



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 272 976**

(51) Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **03721915 .1**

(86) Fecha de presentación : **29.04.2003**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1499677**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **26.01.2005**

(54) Título: **Composiciones de poliéster resistentes a la hidrólisis y artículos y métodos relacionados.**

(30) Prioridad: **29.04.2002 US 376820 P**

(73) Titular/es:
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19805, US

(45) Fecha de publicación de la mención BOP: **01.05.2007**

(72) Inventor/es: **McKenna, James, Michael y**
Garrison, William, E.

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: **01.05.2007**

(74) Agente: **Torner Lasalle, Elisabet**

ES 2 272 976 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 poliéster resistentes a la hidrólisis y artículos y métodos relacionados.

5 **Ámbito de la invención**

El ámbito de la invención es el relativo a las composiciones de poliéster termoplástico, y en particular a las composiciones de poliéster termoplástico resistentes a la hidrólisis y a las aplicaciones hechas a base de las mismas.

10 **Antecedentes de la invención**

Las cada vez más estrictas exigencias relativas a la resistencia a la hidrólisis de los poliésteres, y en especial las exigencias planteadas por la industria de la automoción, han hecho que sea cada vez más importante poder estar en condiciones de contar con composiciones de poliéster termoplástico que tengan una aún mejor resistencia a la hidrólisis en comparación con las composiciones que están actualmente disponibles o con las que están descritas en la literatura del estado de la técnica.

La resistencia a la hidrólisis de los poliésteres termoplásticos puede ser mejorada mediante la adición de un material epoxi. Sin embargo, al ser incorporado a los altos niveles que son requeridos por las actuales exigencias en materia de resistencia a la hidrólisis, un material epoxi tiene a menudo la desventaja de incrementar la viscosidad en estado de fusión o incluso de incrementar la velocidad de incremento de la viscosidad durante la elaboración en estado de fusión, siendo ambas desventajas perjudiciales para el rendimiento en las operaciones de fabricación en estado de fusión tales como las de moldeo por inyección.

25 La Solicitud de Patente Japonesa Nº 09208816 A describe una composición que contiene, entre otras cosas, resina de poliéster (particularmente del tipo de tereftalato de etileno), un compuesto que contiene al menos dos grupos epoxi y/o una resina epoxi, y negro de carbón. Sin embargo, esta referencia no describe específicamente en ninguno de los ejemplos el uso tanto de una resina epoxi como de un compuesto epoxi, no describe las proporciones relativas de resina epoxi a compuesto epoxi, si deben usarse ambos, y no describe una mejorada resistencia a la hidrólisis cuando se usan ambos.

30 La Patente U.S. Nº 5.596.049 describe una composición que contiene, entre otras cosas, poliéster lineal y compuestos epoxi difuncionales, en particular de los que tienen al menos uno de los epóxidos sobre un anillo de ciclohexano. Un potencial inconveniente del uso de epóxidos basados en anillos de ciclohexano es sin embargo el consistente en la alta volatilidad de los epóxidos de este tipo que están actualmente disponibles.

35 Es deseable obtener una composición de poliéster que tenga mejoradas propiedades de resistencia a la hidrólisis, evitando al mismo tiempo los inconvenientes que han sido descritos anteriormente.

40 Varios documentos de patente describen el uso de varios boratos en composiciones de poliéster:

45 La Patente U.S. Nº 4.713.407 describe una composición que comprende, entre otras cosas, un 100% en peso de tereftalato de polietileno, un 10-25% en peso de piroretardante halogenado, y un 3-10% en peso de borato de cinc. Se describe que la composición de poliéster se usa para hacer piezas moldeadas que serán utilizadas como componentes de automóviles y electrodomésticos y tiene ignifugacia en combinación con resistencia al calor, moldeabilidad y buenas propiedades mecánicas.

50 La JP 09194699 A (Resumen) describe una composición de resina termoplástica que comprende una composición que comprende, entre otras cosas, tereftalato de polibutileno; una composición que comprende, entre otras cosas, fibras de vidrio; y una composición que comprende, entre otras cosas, borato de cinc. Las ventajas que se describen consisten en unas mejoradas propiedades mecánicas y en un escaso alabeamiento, con lo cual se obtienen artículos moldeados que presentan una alta precisión dimensional.

55 El documento WO9634047 A1 describe una composición piroretardante que comprende poliéster, un compuesto de oxalato y un compuesto inorgánico seleccionado de entre los miembros de un grupo que incluye boratos.

60 La JP 08142510 A (Resumen) describe un material de alojamiento para marcación con láser que comprende una composición de resina termoplástica que se prepara mezclando un 0,001-10% en peso de borato con una resina termoplástica. La ventaja que se describe es la de que puede efectuarse una marcación negra bien definida sin inhibir el equilibrio entre la resistencia a la formación de trayectos carbonosos conductores, el piroretardante y la resistencia a la ruptura dieléctrica.

65 La JP 06025463 A (Resumen) describe un aditivo contra el bloqueo interno que comprende borato de aluminio, preferiblemente en forma particulada que tiene un diámetro de partícula de promedio de 0,1-50 micras o en forma cristalina laminar. Puede contener este aditivo una película de resina tal como una película hecha a base de tereftalato de polietileno. Se describe que las ventajas resultantes son las consistentes en unas excelentes propiedades de deslizamiento y de resistencia al bloqueo interno.

Sin embargo, ninguno de los documentos de patente que han sido citados anteriormente como referencias y describen boratos está dirigido a mejorar la resistencia a la hidrólisis.

La JP 07102153 A (Resumen) describe una composición que contiene una resina de poliéster termoplástico, una resina epoxi, un agente de acoplamiento de silano y una carga inorgánica. En un ejemplo se describe que una mezcla de tereftalato de polibutileno y resina epoxi novolac fue mezclada con filamentos cristalinos de borato de aluminio que tenían un diámetro de fibra de 0,5-1,0 micras y una longitud de 10-20 micras. La JP 62041967 B (Resumen) describe una composición de resina piroretardante que comprende poliéster, un compuesto epoxi modificado muy específico, un agente auxiliar piroretardante inorgánico y un agente reforzador. El agente auxiliar piroretardante inorgánico puede ser metaborato de bario. Ninguno de estos resúmenes, sin embargo, describe el uso de esas composiciones para aplicaciones resistentes a la hidrólisis.

Breve exposición de la invención

Mi invención incluye composiciones de polímeros que comprenden poliéster, componente de boro que comprende al menos una sal en forma de borato que comprende borato de metal alcalino, y componente epoxi. Mi invención también incluye artículos hechos a base de tales composiciones, y preferiblemente artículos moldeados en los cuales se desea resistencia a la hidrólisis.

Descripción detallada de realizaciones preferidas

Las composiciones de polímeros de nuestra invención comprenden (a) poliéster, (b) componente de boro que comprende al menos una sal en forma de borato que comprende borato de metal alcalino, y (c) componente epoxi.

25 Poliéster

Las composiciones de nuestra invención comprenden al menos un poliéster.

El poliéster total supone preferiblemente entre un 20 y un 99,5 por ciento en peso de la composición, más preferiblemente entre un 40 y un 99 por ciento en peso de la composición, y aún más preferiblemente entre un 60 y un 98 por ciento en peso de la composición. Naturalmente, el poliéster total puede constituir el resto de la composición, tras haber sido incluidas las cantidades de componente epoxi, componente de boro y cualesquiera otros componentes opcionales (que no quedan limitados a los que se exponen aquí en adelante).

35 Los poliésteres preferidos incluyen polímeros que son en general productos de condensación saturados y lineales de glicoles y ácidos dicarboxílicos, o derivados reactivos de los mismos. Preferiblemente, los poliésteres comprenden productos de condensación de ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen de 8 a 14 átomos de carbono y al menos un glicol seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de neopentilglicol, ciclohexanodimetanol y glicoles alifáticos de la fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, donde n es un entero de 2 a 10. Los de hasta un 50 por ciento molar de los ácidos dicarboxílicos aromáticos pueden ser sustituidos por al menos un distinto ácido dicarboxílico aromático que tenga de 8 a 14 átomos de carbono, y/o los de hasta un 20 por ciento molar pueden ser sustituidos por un ácido dicarboxílico alifático que tenga de 2 a 12 átomos de carbono.

45 Un poliéster de alto peso molecular puede ser obtenido preferiblemente mediante polimerización en estado sólido de un poliéster de peso molecular más bajo obtenido mediante condensación en estado de fusión.

50 Los poliésteres preferidos incluyen tereftalato de polietileno; poli(1,4-butileno) tereftalato; 1,4-ciclohexileno dimetileno tereftalato; copolímero de 1,4-ciclohexileno dimetileno tereftalato/isoftalato; y otros ésteres homopolímeros lineales derivados de ácidos dicarboxílicos aromáticos y glicoles. Los ácidos dicarboxílicos aromáticos preferidos incluyen el tereftálico; el isoftálico; el bibenzoico; el naftaleno-dicarboxílico incluyendo los ácidos 1,5-, 2,6- y 2,7-naftalenodicarboxílicos; el ácido 4,4'-difenilenodicarboxílico; el bis(p-carboxifenil)metano; el ácido etileno-bis-p-benzoico; el ácido 1,4-tetrametileno bis(p-oxibenzoico); el ácido etileno bis(p-oxibenzoico); y el ácido 1,3-trimetileno bis(p-oxibenzoico). Los glicoles preferidos incluyen los seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol; ciclohexanodimetanol; y glicoles alifáticos de la fórmula general $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, donde n es un entero de 2 a 10, como p. ej. el etilenglicol; el 1,3-trimetilenglicol; el 1,4-tetrametilenglicol; el 1,6-hexametilenglicol; el 1,8-octametilenglicol; el 1,10-decametilenglicol; el 1,3-propilenglicol; y el 1,4-butilenglicol. Como se ha indicado anteriormente, puede estar presente hasta un 20 por ciento molar de preferiblemente ácido adípico, sebálico, azelaico o dodecanoico o ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico.

