de sodio o calcio, óxido de aluminio, dióxido de silicio o talco. De manera particularmente preferida, como agente nucleante se emplea talco [Nº CAS 14807-96-6], en particular talco microcristalino. El talco es un silicato estratificado con la composición química $Mg_3[Si_4O_{10}(OH)_2]$, que, dependiendo de la modificación, cristaliza como talco-1A en el sistema triclinico o como talco-2M en el sistema cristalino monoclínico (<http://de.wikipedia.org/wiki/Talkum>). El talco a emplear según la invención se puede adquirir, por ejemplo, como Mistron® R10 de Imerys Talc Group, Toulouse, Francia (Grupo Rio Tinto).

25 **Uso**

La presente invención se refiere, además, al uso de al menos un copolímero un copolímero de al menos una olefina y al menos un éster de ácido acrílico o éster de ácido metacrílico de un alcohol alifático, en donde el índice de fluidez en masa fundida (MFI) del copolímero a determinar según la Norma ISO 1133, no rebasa por debajo 50 g/10 min y éste se mide o bien determina a 190 °C y un peso de prueba de 2,16 kg, y al menos un aditivo a base de moléculas con 2 o más grupos epóxido por molécula, tratándose al menos de un aceite natural epoxidado, en al menos un poli(tereftalato de alquíleno) para la preparación de composiciones, masas de moldeo o productos basados en poli(tereftalato de alquíleno).

Preferiblemente, la invención se refiere al uso de los componentes b) y c) para proporcionar masas de moldeo basadas en poli(tereftalato de alquíleno) con alta estabilidad en estado fundido en condiciones de procesamiento que no muestran acumulación alguna de la viscosidad de fusión en el marco de o como resultado del procesamiento y que presentan una baja viscosidad en estado fundido, así como un buen comportamiento de fluidez durante su procesamiento.

De manera particularmente preferida, la invención se refiere al uso de los componentes b) y c) para proporcionar productos basados en poli(tereftalato de alquíleno) con una alta estabilidad frente a la hidrólisis, que preferiblemente no disminuye incluso cuando se añade un disolvente.

Procedimiento

La preparación de composiciones según la invención para la producción de masas de moldeo para su uso posterior en el moldeo por inyección o en la extrusión, tiene lugar mezclando los distintos componentes en al menos un grupo de mezcladora, preferentemente una mezcladora. Para fabricar un producto basado en poli(tereftalato de alquíleno), las masas de moldeo se someten a un procesamiento adicional, preferiblemente un procedimiento de moldeo por inyección o una extrusión. Los expertos en la técnica conocen los procedimientos de moldeo por inyección, así como de extrusión de masas de moldeo termoplásticas.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de productos, preferiblemente productos estables frente a la hidrólisis, de manera particularmente preferida productos estables frente a la hidrólisis, sin que la estabilidad frente a la hidrólisis disminuya debido a la adición de un disolvente, en el que composiciones que contienen los componentes a), b) y c) en al menos un grupo de mezcladora, preferiblemente una mezcladora, se procesan para formar masas de moldeo y éstas se someten a un procesamiento adicional, preferiblemente un proceso de moldeo por inyección o una extrusión.

Procedimientos según la invención para la fabricación de productos a base de poli(tereftalato de alquíleno) mediante extrusión o moldeo por inyección se llevan a cabo a temperaturas de fusión en el intervalo de 230 a 330 °C, preferiblemente en el intervalo de 250 a 300 °C, así como, eventualmente, adicionalmente a presiones de como máximo 2500 bares,

preferiblemente a presiones de como máximo 2000 bares, de manera particularmente preferida a presiones de como máximo 1500 bares y de manera muy particularmente preferida a presiones de como máximo 750 bares.