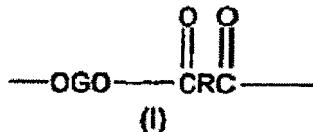
60 Los poliésteres más preferidos están basados en homopolímeros de tereftalato de polietileno, homopolímeros de tereftalato de polibutileno, copolímeros de tereftalato de polietileno/tereftalato de polibutileno, copolímeros de tereftalato de polietileno, mezclas de tereftalato de polietileno/tereftalato de polibutileno y/o mezclas de los mismos, a pesar de que pueden usarse asimismo otros poliésteres, ya sea en solitario o bien en cualquier combinación con cualesquiera de los poliésteres que aquí se describen. Es aún más preferido en calidad del poliéster el tereftalato de polibutileno que no ha sido polimerizado en estado sólido.

65 Los poliésteres preferidos también incluyen copolieteréster(es) (a los que también se llama aquí elastómeros de copolieteréster o polímeros de copolieteréster) que se describen a continuación.

ES 2 272 976 T3

En una realización preferida, el (los) elastomero(s) de copolieteréster tiene(n) una multiplicidad de unidades éster de cadena larga y unidades éster de cadena corta recurrentes que están unidas mediante la unión de sus respectivos extremos iniciales a sus respectivos extremos terminales a través de uniones éster, estando dichas unidades éster de cadena larga representadas por la fórmula:

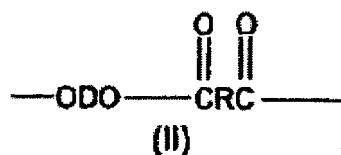
5



10

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

15



20

en las que

G es un radical divalente que queda tras la remoción de grupos hidroxilo terminales de un poli(óxido de alquíleno) glicol que tiene un peso molecular medio de 400-3500;

25

R es un radical divalente que queda tras la remoción de grupos carboxilo de un ácido dicarboxílico que tiene un peso molecular de menos de aproximadamente 300;

30

D es un radical divalente que queda tras la remoción de grupos hidroxilo de un diol que tiene un peso molecular de menos de aproximadamente 250;

conteniendo dicho(s) copolieteréster(es) de un 25 a 99 por ciento en peso de unidades éster de cadena corta.

35

En el sentido en el que se la utiliza en la presente, la expresión "unidades éster de cadena larga" aplicada a unidades en una cadena polimérica se refiere al producto de reacción de un glicol de cadena larga con un ácido dicarboxílico. Son adecuados glicoles de cadena larga los poli(óxido de alquíleno) glicoles que tienen grupos hidroxilo terminales (o tan terminales como sea posible) y tienen un peso molecular de 400 a 3500, y en particular de 600 a 2300. Los poli(óxido de alquíleno) glicoles preferidos incluyen el poli(óxido de tetrametileno) glicol, el poli(óxido de trimetileno) glicol, el poli(óxido de propileno) glicol, el poli(óxido de etileno) glicol, glicoles copoliméricos de estos óxidos de alquíleno, y copolímeros en bloques tales como el poli(óxido de propileno) glicol terminado con óxido de etileno. Pueden usarse mezclas de dos o más de estos glicoles.

45

La expresión "unidades éster de cadena corta" aplicada a unidades en una cadena polimérica de los copolieterésteres se refiere a compuestos de bajo peso molecular o unidades de cadena polimérica que tienen pesos moleculares de menos de aproximadamente 550. Dichas unidades se hacen haciendo que un diol de bajo peso molecular o una mezcla de dioles (con un peso molecular de menos de aproximadamente 250) reaccione con un ácido dicarboxílico para formar unidades éster representadas por la anterior Fórmula (II).

50

Están incluidos entre los dioles de bajo peso molecular que reaccionan para formar unidades éster de cadena corta que son adecuadas para ser usadas para preparar copolieterésteres compuestos dihidroxílicos acíclicos, alicíclicos y aromáticos. Son compuestos preferidos dioles con 2-15 átomos de carbono tales como etileno, propileno, isobutileno, tetrametileno, 1,4-pentametileno, 2,2-dimetiltrimetileno, hexametileno y decametileno glicoles, dihidroxiciclohexano, ciclohexano dimetanol, resorcinol, hidroquinona, 1,5-dihidroxinaftaleno, etc. Son dioles especialmente preferidos dioles alifáticos que contiene 2-8 átomos de carbono, y más en especial el 1,4-butanodiol. Están incluidos entre los bisfenoles que pueden ser usados el bis(p-hidroxifenil), bis(p-hidroxifenil)metano y el bis(p-hidroxifenil)propano. Son también útiles los derivados de dioles formadores de ésteres equivalentes (y así p. ej. puede usarse óxido de etileno o carbonato de etileno en lugar de etilenglicol, o bien puede usarse de diacetato de resorcinol en lugar de resorcinol).

55

En el sentido en el que se la utiliza en la presente, la expresión "dioles de bajo peso molecular" debe ser interpretada como una expresión que incluye a los derivados formadores de tales ésteres equivalentes; aunque con la premisa de que la exigencia relativa al peso molecular se refiere al diol y no a sus derivados.

60

Los ácidos dicarboxílicos a los que se hace reaccionar con los susodichos glicoles de cadena larga y dioles de bajo peso molecular para producir los copolieterésteres son ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos de bajo peso molecular, o sea que tienen un peso molecular de menos de aproximadamente 300. En el sentido en el que se la utiliza en la presente, la expresión "ácidos dicarboxílicos" incluye los equivalentes ácidos de ácidos dicarboxílicos que tienen dos grupos carboxilo funcionales que actúan en sustancia como ácidos dicarboxílicos en

reacción con glicoles y dioles para formar polímeros de copoliésteréster. Estos equivalentes incluyen ésteres y derivados formadores de ésteres, tales como haluros ácidos y anhídridos de ácido. La exigencia relativa al peso molecular se refiere al ácido y no a su derivado formador de éster o éster equivalente. Así, están incluidos un éster de un ácido dicarboxílico que tenga un peso molecular de más de 300 o un equivalente ácido de un ácido dicarboxílico que tenga

5 un peso molecular de más de 300, siempre que el ácido tenga un peso molecular de menos de aproximadamente 300. Los ácidos dicarboxílicos pueden contener cualesquiera combinaciones o grupos sustituyentes que no interfieran considerablemente con la formación del polímero de copoliésteréster y el uso del polímero en las composiciones de esta invención.

10 En el sentido en el que se la utiliza en la presente, la expresión "ácidos dicarboxílicos alifáticos" significa ácidos carboxílicos que tienen dos grupos carboxilo que están unidos cada uno a un átomo de carbono saturado. Si el átomo de carbono al cual el grupo carboxilo está unido es saturado y está en un anillo, el ácido es cicloalifático. Los ácidos alifáticos o cicloalifáticos que tienen insaturación conjugada a menudo no pueden ser usados debido a la homopolimerización. Sin embargo, pueden ser usados algunos ácidos insaturados, tales como el ácido maleico.

15 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos, en el sentido en el que la expresión es utilizada en la presente, son ácidos dicarboxílicos que tienen dos grupos carboxilo unidos a un átomo de carbono en una estructura de anillo aromático carbocíclico. No es necesario que ambos grupos carboxilo funcionales estén unidos al mismo anillo aromático, y allí donde está presente más de un anillo, dichos grupos pueden estar unidos por medio de radicales divalentes alifáticos o 20 aromáticos o radicales divalentes tales como -O- o -SO₂-.

25 Son ácidos alifáticos y cicloalifáticos representativos que pueden ser usados el ácido sebálico, el ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, el ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, el ácido adípico, el ácido glutárico, el ácido 4-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, el ácido 2-ethylsubérico, el ácido ciclopentanodicarboxílico, el ácido decahidro-1,5-naftilenodicarboxílico, el ácido 4,4,-biciclohexildicarboxílico, el ácido decahidro-2,6-naftilenodicarboxílico, el ácido 4,4,-metilenobis(ciclohexil)carboxílico y el ácido 3,4-furandicarboxílico. Son ácidos preferidos los ácidos ciclohexanodicarboxílicos y el ácido adípico.

30 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos representativos incluyen los ácidos ftálico, tereftálico e isoftálico, el ácido bibenzoico, compuestos dicarboxílicos sustituidos con dos núcleos de benceno tales como bis(p-carboxifenil)metano, ácido p-oxi-1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido 4,4,-sulfonildibenzoico y derivados por sustitución de anillo y alquilo de C₁-C₁₂ de los mismos, tales como derivados halo, alcoxi y arilo. Pueden también usarse ácidos hidroxílicos tales como el ácido p-(beta-hidroxietoxi)benzoico, siempre que esté también presente un ácido dicarboxílico aromático.

35 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos son una clase preferida para preparar los polímeros de copoliéster que son útiles para esta invención. De entre los ácidos aromáticos, son preferidos los que tienen 8-16 átomos de carbono, y en particular el ácido tereftálico en solitario o bien con una mezcla de ácidos ftálico y/o isoftálico.

40 Los copoliésteres preferiblemente contienen un 25-99 por ciento en peso de unidades éster de cadena corta que corresponden a la anterior Fórmula (II), siendo el resto unidades éster de cadena larga que corresponden a la anterior Fórmula (I). Los copoliésteres más preferiblemente contienen un 40-95, y aún más preferiblemente un 60-90 por ciento en peso de unidades de éster de cadena corta, siendo el resto unidades éster de cadena larga. En general, al aumentar el porcentaje de unidades éster de cadena corta en el copoliéster, el polímero tiene una más alta resistencia a la tracción y un más alto módulo de elasticidad a la tracción, y disminuye la velocidad de transmisión vapor-humedad. Con la máxima preferencia, los de al menos aproximadamente un 70% de los grupos representados por R en las anteriores Fórmulas (I) y (II) son radicales 1,4-fenileno, y al menos los de aproximadamente un 70% de los grupos representados por D en la anterior Fórmula (II) son radicales 1,4-butileno, y la suma de los porcentajes de los grupos R que no son radicales 1,4-fenileno y los grupos D que no son radicales 1,4-butileno no es superior al 30%.

45 50 Si se usa un segundo ácido dicarboxílico para hacer el copoliéster, el ácido isoftálico es el ácido que se prefiere, y si se usa un segundo diol de bajo peso molecular, el 1,4-butanodiol o el hexametileno glicol son los dioles que se prefieren.

55 Puede usarse una mezcla o mixtura de dos o más elastómeros de copoliéster. Los elastómeros de copoliéster que se usen en la mezcla no tienen por qué quedar individualmente comprendidos dentro de los valores que se han expuesto anteriormente para los elastómeros. Sin embargo, la mezcla de dos o más elastómeros de copoliéster debe ajustarse a los valores que aquí se describen para los copoliésteres sobre la base del promedio ponderado. Por ejemplo, en una mezcla que contenga cantidades iguales de dos elastómeros de copoliéster, un copoliéster puede contener un 60 por ciento en peso de unidades éster de cadena corta y el otro copoliéster puede contener un 30 por ciento en peso de unidades éster de cadena corta para un promedio ponderado de un 45 por ciento en peso de unidades éster de cadena corta.

60 Preferiblemente, los elastómeros de copoliéster son preparados a partir de ésteres o mezclas de ésteres de ácido tereftálico y ácido isoftálico, 1,4-butanodiol y poli(tetrametileno éter)glicol u óxido de polipropileno glicol terminado con óxido de etileno, o bien son preparados a partir de ésteres de ácido tereftálico, como p. ej. tereftalato de dimetilo, 1,4-butanodiol y poli(óxido de etileno)glicol. Más preferiblemente, los elastómeros de copoliéster son preparados a partir de ésteres de ácido tereftálico, como p. ej. tereftalato de dimetilo, 1,4-butanodiol y poli(tetrametileno éter)glicol.

Los ácidos dicarboxílicos o sus derivados y el glicol polimérico son preferiblemente incorporados al producto final en las mismas proporciones molares que están presentes en la mezcla de reacción. La cantidad de diol de bajo peso molecular que se incorpora en realidad corresponde a la diferencia entre los moles de diácido y glicol polimérico que están presentes en la mezcla de reacción. Cuando se emplean mezclas de dioles de bajo peso molecular, las cantidades 5 de cada diol que se incorporan son en gran medida función de las cantidades de los dioles presentes, sus puntos de ebullición y sus reactividades relativas. La cantidad total de glicol que se incorpora sigue siendo la diferencia entre los moles de diácido y glicol polimérico.

Los elastómeros de copoliéster que aquí se describen pueden hacerse convenientemente mediante una reacción 10 de intercambio de éster convencional. Un procedimiento preferido supone calentar el éster de un ácido aromático, como p. ej. el éster dimetílico de ácido tereftálico, con el poli(óxido de alquíleno)glicol y un exceso molar del diol de bajo peso molecular, 1,4-butanodiol, en presencia de un catalizador a 150°-160°C, efectuando a continuación la separación por destilación del metanol formado por la reacción de intercambio. Se continúa el calentamiento hasta haber concluido el desprendimiento de metanol. En dependencia de la temperatura, del catalizador y del exceso de 15 glicol, esta polimerización queda concluida tras haber transcurrido un periodo de tiempo que va desde unos pocos minutos hasta unas pocas horas. Este producto redonda en la preparación de un prepolímero de bajo peso molecular que puede ser llevado a convertirse en un copoliéster de alto peso molecular mediante el procedimiento que se describe más adelante. Tales prepolímeros pueden ser también preparados mediante una serie de procesos de esterificación o 20 de intercambio de éster alternativos; y así por ejemplo, puede hacerse que el glicol de cadena larga reaccione con un homopolímero o copolímero de éster de cadena corta de alto o bajo peso molecular en presencia de catalizador hasta que se produzca aleatorización. El homopolímero o copolímero de éster de cadena corta puede ser preparado por intercambio de éster a partir de ésteres dimetílicos y dioles de bajo peso molecular como se ha indicado anteriormente, o bien a partir de los ácidos libres con los acetatos de diol. Como alternativa, el copolímero de éster de cadena corta 25 puede ser preparado mediante esterificación directa a partir de apropiados ácidos, anhídridos o cloruros ácidos, por ejemplo, con dioles, o bien por medio de otros procesos tales como los de reacción de los ácidos con carbonatos o éteres cílicos. Obviamente, el prepolímero podría ser también preparado llevando a cabo estos procesos en presencia del glicol de cadena larga.

El prepolímero resultante es entonces llevado a un alto peso molecular mediante destilación del exceso de diol 30 de cadena corta. Este proceso es conocido como "policondensación". Durante esta destilación se produce adicional intercambio de éster para incrementar el peso molecular y aleatorizar la disposición de las unidades copoliéster. Los mejores resultados son habitualmente obtenidos si esta policondensación o destilación final es llevada a cabo a una presión de menos de 1 mm y a una temperatura de 240°-260°C por espacio de menos 2 horas en 35 presencia de antioxidantes tales como 1,6-bis-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenol)propionamido]-hexano o 1,3,5-trimétíl-2,4,6-tris[3,5-diterciario-butil-4-hidroxibencíl]benceno. Las técnicas de polimerización que resultan más prácticas se basan en el intercambio de éster para llevar por completo a cabo la reacción de polimerización. A fin de evitar un excesivo tiempo de permanencia a altas temperaturas con una posible e irreversible degradación térmica, es ventajoso emplear un catalizador para las reacciones de intercambio de éster. Si bien pueden ser usados los de una amplia variedad de catalizadores, se prefieren los titanatos orgánicos tales como el titanato de tetra-40 butilo usados en solitario o bien en combinación con acetatos de magnesio o calcio. Resultan también muy eficaces los titanatos complejos tales como los derivados de alcóxidos de metal alcalino o de metal alcalinotérreo y los ésteres de titanato. Son representativos de otros catalizadores que pueden ser usados los titanatos inorgánicos tales como el titanato de lantano, las mezclas de acetato cálcico/trióxido de antimonio y los alcóxidos de litio y magnesio.

45 Las polimerizaciones por intercambio de éster son generalmente llevadas a cabo en estado de fusión sin disolvente añadido, pero pueden usarse disolventes inertes para facilitar la remoción de componentes volátiles de la masa a bajas temperaturas. Esta técnica es especialmente valiosa durante la preparación del prepolímero por esterificación directa, por ejemplo. Sin embargo, ciertos dioles de bajo peso molecular, como por ejemplo el butanodiol, son convenientemente retirados durante la polimerización por destilación azeotrópica. Pueden ser útiles para la preparación de 50 polímeros específicos otras técnicas de polimerización especiales, como por ejemplo la polimerización interfacial de bisfenol con haluros de bisacilo y dioles lineales terminados con haluro de bisacilo. Para cualquier etapa de la preparación del polímero de copoliéster pueden usarse métodos tanto discontinuos como continuos. La policondensación del prepolímero puede ser también llevada a cabo en la fase sólida a base de calentar el prepolímero sólido finamente dividido en un vacío o en una corriente de gas inerte para retirar el diol de bajo peso molecular liberado. Se cree que 55 este método tiene la ventaja de reducir la degradación porque el mismo es usado a temperaturas que son inferiores al punto de reblandecimiento del prepolímero, a las cuales la velocidad de degradación es muy inferior en relación con la velocidad de polimerización. La principal desventaja es la que radica en el largo periodo de tiempo que se requiere para alcanzar un determinado grado de polimerización.

60 *El Componente de Boro*

Las composiciones de polímeros de nuestra invención comprenden un componente de boro que comprende sal en forma de borato que comprende borato de metal alcalino.