En el caso de la extrusión se distingue preferentemente entre extrusión de perfiles y coextrusión secuencial. En el caso de la coextrusión secuencial se expulsan dos materiales diferentes uno tras otro en una secuencia alterna. De esta manera

- 5 se crea una preforma con otra composición de material en secciones en la dirección de extrusión. Mediante una selección correspondiente del material, determinadas secciones de artículos se pueden dotar de las propiedades específicas necesarias, por ejemplo para artículos con extremos blandos y una parte central dura o zonas de fuelle blandas integradas (Thielen, Hartwig, Gust, "Blasformen von Kunststoffhohlkörpern", Editorial Carl Hanser, München 2006, páginas 127-129).

- 10 El procedimiento de moldeo por inyección se caracteriza porque la materia prima, preferiblemente en forma granular, se funde (plastifica) en una cavidad cilíndrica caldeada y se inyecta como masa de inyección bajo presión en una cavidad con temperatura controlada. Como materia prima se emplean composiciones según la invención, que preferentemente ya se han procesado mediante combinación para dar una masa de moldeo y ésta, a su vez, se ha procesado preferentemente para dar un granulado. Después de que la masa de moldeo inyectada en la cavidad con temperatura controlada se haya enfriado (solidificado), la pieza moldeada por inyección se retira del molde.

- 15 Se diferencia entre

1. Plastificación / fusión
2. Fase de inyección (proceso de llenado)
3. Fase de presión de mantenimiento (debido a la contracción térmica durante la cristalización)
4. Desmoldeo

- 20 Una máquina de moldeo por inyección se compone de una unidad de cierre, de la unidad de inyección, del accionamiento y del control. A la unidad de cierre pertenecen placas de sujeción, fijas y móviles, para la herramienta, una placa frontal, así como columnas y un accionamiento de la placa de sujeción de la herramienta móvil (articulación de palancas articuladas o unidad de cierre hidráulica).

- 25 Una unidad de inyección comprende el cilindro eléctricamente caldeable, el accionamiento del tornillo sin fin (motor, transmisión) y el sistema hidráulico para desplazar el tornillo sin fin y la unidad de inyección. La misión de la unidad de inyección consiste en fundir el polvo o bien el granulado, dosificarlo, inyectarlo y volver a prensarlo (por contracción). El problema del reflujo de la masa fundida dentro del tornillo (flujo de fuga) se resuelve mediante barreras contra el reflujo.

- 30 A continuación se disuelve la masa fundida entrante en la herramienta de moldeo por inyección, se enfriá y, por consiguiente, se produce el producto a fabricar. Para ello, siempre son necesarias dos mitades de herramienta. En el caso del moldeo por inyección se distingue entre los siguientes complejos funcionales:

- sistema de inyección
- elementos de inserción conformadores
- ventilación
- soporte de máquina y absorción de fuerza
- sistema de desmoldeo y transmisión de movimiento
- atemperado

A diferencia del moldeo por inyección, en el caso de la extrusión se utiliza un cordón de plástico conformado sin fin, aquí fabricado a partir de una masa de moldeo según la invención, se coloca en la extrusora, siendo la extrusora una máquina para producir piezas moldeadas/productos termoplásticos. Se diferencia entre

- 40 extrusoras de un solo husillo y extrusoras de doble husillo, así como los respectivos subgrupos de extrusoras de un solo husillo convencionales, extrusoras de un solo husillo con capacidad de transporte, extrusoras de doble husillo contrarrotatorias y extrusoras de doble husillo co-rotatorias.

- 45 Las instalaciones de extrusión se componen de extrusora, herramienta, dispositivo de seguimiento y moldeo por extrusión-soplado. Las instalaciones de extrusión para la producción de perfiles se componen de: extrusora, herramienta de perfilado, calibración, tramo de enfriamiento, extracción de oruga y de rodillo, dispositivo de separación y canal basculante.