65 El componente de boro supone preferiblemente entre un 0,01 y un 5 por ciento en peso de la composición, más preferiblemente entre un 0,02 y un 0,3 por ciento en peso de la composición, y aún más preferiblemente entre un 0,03 y un 0,1 por ciento en peso de la composición; estando otras gamas de porcentajes preferidas alternativas comprendidas

entre un 0,05 y un 1 por ciento en peso de la composición, y aún más preferiblemente entre un 0,1 y un 0,5 por ciento en peso de la composición.

- En el sentido en el que se la utiliza en la presente, la expresión “sal en forma de borato” (o simplemente “borato”) 5 significa la sal de un ácido bórico. Hay distintos ácidos bóricos entre los que se incluyen el ácido metabólico (HBO_2), el ácido ortobórico (H_3BO_3), el ácido tetrabórico ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) y el ácido pentabórico (HB_5O_9). Cada uno de estos ácidos 10 puede ser convertido en una sal mediante reacción con una base. Pueden usarse distintas bases para hacer distintos boratos. Éstas incluyen óxidos metálicos hidratados tales como el hidróxido sódico, que da boratos sódicos. Estos boratos pueden ser anhidros, o bien pueden ser hidratados. Por ejemplo, el tetraborato sódico está disponible en la forma anhidra, y también en forma del pentahidrato y del decahidrato.

Las sales de borato preferidas son los boratos de metal alcalino, siendo los preferidos los de sodio, litio y potasio, y siendo especialmente preferido el tetraborato sódico.

15 *El Componente Epoxi*

Las composiciones de polímeros de nuestra invención comprenden un componente epoxi.

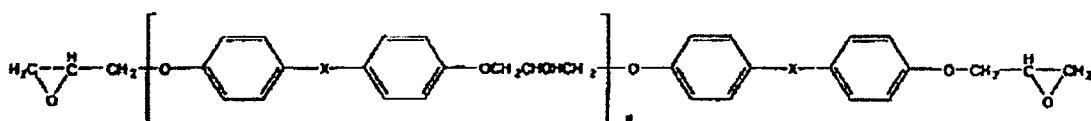
- El componente epoxi supone una cantidad suficiente para proporcionar preferiblemente de 5 a 500 miliequivalentes 20 (MEQ), más preferiblemente de 10 a 300 miliequivalentes (MEQ), más preferiblemente de 15 a 200 miliequivalentes (MEQ), y aún más preferiblemente de 20 a 150 miliequivalentes (MEQ), de función epoxi total por kg de poliéster total en la composición.

El vocablo “equivalentes” significa aquí el número de “moles” de grupo funcional epoxi añadidos.

- 25 Preferiblemente, el componente epoxi comprende uno o varios de los miembros del grupo que consta de polímeros epoxi y/o compuestos epoxi.

- Un polímero epoxi preferido es un polímero de condensación epoxi difenólico. En el sentido en el que se la utiliza 30 en la presente, la expresión “polímero de condensación epoxi difenólico” significa un polímero de condensación que tiene grupos funcionales epoxi dispuestos preferiblemente como grupos terminales, y una mitad difenol dentro del polímero. Tales polímeros de condensación epoxi difenólicos son perfectamente conocidos para un experto en la materia.

- 35 Un polímero de condensación epoxi difenólico preferido es el siguiente:



donde $n = 1-16$; y

- 45 X es $-$; $\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; $-\text{SO}_2-$; $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$; $-\text{CH}_2-$; $-\text{CO}-$; o $-\text{CCH}_3\text{C}_2\text{H}_5-$.

n representa un promedio, y por consiguiente no tiene que ser un número entero; y X puede ser el mismo dentro de todo el polímero, o bien puede variar dentro de todo el polímero. Preferiblemente, X es $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$.

- 50 Los polímeros de condensación epoxi difenólicos preferidos incluyen polímeros de condensación de epiclorhidrina con un compuesto difenólico. Es también preferido un producto de condensación de 2,2-bis(p-glicidiloxifenil)propano con 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano y similares isómeros.

- 55 Los polímeros de condensación epoxi difenólicos que están comercialmente disponibles y son preferidos incluyen la serie de resinas EPON® 1000 (1001F-1009F), que es suministrada por Shell Chemical Co. Son particularmente preferidos los EPON® 1001F, EPON® 1002F y EPON® 1009F.

- 60 Un compuesto epoxi preferido comprende un compuesto que comprende al menos dos grupos epoxi por molécula del compuesto, más preferiblemente al menos tres grupos epoxi por molécula del compuesto, y más preferiblemente al menos cuatro grupos epoxi por molécula del compuesto. Aún más preferiblemente, este compuesto comprende entre dos y cuatro grupos epoxi por molécula del compuesto. Los grupos epoxi de este compuesto preferiblemente comprenden éteres glicidílicos, y aún más preferiblemente, éteres glicidílicos de compuestos fenólicos. Este compuesto puede ser polimérico o no polimérico, siendo los no poliméricos los preferidos. Una realización comercialmente disponible preferida es la EPON® 10031 (suministrada por la Shell Chemical Co.), de la que se cree que es primariamente un éter tetraglicidílico de tetra(parahidroxifenil)etano.

ES 2 272 976 T3

Otra realización preferida del componente epoxi es aquélla a la que llamaré “sistema epoxi”. El sistema epoxi comprende (I) polímero de condensación epoxi difenólico (“la primera parte del sistema epoxi”) y (II) al menos un compuesto epoxi que comprende al menos dos grupos epoxi por molécula del compuesto epoxi (“la segunda parte del sistema epoxi”).

5 La primera parte del sistema epoxi comprende el polímero de condensación epoxi difenólico preferido como los que han sido descritos anteriormente, de los cuales las realizaciones comercialmente disponibles preferidas son las de la serie de resinas EPON® 1000. La segunda parte del sistema epoxi comprende los otros compuestos epoxi preferidos, que han sido también descritos anteriormente, de los cuales el EPON® 1031 constituye una realización comercialmente 10 disponible preferida.

15 El (los) compuesto(s) epoxi de la segunda parte del sistema epoxídico es/son distinto(s) de los polímeros de condensación epoxi difenólicos que son usados en la primera parte del sistema epoxi y puede(n) ser polimérico(s) o no polimérico(s). Preferiblemente, el compuesto epoxi es no polimérico.

15 Preferiblemente, el sistema epoxi supone de 5 a 500 miliequivalentes (MEQ) de función epoxi total por kg de poliéster total en la composición.

20 Más preferiblemente, el sistema epoxi supone de 10 a 300 miliequivalentes (MEQ) de función epoxi total por kg de poliéster total en la composición.

25 Aún más preferiblemente, el sistema epoxi supone de 15 a 200 miliequivalentes (MEQ) de función epoxi total por kg de poliéster total en la composición.

30 Aún más preferiblemente, el sistema epoxi supone de 20 a 150 miliequivalentes (MEQ) de función epoxi total por kg de poliéster total en la composición.

35 Con respecto a cualesquiera de las susodichas gamas de cantidades preferidas, la segunda parte del sistema epoxi aporta preferiblemente de un 1 a un 99% de la función epoxi total, más preferiblemente de un 1 a un 80% de la función 40 epoxi total, más preferiblemente de un 1 a un 60% de la función epoxi total, aún más preferiblemente de un 10 a un 75% de la función epoxi total, y con la máxima preferencia, de un 20 a un 50% de la función epoxi total.

Componentes Opcionales

45 Pueden añadirse a las composiciones de polímeros de nuestra invención aditivos convencionales. Por ejemplo, puede añadirse un piroretardante y un agente sinergético para la piroretardancia con la finalidad de mejorar la piroretardancia, y pueden ser añadidos un antioxidante y un termoestabilizador con la finalidad de mejorar la resistencia al calor e impedir la decoloración. Otros aditivos incluyen las cargas, las cargas inertes, los agentes reforzadores, los 50 modificadores de la resistencia al choque, los modificadores de la viscosidad, los agentes nucleantes, los colorantes y tintes, los lubricantes, los plastificantes, los agentes de desmoldeo y los estabilizadores ultravioleta.

55 Las composiciones de polímeros de nuestra invención pueden ser obtenidas mezclando todos los materiales componentes usando cualquier método de mezcla. En general se homogeneizan preferiblemente tanto como sea posible estos componentes de mezcla. Como ejemplo específico, todos los materiales componentes son mezclados hasta la 60 homogeneidad usando un equipo mezclador tal como una máquina mezcladora, una amasadora, una mezcladora Banbury, una extrusionadora de rodillos, etc. para obtener una composición de resina; o bien puede procederse a mezclar parte de los materiales en una mezcladora, y luego puede añadirse el resto de los materiales y puede continuarse la mezcla hasta alcanzar la homogeneidad. Como alternativa, los materiales pueden ser mezclados en seco de antemano, y luego se usa una extrusionadora con sistema de calefacción para proceder a la fusión y la amasadura hasta alcanzar la homogeneidad, y entonces se procede a la extrusión para así obtener un cordón de extrusión, a continuación de lo cual se procede al corte a la longitud deseable para así obtener granulados.

65 Las composiciones de polímeros de nuestra invención pueden ser usadas en solitario en forma de gránulos de moldeo o bien mezcladas con otros polímeros. Los gránulos pueden ser usados para producir fibras, películas y revestimientos, así como artículos extrusionados o moldeados por inyección destinados en particular a ser usados en aplicaciones de uso final en las que se deseé resistencia a la hidrólisis, como es por ejemplo el caso de las tuberías, los forros de cable, las piezas moldeadas de aparatos y las piezas moldeadas para los interiores de los automóviles, los revestimientos de hilos conductores, los tubos compensadores sueltos para cables de fibra óptica y las piezas moldeadas que se usan en ambientes en los que el uso se desarrolla a un elevado nivel de humedad.

60 El moldeo de las composiciones de polímeros de nuestra invención para su transformación en artículos puede ser efectuado según métodos que son conocidos para los expertos en la materia. Preferiblemente se utilizan en general métodos de moldeo tales como los de moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo por prensado, moldeo con espumación, moldeo por soplado, moldeo en vacío, moldeo por inyección-soplado, moldeo rotacional, moldeo por calandrado y moldeo de colada en solución.

Ejemplos

Los siguientes Ejemplos 1-11 ilustran realizaciones preferidas de nuestra invención. Nuestra invención no queda limitada a estos Ejemplos.

5

Ejemplos 1-4

Cada composición usada en los Ejemplos 1-4 contenía lo que se indica a continuación, siendo todos los porcentajes porcentajes en peso (a no ser que se indique otra cosa) en los datos que se indican a continuación o en las tablas:

10

1. El resto, tereftalato de polibutileno (PBT) preparado a partir de PBT hecho por polimerización estándar con una viscosidad inherente de 0,60. Este PBT es entonces polimerizado en estado sólido hasta una viscosidad inherente de 1,25. La determinación de todas las viscosidades inherentes es efectuada a 19 grados C a una concentración de 0,40 g de PBT/100 ml de solución en una proporción 1:1 en peso de ácido trifluoroacético:cloruro de metileno.

15

2. 0,5%, Tetraestearato de Pentaeritritol (suministrado por la Henkel, Inc.).
3. 0,3%, Irganox® 1010 (suministrado por la Ciba-Geigy).

20

4. A no ser que se indique otra cosa, 2,3%, EPON® 1001F (suministrado por la Shell Chemical Co.) - un producto de condensación de epiclorhidrina/bisfenol A que tiene un peso equivalente de epoxi (EEW) de promedio de 538. En el Ejemplo 4 se usó también EPON® 1031 (que es suministrado por la Shel Chemical Co.), del que se cree que es primariamente un éter tetraglicidílico de tetra(parahidroxifenil)etano y tiene un peso equivalente de epóxido de 212.

25

5. Según se indica en las tablas, tetraborato sódico en forma de polvo anhidro (suministrado por la Sigma-Aldrich).

30

Las composiciones de poliéster fueron preparadas mezclando en seco todos los ingredientes en una bolsa de plástico, y procediendo luego a mezclar a fondo la mezcla en una extrusionadora de doble husillo Werner and Pfleiderer de 28/30 mm ajustada a la configuración bilobulada de 30 mm con extracción por vacío y usando un diseño de los husillos que trabajaba en condiciones moderadamente duras de funcionamiento. Las temperaturas del cilindro fueron ajustadas a 270 grados C, y la velocidad de los husillos era de 250 rpm. La velocidad de extrusión era de 20 a 30 libras/hora, y la temperatura de la masa fundida era 290 a 295 grados C.

35

La masa fundida salía por una hilera de extrusión de dos orificios y era cortada en forma de gránulos. Los gránulos eran secados por espacio de un periodo de tiempo de aproximadamente 16 horas en una estufa de aire circulante desecado, y fueron moldeados en forma de probetas para ensayos de tracción del Tipo 1 según ASTM D638 que tenían un espesor de 1/8" y de probetas "Flex" de 1/8" de espesor x 1/2" de anchura en una máquina de moldeo por inyección con husillo alternativo Van Dorn de 6 onzas usando una temperatura del cilindro de 270 grados C, una velocidad del husillo de 60 rpm, una temperatura del molde de 80 grados C y un tiempo de ciclo total de 30-35 segundos.

40

Los ensayos para la determinación de las propiedades de tracción fueron llevados a cabo según la norma ASTM D 638 con una velocidad del cabezal de 2,0 pulgadas/minuto. El alargamiento fue medido usando un extensímetro, si bien cuando el mismo sobrepasaba el alcance del extensímetro (de aproximadamente un 5%), se usaron calibres.

45

La Prueba Izod con Probeta Entallada fue llevada a cabo según la norma ASTM D 256 usando probetas de 1/8" de espesor x 1/2" de anchura.

50

La resistencia a la hidrólisis fue determinada exponiendo a las probetas para los ensayos de tracción por espacio de un periodo de tiempo de 100 horas al vapor usando una olla exprés a 121 grados C, lo cual daba una presión manométrica de 14,7 psi (psi = libras/pulgada²). En las tablas que aparecen más adelante, esta prueba se indica con las siglas "PCT", o sea "prueba de la olla exprés". Una vez sometidas a esta exposición, las probetas eran entonces mantenidas en condiciones ambientes por espacio de un periodo de tiempo de al menos 16 horas, y a continuación se procedió a determinar las propiedades de tracción como se ha indicado anteriormente. Los resultados fueron comparados con los obtenidos con las probetas "tal como salen de moldeo" para calcular el porcentaje de conservación de la resistencia a la tracción y del alargamiento.

55

Las pruebas para determinación de las viscosidades en estado de fusión y de la estabilidad de la viscosidad en estado de fusión fueron llevadas a cabo con muestras de resina que fueron secadas por espacio de un periodo de tiempo de al menos 16 horas a 110 grados C en un vacuohorno con purga de nitrógeno. Fue usado con esta finalidad un reómetro de velocidad constante de Kayeness Galaxy V, Modelo 8052. El orificio era de 0,040" de diámetro x 0,800" de largo. Las pruebas fueron llevadas a cabo a 260 grados C y a una velocidad de cizallamiento de 1216 seg.⁻¹. Las viscosidades fueron medidas a los 5 minutos (= tiempo de espera (HUT) de haber sido la resina introducida en el cilindro del reómetro, y también a los 10, 15, 20, 25 y 30 minutos. Las estabilidades de la viscosidad en estado de fusión fueron calculadas como la relación de las viscosidades en estado de fusión a los 20, 25 y 30 minutos a las medidas a los 5 minutos.

ES 2 272 976 T3

Se hicieron con respecto a los Ejemplos 1-4 las pruebas de un ejemplo comparativo que no contenía borato sódico. Están indicados en la siguiente Tabla 1 los resultados de promedio de cinco series de ensayos de este tipo. Como en todos los Ejemplos 1-4, se usó un 2,3% de EPON® 1001F (un 2,0% para el Ej. 4.3 y el Ex. 4.4) en combinación con el componente de boro para mejorar la resistencia a la hidrólisis. Si no se incluye el EPON® 1001F, las probetas son demasiado frágiles como para ser sometidas a ensayo tras haber pasado 100 horas en la prueba de la olla exprés (PCT).

Ejemplo 1

En los Ejemplos 1.1-1.5 que están incluidos en la siguiente Tabla 1, se usó el tetraborato sódico anhidro en polvo tal como fue recibido.

TABLA 1

EJEMPLO	COMPARATIVO	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
% de Borato de Na en Polvo	0.0	3.0	1.0	0.3	0.5	0.7
RESIST. TRACCIÓN, KPSI:						
INICIAL	8.85	6.32	6.51	7.11	7.17	6.26
100 HORAS PCT	2.06	3.54	3.71	1.58	3.77	3.60
% DE CONSERVACIÓN	23.3	56.0	57.0	22.2	52.6	57.5
% DE ALARGAMIENTO:						
INICIAL	58.00	2.00	6.60	1.95	2.36	2.24
100 HORAS PCT	0.64	2.27	2.44	0.54	1.37	1.28
% DE CONSERVACIÓN	1.1	113.5	37.0	27.7	58.1	57.1
IZOD CON ENTALLA	0.73	0.73	0.66	0.68	0.54	0.61
VISC. EN FUS. Pa.sec.:((260°C, 1216 sec. ⁻¹))						
5 min HUT	201	292	293	203	222	230
10 min	174	328	282	190	212	221
15 min	158	395	282	184	209	219
20 min	148	459	301	181	214	225
25 min	143	597	336	184	236	245
30 min	140	743	427	195	282	303
REL. 20 MIN/5 MIN	0.74	1.57	1.03	0.89	0.96	0.98
REL. 25 MIN/5 MIN	0.71	2.04	1.15	0.91	1.06	1.07
REL. 30 MIN/5 MIN	0.70	2.54	1.46	0.96	1.27	1.32

50

55

60

65

ES 2 272 976 T3

Ejemplo 2

Para estos Ejemplos 2.1-2.5 que están incluidos en la siguiente Tabla 2, el tetraborato sódico en polvo fue micronizado hasta un tamaño medio de partículas de 3 a 4 micras mediante múltiples pasadas por un molino de chorro.