Los productos obtenibles según la invención son preferentemente materiales que están expuestos a medios acuosos, la humedad del aire o salpicaduras de agua. Los requisitos de la industria automovilística a los componentes a emplear en los vehículos de motor aumentan constantemente y plantean así constantemente nuevos retos para los materiales utilizados. Por lo tanto, los enchufes, conectores y partes de carcasa que se emplean bajo el capó del automóvil deben

superar pruebas cada vez más duras. Las pruebas de ciclo en el intervalo de temperaturas de -40 a +150 °C en condiciones de humedad no son una rareza y requieren materiales que estén dotados de estabilizadores de hidrólisis especiales. Por ejemplo, el PBT se produce mediante una reacción de policondensación de ácido tereftálico o también tereftalato de dimetilo y 1,4-butanodiol con disociación de agua. Sin embargo, esta policondensación es reversible por hidrólisis a altas

5 temperaturas y alta humedad relativa (RLF, por sus siglas en alemán). En el caso de la reacción de PBT con el agua, la cadena del polímero se divide, formándose fragmentos con longitudes de cadena más pequeñas hasta formar los precursores ácido tereftálico y 1,4-butanodiol. Esto significa que la esterificación se invierte (desesterificación). Incluso una 10 porción hidrolizada del 0,01 % puede degradar significativamente la viscosidad y el peso molecular. En comparación con la degradación termo-oxidativa o térmica, en el caso de la hidrólisis la destrucción de un polímero puede acelerarse mil o diez mil veces mediante aditivos catalíticamente activos. Para detener o al menos ralentizar la hidrólisis, se pueden añadir 15 diversos estabilizantes. En este caso, los estabilizadores habituales, por un lado, pueden captar el agua, pero, por otro, también pueden reconstruir cadenas de polímeros ya destruidas. La hidrólisis de los productos según la invención a base de poli(tereftalatos de alquileno) se detiene o al menos se ralentiza mediante la adición de los componentes b) y c).

15 Productos estabilizados de esta manera mediante hidrólisis se encuentran especialmente en los vehículos automóviles, en la tecnología electrónica, de telecomunicaciones, de la información o en la industria informática, así como en el hogar, el deporte, la medicina o la industria del entretenimiento.

Según la invención se prefieren composiciones y masas de moldeo y productos a fabricar a partir de las mismas que contienen a) PBT, b) copolímero de eteno y éster 2-ethylhexílico del ácido acrílico y c) aceite de linaza epoxidado o 2,2-bis(4-(2,3-epoxipropoxi)fenil)propano oligomérico o un producto de reacción de fenol-epiclorhidrina.

20 Según la invención se prefieren composiciones y masas de moldeo y productos a fabricar a partir de las mismas que contienen a) PBT, b) copolímero de eteno y éster 2-ethylhexílico del ácido acrílico y c) aceite de linaza epoxidado o 2,2-bis(4-(2,3-epoxipropoxi)fenil)propano oligomérico o un producto de reacción de fenol-epiclorhidrina y d) fibras de vidrio.

25 Según la invención se prefieren composiciones y masas de moldeo y productos a fabricar a partir de las mismas que contienen a) PBT, b) copolímero de eteno y éster 2-ethylhexílico del ácido acrílico y c) aceite de linaza epoxidado o 2,2-bis(4-(2,3-epoxipropoxi)fenil)propano oligomérico o un producto de reacción de fenol-epiclorhidrina, d) fibras de vidrio y e) copolímero de injerto de metacrilato de metilo-acrilato de butilo.

30 Según la invención se prefieren composiciones y masas de moldeo y productos a fabricar a partir de las mismas que contienen a) PBT, b) copolímero de eteno y éster 2-ethylhexílico del ácido acrílico y c) aceite de linaza epoxidado o 2,2-bis(4-(2,3-epoxipropoxi)fenil)propano oligomérico o un producto de reacción de fenol-epiclorhidrina, d) fibras de vidrio, e) copolímero de injerto de metacrilato de metilo-acrilato de butilo y f) talco.

Según la invención se prefieren composiciones y masas de moldeo y productos a fabricar a partir de las mismas que contienen a) PBT, b) copolímero de eteno y éster 2-ethylhexílico del ácido acrílico y c) aceite de linaza epoxidado o 2,2-bis(4-(2,3-epoxipropoxi)fenil)propano oligomérico o un producto de reacción de fenol-epiclorhidrina, d) fibras de vidrio, e) copolímero de injerto de metacrilato de metilo-acrilato de butilo y f) estabilizador de fosfito.