5

TABLA 2

EJEMPLO		2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
10	% DE BORATO DE Na MICRONIZADO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.10
15	RESIST. TRACCIÓN, KPSI:					
	INICIAL	8.11	8.41	8.42	8.60	8.57
	100 HORAS PCT	4.66	6.37	4.62	4.85	5.58
20	% DE CONSERVACIÓN	57.5	75.7	54.9	56.4	65.1
25	% DE ALARGAMIENTO:					
	INICIAL	3.5	62.0	33.0	48.0	61.0
	100 HORAS PCT	1.39	2.26	1.49	1.40	1.66
30	% DE CONSERVACIÓN	40.3	3.6	4.5	2.9	2.7
35	IZOD CON ENTALLA	0.76	1.29	1.21	0.87	0.86
40	VISC. EN FUS. Pa.sec.: (260°C, 1216 seg. ⁻¹)					
	5 min HUT	225	264	277	248	262
	10 min	214	254	268	245	268
	15 min	220	252	280	256	284
	20 min	247	262	322	283	300
	25 min	282	294	368	337	336
	30 min	338	372	405	414	407
	REL. 20 MIN/5 MIN	1.10	0.99	1.16	1.14	1.15
	REL. 25 MIN/5 MIN	1.25	1.11	1.33	1.36	1.28
	REL. 30 MIN/5 MIN	1.50	1.41	1.46	1.67	1.55

45

50

55

60

65

ES 2 272 976 T3

Ejemplo 3

A fin de facilitar la manipulación y obtener una más uniforme distribución del tetraborato sódico micronizado, se hizo con el mismo un concentrado al 5% en PBT, y este concentrado fue usado en los Ejemplos 3.1-3.6, como se indica en la siguiente Tabla 3.

TABLA 3

EJEMPLO	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
% DE CONCENTRADO	0.20	0.60	1.00	2.00	1.00	2.00
(% DE BORATO SÓDICO)	0.010	0.030	0.050	0.100	0.050	0.100
RESIST. TRACCIÓN, KPSI:						
INICIAL	8.78	8.76	8.69	8.28	8.76	8.76
100 HORAS PCT	2.18	4.36	4.68	5.74	3.29	5.81
% DE CONSERVACIÓN	24.8	49.8	53.9	69.3	37.6	66.3
% DE ALARGAMIENTO:						
INICIAL	23	54	31	28	26	47
100 HORAS PCT	0.55	1.40	1.49	2.23	1.33	2.33
% DE CONSERVACIÓN	2.4	2.6	4.8	8.0	5.1	5.0
IZOD CON ENTALLA	0.64	0.61	0.63	0.64	0.61	0.70
VISC. EN FUS. Pa(seg.): (260°C, 1216 seg. ⁻¹)						
5 min HUT	205	216	233	234	209	234
10 min	188	206	230	275	206	234
15 min	181	216	255	304	205	246
20 min	181	232	270	326	213	277
25 min	191	247	294	395	234	309
30 min	199	296	370	491	290	371
REL. 20 MIN/5 MIN	0.88	1.07	1.16	1.39	1.02	1.18
REL. 25 MIN/5 MIN	0.93	1.14	1.26	1.69	1.12	1.32
REL. 30 MIN/5 MIN	0.97	1.37	1.59	2.10	1.39	1.59

45

50

55

60

65

ES 2 272 976 T3

Ejemplo 4

Las composiciones usadas para el Ejemplo 4, como se indica a continuación en la Tabla 4, son similares a las del Ejemplo 3, exceptuando el hecho de que en los Ejemplos 4.3 y 4.4 el nivel de EPON® 1001F fue reducido al 2,0%, y 5 fue añadido un 1,0% de EPON® 1031. Haciendo referencia a la Tabla 4, se observa, entre otras cosas, que el EPON® 1031 añadido dio lugar a un considerable mejoramiento de la resistencia a la tracción y del alargamiento tras 100 horas en la PCT. Este cambio dio también lugar a un cierta disminución de la estabilidad de la viscosidad en estado de fusión, si bien ciertamente no hasta tal punto de que se viese considerablemente afectada la subsiguiente elaboración.

10

TABLA 4

EJEMPLO		Ex.4.1	Ex.4.2	Ex.4.3	Ex.4.4
15	% DE CONCENTRADO	1.00	2.00	2.00	1.00
	(% DE BORATO SÓDICO)	0.050	0.100	0.100	0.050
20	% EPON®1001F	2.30	2.30	2.00	2.00
	% EPON®1031	0.00	0.00	1.00	1.00
25	RESIST. TRACCIÓN, KPSI:				
	INICIAL	8.76	8.76	8.72	8.74
	100 HORAS PCT	3.29	5.81	6.99	6.95
30	% DE CONSERVACIÓN	37.6	66.3	80.2	79.5
	% DE ALARGAMIENTO:				
	INICIAL	26	47	72	38
	100 HORAS PCT	1.33	2.33	5.60	5.40
35	% DE CONSERVACIÓN	5.1	5.0	7.8	14.2
	IZOD CON ENTALLA	0.651	0.70	0.69	0.70
	VISC. EN FUS. Pa.sec.: (260°C, 1216 sec. ⁻¹)				
40	5 min HUT	209	234	243	225
	10 min	206	234	259	223
	15 min	205	246	317	241
	20 min	213	277	376	271
45	25 min	234	309	491	305
	30 min	290	371	551	407
	REL. 20 MIN/5 MIN	1.02	1.18	1.55	1.20
	REL. 25 MIN/5 MIN	1.12	1.32	2.02	1.36
	REL. 30 MIN/5 MIN	1.39	1.59	2.27	1.81

Ejemplos 5-11

50 Los materiales que fueron usados en los Ejemplos 5-11 fueron los siguientes:

PBT: tereftalato de polibutileno termoplástico que tiene un peso molecular medio en peso de 50.000 y una viscosidad inherente de 1,07 dl/g (0,4 g/100 ml de cloruro de metileno/ácido trifluoroacético 50/50 a 19°C).

55 PEE A: copoliéster segmentado que contiene un 38% en peso de tereftalato de 1,4-butileno y un 11% en peso de isoftalato de 1,4-butileno como unidades éster de cadena corta, y unidades éster de cadena larga derivadas de los ésteres de tereftalato e isoftalato de poli(tetrametileno éter)glicol que tiene un peso molecular medio en número de aproximadamente 1.000. El PEE A tiene una dureza Shore D de 40 D.

60 PEE B: copoliéster segmentado que contiene un 45% en peso de unidades éster de cadena corta de tereftalato de 1,4-butileno y unidades éster de cadena larga derivadas de poli(tetrametileno éter)glicol que tiene un peso molecular medio en número de aproximadamente 1.400. El PEE B tiene una dureza Shore D de 45 D.

65 PEE C: copoliéster segmentado que contiene un 70% en peso de unidades éster de cadena corta de tereftalato de 1,4-butileno y unidades éster de cadena larga derivadas de poli(tetrametileno éter)glicol que tiene un peso molecular medio en número de aproximadamente 1.000. El PEE B tiene una dureza Shore D de 63 D.

CB: concentrado de un 25% de negro de carbón en PEE A.

Epoxi

Se usaron cuatro distintas calidades de epóxidos EPON®. Éstos son todos ellos distintos epoxiéteres glicidílicos que se diferencian en su estructura química y en el peso equivalente de epóxido. Se cree que el EPON® 1009F tiene un peso equivalente de epóxido de 3050; se cree que el EPON® 1002F tiene un peso equivalente de epóxido de 650; se cree que el EPON® 1001F tiene un peso equivalente de epóxido de 538; y se cree que el EPON® 1031F tiene un peso equivalente de epóxido de 212. En general, a más bajo peso equivalente de epóxido hay más funcionalidad epoxídica sobre la base del peso. Estos epóxidos EPON® son todos ellos suministrados por la Shell.

10 *Boratos*

Tetraborato Sódico Anhidro (suministrado por la VWR Scientific Products, de West Chester, PA).

15 Decahidrato de Borato Sódico (suministrado por la US Borax Inc., de Hoffman Estates, IL)

Decahidrato de Borato Sódico “20 Mule Team Borax” (adquirido en la tienda local de la cadena Acme de establecimientos de ultramarinos, de Wilmington, DE)

20 Tetrahidrato de Tetraborato Potásico (suministrado por la Sigma, de St. Louis, MO)

Tetraborato de litio (suministrado por la Sigma)

Metaborato de litio (suministrado por la Sigma)

25 Pentaborato Potásico (de una botella del laboratorio, de origen desconocido)

Borato Magnésico (suministrado por la Bodman, de Aston, PA)

30 Borato de Aluminio (suministrado por la Bodman)

Tetraborato Cálcico (suministrado por la Bodman)

El tetraborato sódico anhidro fue recibido en forma granular con un tamaño medio de partículas de aproximadamente 1 mm y fue micronizado en un molino de chorro Vortac del modelo E12 con un tornillo de Arquímedes para polvo para así obtener tetraborato sódico anhidro con un tamaño medio de partículas de 6 μm , que fue usado para la mayoría de los Ejemplos. Los otros compuestos de borato que fueron usados en los Ejemplos fueron recibidos en forma de particulado más fino, y fueron triturados adicionalmente con un mortero y una mano de mortero para así quedar con un menor tamaño de partículas.