35 Según la invención se prefieren composiciones y masas de moldeo y productos a fabricar a partir de las mismas que contienen a) PBT, b) copolímero de eteno y éster 2-ethylhexílico del ácido acrílico y c) aceite de linaza epoxidado o 2,2-bis(4-(2,3-epoxipropoxi)fenil)propano oligomérico o un producto de reacción de fenol-epiclorhidrina, d) fibras de vidrio, e) copolímero de injerto de metacrilato de metilo-acrilato de butilo y f) talco, así como estabilizador de fosfito.

40 Según la invención se prefieren composiciones y masas de moldeo y productos a fabricar a partir de las mismas que contienen a) PBT, b) copolímero de eteno y éster 2-ethylhexílico del ácido acrílico y c) aceite de linaza epoxidado o 2,2-bis(4-(2,3-epoxipropoxi)fenil)propano oligomérico o un producto de reacción de fenol-epiclorhidrina, d) fibras de vidrio, e) copolímero de injerto de metacrilato de metilo-acrilato de butilo y f) al menos un éster de ácido graso.

45 Según la invención se prefieren composiciones y masas de moldeo y productos a fabricar a partir de las mismas que contienen a) PBT, b) copolímero de eteno y éster 2-ethylhexílico del ácido acrílico, c) aceite de linaza epoxidado o 2,2-bis(4-(2,3-epoxipropoxi)fenil)propano oligomérico o un producto de reacción de fenol-epiclorhidrina, d) fibras de vidrio, e) copolímero de injerto de metacrilato de metilo-acrilato de butilo y f) talco, así como al menos un éster de ácido graso.

50 Según la invención se prefieren composiciones y masas de moldeo y productos a fabricar a partir de las mismas que contienen a) PBT, b) copolímero de eteno y éster 2-ethylhexílico del ácido acrílico y c) aceite de linaza epoxidado o 2,2-bis(4-(2,3-epoxipropoxi)fenil)propano oligomérico o un producto de reacción de fenol-epiclorhidrina, d) fibras de vidrio, e) copolímero de injerto de metacrilato de metilo-acrilato de butilo y f) talco, estabilizador de fosfito y al menos un éster de ácido graso.

Ejemplos

Para la fabricación de productos según la invención a base de composiciones según la invención, los distintos componentes se mezclaron en masa fundida en una extrusora de doble husillo (ZSK 32 Mega Compounder de la compañía Coperion Werner & Pfleiderer, Stuttgart, Alemania) a temperaturas en el intervalo de 260 a 300 °C, se trajeron en forma de un

cordón, se enfriaron en un baño de agua hasta que estuvieran listos para la granulación y se granularon. Antes de las siguientes etapas, los gránulos se secaron a 120 °C en un armario de secado al vacío durante aprox. 4 h.

Las placas y probetas para los ensayos enumerados en las **Tablas 1 a 3** se inyectaron en una máquina de moldeo por inyección del tipo Arburg 320-210-500 usual en el comercio a una temperatura de masa en el intervalo de 250 a 270 °C y una temperatura de la herramienta en el intervalo de 75 a 85 °C.

- Barras de ensayo de 80 x 10 x 4 mm (según la Norma ISO 178)
- Plaquitas de muestra de color: 60 x 40 x 2 mm

A excepción de las mediciones de la viscosidad de fusión y las mediciones de los índices de fusión, se llevaron a cabo todas las pruebas enumeradas en las Tablas 1 a 3 en las probetas arriba mencionadas.

10 Resistencia al impacto

La resistencia al impacto de los productos fabricados a partir de las composiciones según la invención en forma de probetas de 80 x 100 x 4 mm³ se determinó en un ensayo de impacto según la Norma ISO 180-1U (IZOD) a 23 °C (unidad kJ/m²).

Viscosidad de fusión

En el marco de la presente invención, la viscosidad de fusión se determinó según la Norma ISO 11443 a la velocidad de cizallamiento (aparente) y temperatura indicadas con el aparato Malvern RH7-900 (diámetro del cilindro = 15 mm; diámetro del capilar = 1 mm; longitud del capilar = 32 mm), determinado después de secar los gránulos a 120 °C durante 4 horas en un secador al vacío. La medición proporcionó la viscosidad aparente en Pa·s.