40 Las mezclas de polímeros fueron preparadas premezclando los ingredientes en sus proporciones correctas en un recipiente adecuado tal como un tambor o una bolsa de plástico. La mixtura fue entonces mezclada en estado de fusión en una extrusionadora de doble husillo Werner and Pfleiderer con una temperatura del cilindro de 240°C y una temperatura de la masa fundida de polímero de 265°C a la salida de la extrusionadora. El material combinado en forma de mezcla íntima que salía por la hilera era sometido a enfriamiento rápido en agua, a continuación de lo cual el agua superficial era retirada mediante aire comprimido y se procedía a cortar el material en forma de gránulos. El producto era secado a fondo en un vacuohorno, y era luego moldeado en forma de microprobetas para ensayos de tracción en una máquina Van Dorn de 6 onzas (170 g) con una temperatura de la boquilla de 250°C y una temperatura del molde de 30°C.

50 Las propiedades de tracción, que incluían la resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura, fueron determinadas en microprobetas con extremos de mayor sección que la parte central moldeadas por inyección según la norma ASTM D412, con una velocidad de ensayo de 50 cm/min.

55 Las pruebas de estabilidad hidrolítica fueron llevadas a cabo poniendo las probetas moldeadas en una Estufa Esterilizadora de Laboratorio Barnstead. La estufa esterilizadora trabajaba a 125°C y a una presión de vapor de agua de 18 psi (124 kPa) por encima de la presión atmosférica. Las probetas fueron típicamente expuestas a estas condiciones por espacio de períodos de tiempo de hasta 8 días (192 horas) o más (288 horas). Tras haber transcurrido este período de tiempo, las probetas eran retiradas de la autoclave y se las dejaba enfriarse, y eran luego sometidas a ensayo para determinar las propiedades de tracción. A efectos comparativos se determinaron también las propiedades de tracción de probetas antes de ser las mismas sometidas a la prueba de la estabilidad hidrolítica.

60 A no ser que se indique otra cosa, en los Ejemplos 5-11 y en las tablas contenidas en los mismos todas las cantidades están indicadas como porcentajes en peso de cada componente en la composición final. Además, en las tablas la abreviatura “n/m” indica que para esa anotación específica no fue efectuada una medición.

ES 2 272 976 T3

Ejemplo 5

El Ejemplo 5 compara el efecto de usar tanto un componente de borato como un componente epoxi (Ejemplos 5.1-5.9), en comparación con los casos en los que se usa solamente un componente epoxídico o bien no se usa ninguno de ambos componentes (Comp. 5.1-5.6). La Tabla 5A presenta los datos de resistencia a la tracción y alargamiento de rotura para los Ejemplos 5.1-5.9, y la Tabla 5B presenta los datos de resistencia a la tracción y alargamiento de rotura para los Ejemplos Comp. 5.1-5.6.

TABLA 5A

Referencia	Ex.5.1	Ex.5.2	Ex.5.3	Ex.5.4	Ex.5.5	Ex.5.6	Ex.5.7	Ex.5.8	Ex.5.9
PBT	25	25	24.9	24.9	25	25	25	25	25
PEE B	68.9	68.9	68.8	70.8	70.9	63	53	70.9	67.5
PEE A						7.9	15.8		
CB	2	2	2	2	2	2	2	2	1.85
EPON®1001F	0	0	0	0	0	0	0	0	5.55
EPON®1002F	4	4	4	2	2	2	4	2	0
Tetraborato Sódico, finamente molido	0.1	0.1	0.3	0.3	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
% TOTAL	100.0								
Resistencia a la Tracción Original psi	3762	3600	3652	3703	3835	3717	3729	3625	3058
Resistencia a la Tracción tras 96 horas	3039	3062	3110	2400	2565	2562	3301	1466	n/m
Resistencia a la Tracción tras 192 horas	1611	n/m	2169	1206	1462	1210	1655	n/m	2953
Resistencia a la Tracción tras 288 horas	n/m	764							
Alargamiento de Rotura Original, %	507	485	491	500	504	508	534	471	369
Alargamiento de Rotura tras 96 horas	446	431	426	289	327	340	481	170	n/m
Alargamiento de Rotura tras 144 horas	n/m	297	n/m	n/m	n/m	n/m	24	n/m	
Alargamiento de Rotura tras 192 horas	101	n/m	99	14	15	15	204	n/m	394
Alargamiento de Rotura tras 288 horas	n/m	277							

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

TABLA 5B

Referencia	Comp.5.1	Comp.5.2	Comp.5.3	Comp.5.4	Comp.5.5	Comp.5.6
PBT	25	25	25	25	25	23.6
PEE B	75	73	71	69	71	68.9
CB	0	2	2	2	2	1.9
EPON@1001F	0	0	0	0	0	5.6
EPON@1002F	0	0	2	4	2	0
% TOTAL	100	100	100	100	100	100
Resistencia a la Tracción Original psi	3607	3613	3717	3719	3739	3578
Resistencia a la Tracción tras 96 horas	1950	2370	1833	2064	1844	n/m
Resistencia a la Tracción tras 192 horas	0	0	923	1023	n/m	1934
Resistencia a la Tracción tras 288 horas	n/m	n/m	n/m	n/m	n/m	0
Alargamiento de Rotura Original, %	505	480	488	507	496	519
Alargamiento de Rotura tras 96 horas	57	43	94	149	98	n/m
Alargamiento de Rotura tras 144 horas	n/m	n/m	n/m	n/m	16	n/m
Alargamiento de Rotura tras 192 horas	0	0	12	13	n/m	43
Alargamiento de Rotura tras 288 horas	n/m	n/m	n/m	n/m	n/m	10

ES 2 272 976 T3

Estos resultados demuestran el mejorado comportamiento que en materia de estabilidad hidrolítica fue obtenido de una combinación del componente de boro y el componente epoxi. Los valores del alargamiento de rotura tras una exposición de 96 horas son considerablemente más altos para los Ejs. 5.4, 5.5, 5.6 y 5.8 en comparación con los Ejs. Comp. 5.3 y 5.5 con la misma cantidad de EPON® 1002F pero sin componente de boro. Análogamente, los valores del alargamiento de rotura tras una exposición de 96 horas y tras una exposición de 192 horas son mucho más altos para los Ejs. 5.1, 5.3 y 5.7 en comparación con el Ej. Comp. 5.4 con el mismo nivel de EPON® 1002F pero sin componente de boro. Asimismo, los valores del alargamiento de rotura tras 192 y tras 288 horas son mucho más altos para el Ej. 5.8 que para el Ej. Comp. 5.6 con el mismo nivel de EPON® 1001F pero sin componente de boro.

10 Ejemplo 6

El ejemplo 6 contiene composiciones que tienen un componente de borato y distintos tipos de componentes epoxi, como se expone en los Ejs. 6.1-6.7 en la siguiente Tabla 6. En estos ejemplos se logra mejorar efectivamente la estabilidad hidrolítica, como puede verse por los altos valores del alargamiento de rotura tras una exposición de 96 horas.

TABLA 6

Referencia	Ex.6.1	Ex.6.2	Ex.6.3	Ex.6.4	Ex.6.5	Ex.6.6	Ex.6.7
PBT	25	25	25	25	25	25	25
PEE B	71.2	69.6	67.9	62.9	71.57	72.23	70.23
CB	2	2	2	2	2	2	2
EPON®1001F	1.7	3.3	0	0	0	0	0
EPON®1002F	0	0	0	0	0	0	2
EPON®1009F	0	0	5	10	0	0	0
EPON®1031	0	0	0	0	1.33	0.67	0.67
Tetraborato Sódico, finamente molido	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
% TOTAL	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Resistencia a la Tracción Original psi	3666	3688	3687	3485	3454	3570	3580
Resistencia a la Tracción tras 96 horas	1759	3223	1591	2569	2555	1922	2930
Resistencia a la Tracción tras 192 horas	n/m	n/m	n/m	n/m	1883	12	2310
Alargamiento de Rotura	479	498	480	492	482	500	508

60

65

Original, %							
Alargamiento de Rotura tras 96 horas	209	460	129	328	306	165	421
Alargamiento de Rotura tras 144 horas	32	363	26	137	n/m	n/m	n/m
Alargamiento de Rotura tras 192 horas	n/m	n/m	n/m	n/m	22	11	93

Ejemplo 7

El Ejemplo 7 contiene ejemplos de una realización de un “sistema epoxi” como los que se exponen en los Ejs. 7.1-7.2 en la siguiente Tabla 7. La Tabla 7 también contiene el Ej. Comp. 7.1.

TABLA 7

Referencia	Comp.7.1	Ex.7.1	Ex.7.2
PBT	100	0	1
PEE B	0	93.9	95.9
EPON®1001F	0	4	2
EPON®1031	0	2	1
Tetraborato Sódico, finamente molido	0	0.1	0.1
% TOTAL	100	100.0	100.0
Resistencia a la Tracción Original psi	3691	3513	3178
Resistencia a la Tracción tras 192 horas	1487	2113	2253
Resistencia a la Tracción tras 288 horas	0	1740	1420
Alargamiento de Rotura Original, %	886	788	920
Alargamiento de Rotura tras 192 horas	81	486	318
Alargamiento de Rotura tras 288 horas	0	584	93

Ejemplo 8

El Ejemplo 8 contiene composiciones en las cuales varía el tamaño de partículas del componente de boro, como se indica en los Ejs. 8.1-8.4 en la siguiente Tabla 8. Como se indica en la Tabla 8, entre otras cosas, cuando se usa tetraborato sódico finamente molido se obtienen unos valores de alargamiento de rotura más altos tras una exposición de 96 horas.