Índice de fusión MVR (caudal volumétrico de la masa fundida)

Como medida de la estabilidad de fusión se realizaron mediciones de MVR según la Norma ISO 1133 en un medidor de flujo B4106.200 de la compañía Zwick/Roell después de 5 y 20 minutos de tiempo de permanencia. El resultado de la medición se indica en cm³ cada 10 min.

Mezclas de poliéster reactivo pueden aumentar la longitud de la cadena y, con ello, la viscosidad con el tiempo como resultado de la acción de la temperatura. Por el contrario, en el caso de un poliéster estándar, la acción de la temperatura conduce a una ligera degradación de la cadena.

La prueba después de un tiempo de permanencia de 5 minutos en el medidor de flujo permitió una evaluación comparativa de la degradación de la cadena o bien de la viscosidad en la masa fundida durante la preparación de muestras previa en la extrusora de doble husillo. La prueba después de un tiempo de permanencia de 20 minutos dio finalmente como resultado una comparación directa de la formación o degradación de la composición en la masa fundida y, por lo tanto, podría transferirse, por ejemplo, a etapas de procesamiento en la masa fundida después de la combinación (p. ej., moldeo por inyección, canal caliente). En este caso, una "masa fundida no estable" se caracterizó por una acumulación y, por consiguiente, un aumento de la viscosidad de fusión y, acompañado de ello, un valor MVR más pequeño.

Hidrólisis

Para medir la resistencia a la hidrólisis se almacenaron probetas fabricadas a partir de masas de moldeo según la invención que contenían las composiciones según la invención en un esterilizador de vapor a 100 °C y 100 % de humedad. Después de en cada caso 15 días de acción a la humedad (hidrólisis), se determinaron las resistencias al impacto de los productos almacenados en una prueba de impacto según la Norma ISO 180-1U a 23 °C y los valores se determinaron según la Tabla 1. La resistencia al impacto se indica como un porcentaje (%) relativo del valor inicial.

Superficie

La superficie se examinó y evaluó visualmente utilizando probetas de 60 mm x 60 mm x 2 mm. Los criterios de brillo, suavidad, color y estructura uniforme de la superficie fueron decisivos para la evaluación.

Precursores

Componente a): PBT, poli(tereftalato de butíleno) lineal con una viscosidad intrínseca de 93 g/cm³ medida en fenol: 1,2-diclorobenceno = 1:1 a 25 °C; (Pocan® B1300, producto comercial de Lanxess Deutschland GmbH, Köln)

Componente b): Copolímero de eteno y éster 2-ethylhexílico del ácido acrílico con una porción de eteno del 63 % en peso y un MFI de 550 (Lotryl® 37 EH 550 de Arkema France) [Nº CAS 26984-27-0]

Componente c1): Producto de reacción oligomérico a base de bisfenol A y epiclorhidrina (véase la fórmula (I)), con un peso equivalente de epóxido (Norma DIN 16945) de 500 a 700 g/eq y un punto de reblandecimiento (Mettler, Norma DIN 51920) entre 75 y 90 °C. [Nº CAS 25068-38-6]

Componente c2): Aceite de linaza epoxidado (contenido de epóxido 8-10 %). Edenol B 316 Spezial de la compañía Emery Oligochemicals, Malasia

Componente d): Fibras de vidrio revestidas con compuestos con contenido en silano con un diámetro de 10 µm (CS 7967, producto comercial de Bayer Antwerpen N.V., Antwerpen, Bélgica)

5 **Componente e):** Copolímero de metacrilato de metilo / acrilato de butilo, compuesto de un núcleo de acrilato de butilo y una cubierta de MMA injertada (70/30), Paraloid EXL 3300, DOW Chemical AG, EE.UU.

Componente f): Como aditivos adicionales se emplearon los siguientes componentes comúnmente utilizados en poliésteres termoplásticos:

10 **Agentes nucleantes:** Talco [Nº CAS 14807-96-6] en cantidades de 0,01 a 0,55 partes en masa basadas en 100 partes en masa del componente a)

Termoestabilizador: Estabilizadores habituales a base de fosfitos de fenilo en cantidades de 0,01 a 0,55 partes en masa basadas en 100 partes en masa del componente a)

Agente desmoldeante: Ésteres de ácidos grasos comercialmente disponibles en cantidades de 0,01 a 0,50 partes en masa basadas en 100 partes en masa del componente a)

15 **Pigmentos:** Negro de carbono, colorantes orgánicos en cada caso en cantidades de 0 a 0,85 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente a)

Tabla 1

	Comparación 1	Comparación 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Componente a)	100	100	100	100	100
Componente b)	-		10	10	10
Componente c1)	-	3	3	3	
Componente c2)					9
Componente d)	43	47	49	52	43
Componente e)	-	6		7	
Componente f)	1	1	1	1	1
MVR (260 °C, 2,16 kg) - 5 min	17	11	17	13	18
MVR (260 °C, 2,16 kg) - 20 min	24	8	23	17	19
Estabilidad de fusión	++	-	++	++	+
Viscosidad de fusión 260 °C, Eta = 1500s ⁻¹	138	120	85	90	n.d.
Resistencia al impacto Izod	n.d.	+	+	+	n.d.
Obtención de la resistencia al impacto (Izod) después de 15 d a 100 °C, 100 % de humedad	13	42	68	55	55
Calidad superficial de la placa de muestra de color [60 x 40 x 2 mm]	+	n.d.	+	n.d.	n.d.
(Datos cuantitativos en partes en masa)					

20 Los Ejemplos 1 y 2 son ejemplos de referencia.

La **Comparación 1** muestra los resultados medidos en el marco de la presente invención en un PBT estándar con 30 partes en masa de fibras de vidrio. Las mediciones confirmaron que la estabilidad de fusión de una masa de moldeo estándar a base de PBT y 30 partes en masa de fibras de vidrio es muy buena (++) , visible en el aumento del MVR con un tiempo de permanencia más largo a 260 °C. Como patrón PBT GF 30 se empleó Pocan® B3235 de Lanxess Deutschland GmbH, Köln.

La **Comparación 2** muestra, por el contrario, que la estabilidad de fusión de una masa de moldeo compuesta por PBT, fibras de vidrio, una resina epoxi reactiva y un modificador del impacto (copolímero de acrilato basado en un copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de butilo) no era estable en estado fundido (--). Esto se desprende claramente de la disminución del MVR después de un tiempo de permanencia de 20 min a 260 °C en comparación con un tiempo de permanencia de 5 min.

En comparación con ello, las masas de moldeo según la invención conforme a los Ejemplos 1 a 3 a base de a) PBT, b) un copolímero de acrilato a base de acrilato de etilhexilo y eteno, c) una resina epoxídica reactiva y d) fibras de vidrio, presentaban de nuevo muy buenas estabilidades de fusión - equiparables con la **Comparación 1**.

5 Además de ello, sin embargo, los productos fabricados a partir de estas masas de moldeo según la invención mostraron una mayor estabilidad a la hidrólisis que la que presentaron productos a base de masas de moldeo de los Ejemplos Comparativos 1 y 2.

Asimismo, los resultados de la prueba de la viscosidad de fusión de los Ejemplos 1 y 2 fueron significativamente menores que los valores de la viscosidad de fusión para las masas de moldeo de los Ejemplos Comparativos 1 y 2. En este caso, el muy buen comportamiento de flujo se reflejó en una viscosidad de fusión o bien viscosidad de cizallamiento bajas a una velocidad de cizallamiento alta (1500 s^{-1}), que correspondió aproximadamente a la velocidad de cizallamiento durante el procesamiento. En este caso, la fluidez de las masas de moldeo de las composiciones según la invención excedió la fluidez de un PBT GF 30 estándar.