ES 2 272 976 T3

TABLA 8

Referencia	Ex.8.1	Ex.8.2	Ex.8.3	Ex.8.4
PBT	25	25	24.9	25
PEE B	70.9	70.9	70.6	70.9
CB	2	2	2	2
EPON®1002F	2	2	2	2
Tetraborato Sódico, finamente molido	0.1	0	0	0
Tetraborato Sódico, molido a tamaño mediano	0	0	0	0.1
Tetraborato Sódico, molido a tamaño grueso	0	0.1	0.5	0
% TOTAL	100.0	100.0	100.0	100.0
Resistencia a la Tracción Original psi	3560	3452	3343	3538
Resistencia a la Tracción tras 192 horas	2522	2068	1648	2328
Resistencia a la Tracción tras 288 horas	550	6	n/m	1263
Alargamiento de Rotura Original, %	457	440	430	454
Alargamiento de Rotura tras 96 horas	307	137	104	123
Alargamiento de Rotura tras 144 horas	n/m	n/m	28	n/m
Alargamiento de Rotura tras 192 horas	11	0	n/m	14

Ejemplo 9

El Ejemplo 9 contiene composiciones en las cuales se emplean varios componentes de boro distintos, como se indica en los Ejs. 9.1-9.3.3 en la siguiente Tabla 9A. La siguiente Tabla 9B contiene ejemplos comparativos (Comp. 9.1-9.3). Como se indica en las Tablas 9A y 9B, entre otras cosas, se alcanzan unos más altos valores de alargamiento de rotura tras una exposición de 96 horas, especialmente cuando se usan en calidad del componente de boro boratos de metal alcalino.

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

TABLA 9A

Referencia	Ex.9.1	Ex.9.2.1.	Ex.9.2.2.	Ex.9.2.3.	Ex.9.2.4.	Ex.9.3.1.	Ex.9.3.2.	Ex.9.3.3.
PBT	25	25	25	25	25	25	25	25
PEE B	70.9	70.9	70.9	70.9	70.9	70.9	70.9	70.9
CB	2	2	2	2	2	2	2	2
EPON®1002F	2	2	2	2	2	2	2	2
Tetraborato Sódico, finamente molido	0.1	0	0	0	0	0	0	0
Tetraborato de Litio	0	0.1	0	0	0	0	0	0
Metaborato de Litio	0	0	0.1	0	0	0	0	0
Tetraborato Potásico	0	0	0	0.1	0	0	0	0
Pentaborato Potásico	0	0	0	0	0.1	0	0	0
Tetraborato Cálcico	0	0	0	0	0	0.1	0	0
Borato Magnésico	0	0	0	0	0	0	0.1	0
Borato de Aluminio	0	0	0	0	0	0	0	0.1
% TOTAL	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Resistencia a la Tracción Original psi	3820	3836	3765	3856	3860	3697	3816	3779
Resistencia a la Tracción tras 96 horas	1862	1758	1627	1879	2199	2082	2400	2400
Resistencia a la Tracción tras 192 horas	667	1518	1453	0	938	0	0	0
Alargamiento de Rotura Original, %	511	510	506	513	512	490	494	489
Alargamiento de Rotura tras 96 horas	235	195	145	157	190	108	51	70
Alargamiento de Rotura tras 192 horas	12	16	15	0	12	0	0	0

ES 2 272 976 T3

TABLA 9B

Referencia	Comp.9.1	Comp.9.2	Comp.9.3
PBT	25	25	25
PEE B	73	73	71
CB	2	2	2
EPON®1002F	0	0	2
% TOTAL	100	100	100
Resistencia a la Tracción Original psi	3731	3842	3687
Resistencia a la Tracción tras 96 horas	2353	1654	2452
Resistencia a la Tracción tras 192 horas	0	0	0
Alargamiento de Rotura Original, %	488	504	485
Alargamiento de Rotura tras 96 horas	40	39	64
Alargamiento de Rotura tras 192 horas	0	0	0

Ejemplo 10

El Ejemplo 10 contiene ejemplos de composiciones que eran mezclas moldeadas directamente por inyección de PEE C con concentrados de EPON® 1002F y tetraborato sódico en PEE A como se indica en los Ejs. 10.1-10.4 en la siguiente Tabla 10. Estos concentrados contenían un 79% de PEE A, un 20% de EPON® 1002F (o bien un 13,3% de EPON® 1002F y un 6,7% de EPON® 1031) y un 1% de tetraborato sódico finamente molido. Las composiciones que aparecen en la Tabla 10 indican las composiciones finales de los productos moldeados. La Tabla 10 también incluye el Ej. Comp. 10.1.

TABLA 10

Referencia	Comp.10.1	Ex.10.1	Ex.10.2	Ex.10.3	Ex.10.4
PEE C	100	95	90	80	90
PEE A	0	3.95	7.9	15.8	7.9
EPON®1002F	0	1	2	4	1.33
EPON®1031	0	0	0	0	0.67
Tetraborato Sódico, finamente molido	0	0.05	0.1	0.2	0.1
% TOTAL	100	100.0	100.0	100.0	100.0
Resistencia a la Tracción Original psi	4746	4534	4421	3898	4362
Resistencia a la Tracción tras 96 horas	3028	3640	3557	n/m	3284
Resistencia a la Tracción tras 192 horas	900	2816	1573	2746	1816

5	Resistencia a la Tracción tras 288 horas	0	0	0	1792	0
10	Alargamiento de Rotura Original, %	504	471	486	474	487
15	Alargamiento de Rotura tras 96 horas	363	452	513	n/m	498
20	Alargamiento de Rotura tras 144 horas	9	20	165	489	221
25	Alargamiento de Rotura tras 192 horas	0	0	0	104	0

Ejemplo 11

El Ejemplo 11 contiene composiciones que contienen decahidrato de borato sódico como se indica en los Ejs. 11.1-11.2 en la siguiente Tabla 7.

TABLA 11

Referencia	Ex.11.1	Ex.11.2
PBT	24.9	24.9
PEE B	70.9	70.9
CB	2	2
EPON®1002F	2	2
Decahidrato de Tetraborato Sódico	0.2	0.2
% TOTAL	100.0	100.0
Resistencia a la Tracción Original psi	3823	3851
Resistencia a la Tracción tras 96 horas	2779	2694
Resistencia a la Tracción tras 192 horas	1225	1510
Alargamiento de Rotura Original, %	491	505
Alargamiento de Rotura tras 96 horas	349	372
Alargamiento de Rotura tras 192 horas	13	17

Si bien esta invención ha sido descrita con respecto a lo que actualmente se considera que constituye las realizaciones preferidas, debe entenderse que la invención no queda limitada a las realizaciones descritas. Por el contrario, la invención pretende cubrir las distintas modificaciones y los distintos sistemas equivalentes que están incluidos dentro del espíritu y del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Al alcance de las reivindicaciones siguientes deberá dársele la más amplia interpretación para así englobar todas las susodichas modificaciones y formulaciones y funciones equivalentes.

REIVINDICACIONES

1. Composición de polímeros que comprende:

5 poliéster;

componente de boro, en una cantidad de entre un 0,01 y un 5 por ciento en peso de dicha composición; y

10 componente epoxi, en una cantidad suficiente para aportar de 5 a 500 miliequivalentes de función epoxi total por kilogramo de dicho poliéster;

comprendiendo dicho componente de boro al menos una sal en forma de borato; y

15 comprendiendo dicha sal en forma de borato borato de metal alcalino.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho componente de boro supone entre un 0,05 y un 1 por ciento en peso de la composición.

20 3. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho componente de boro supone entre un 0,1 y un 0,5 por ciento en peso de la composición.

4. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho componente epoxi está presente en una cantidad suficiente para aportar de 10 a 300 miliequivalentes de función epoxi total por kilogramo de dicho poliéster.

25 5. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho componente epoxi está presente en una cantidad suficiente para aportar de 15 a 200 miliequivalentes de función epoxi total por kilogramo de dicho poliéster.

30 6. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho componente epoxi está presente en una cantidad suficiente para aportar de 20 a 150 miliequivalentes de función epoxi total por kilogramo de dicho poliéster.

7. La composición de la reivindicación 1, en la que:

35 dicho componente epoxi comprende al menos un polímero de condensación epoxi difenólico o al menos un compuesto epoxi que comprende al menos dos grupos epoxi por molécula.

8. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho borato de metal alcalino comprende al menos uno de los miembros del grupo que consta de borato sódico, borato de litio o borato potásico.

40 9. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho borato de metal alcalino comprende borato sódico, y dicho borato sódico comprende tetraborato sódico.

45 10. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho poliéster comprende copoliésteréster y al menos uno de los miembros del grupo que consta de productos de condensación saturados lineales de glicoles y ácidos dicarboxílicos o derivados reactivos de los mismos.

11. La composición de la reivindicación 10, en la que dicho copoliésteréster está presente en una cantidad superior a la de dichos productos de condensación saturados lineales.

50 12. La composición de la reivindicación 10, en la que dicho poliéster comprende copoliésteréster y tereftalato de polibutileno.

13. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho poliéster comprende tereftalato de polibutileno.

55

60

65