10 15 Además, las propiedades mecánicas (resistencia al impacto según Izod) de acuerdo con la Norma ISO 180 de los productos a base de las masas de moldeo según la invención y la calidad superficial eran equiparables a las de un PBT estándar de la **Comparación 1**, que el experto conoce por sus buenas propiedades en cuanto a la superficie y la mecánica.

Para el experto es sorprendente en el **Ejemplo 2** el hecho de que la adición del componente b) a una mezcla de PBT realmente no estable a la fusión descrita en la **Comparación 2**, a pesar de todo, dio como resultado una buena estabilidad de fusión. Además, en este caso también se dieron una estabilidad a la hidrólisis mejorada y una viscosidad de fusión reducida, comparado con la **Comparación 2**.

20 25 El **Ejemplo 3** muestra que, en una masa de moldeo de acuerdo con la invención para un aditivo a emplear como componente c), en lugar de una resina epoxídica a base de fenol-epiclorhidrina, también se pueden utilizar otras fuentes epóxido, en este caso, aceite de linaza epoxidado.

La **Tabla 1** muestra, por lo tanto, que las composiciones o bien masas de moldeo según la invención y los productos a fabricar a partir de las mismas según los **Ejemplos 1 a 3** cumplen todos los requisitos exigidos en el planteamiento del problema de la presente invención. Las mezclas de PBT con la combinación de los componentes b) y c) a emplear de acuerdo con la invención mostraron sobresalientes estabilidades de fusión, las masas de moldeo presentaron un excelente comportamiento de flujo y los productos fabricados a partir de ellas se caracterizaron por una buena resistencia a la hidrólisis, buenas propiedades mecánicas y una buena superficie.

REIVINDICACIONES

1. Composiciones, masas de moldeo y productos que contienen
 - a) al menos un polí(tereftalato de alqueno),
 - b) al menos un copolímero a base de al menos una olefina y al menos un éster de ácido acrílico o éster de ácido metacrílico de un alcohol alifático, en donde el índice de fluidez en masa fundida del copolímero a determinar según la Norma ISO 1133 no rebasa por debajo 50 g/10 min, y éste se mide o bien determina a 190 °C y un peso de prueba de 2,16 kg y
 - c) al menos un aditivo a base de moléculas con 2 o más grupos epóxido por molécula, tratándose de al menos un aceite natural epoxidado.
- 5 2. Composiciones, masas de moldeo y productos según la reivindicación 1, caracterizados por que los aceites naturales epoxidados se basan en al menos un aceite del grupo de aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de cacahuete, aceite de palma, aceite de soja y aceite de hígado de bacalao, preferentemente aceite de linaza. aceite o aceite de soja, en particular aceite de linaza.
- 10 3. Composiciones, masas de moldeo y productos según la reivindicación 1 o 2, caracterizados por que como componente c) se emplea aceite de linaza o aceite de soja, en particular aceite de linaza.
- 15 4. Composiciones, masas de moldeo y productos según la reivindicación 2 o 3, caracterizados por que el peso molecular medio de los aceites naturales epoxidados a emplear como componente c) se sitúa en el intervalo de 500 a 1000 g/mol y se determina mediante espectrometría de masas de tiempo de vuelo con desorción/ionización láser asistida por matriz según la Norma DIN EN ISO 10927.
- 20 5. Procedimiento para la fabricación de productos, caracterizado por que las composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 4 se procesan en al menos un grupo de mezcladura para formar masas de moldeo y éstas se someten a un procesamiento adicional, preferentemente a un procedimiento de moldeo por inyección o a una extrusión.
- 25 6. Uso de al menos un copolímero de al menos una olefina y al menos un éster de ácido acrílico o éster de ácido acrílico o éster de ácido metacrílico de un alcohol alifático, en donde el índice de fluidez en masa fundida (MFI) del copolímero, a determinar según la Norma ISO 1133, no rebasa por debajo 50 g/10 min y éste se mide o bien determina a 190 °C y un peso de prueba de 2,16 kg, y al menos un aditivo a base de moléculas con 2 o más grupos epóxido por molécula, tratándose al menos de un aceite natural epoxidado.