



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: 2 361 649

(51) Int. Cl.:

CO8L 67/00 (2006.01)

	,
(12)	TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPE

Т3

- 96 Número de solicitud europea: 08787177 .8
- 96 Fecha de presentación : **13.08.2008**
- 97 Número de publicación de la solicitud: 2178975 97 Fecha de publicación de la solicitud: 28.04.2010
- (54) Título: Mezclas de poliéster con amplitud a la fluencia mejorada y con buenas propiedades mecánicas.
- (30) Prioridad: 15.08.2007 EP 07114384

(73) Titular/es: **BASF SE** 67056 Ludwigshafen, DE

Fecha de publicación de la mención BOPI: 20.06.2011

(72) Inventor/es: Mettlach, Claudia; Eipper, Andreas; Bruchmann, Bernd; Weber, Martin; Yamamoto, Motonori; Tejuja, Chirag y Weiss, Carsten

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: 20.06.2011

(14) Agente: Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 361 649 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

Mezcla de poliéster con aptitud a la fluencia mejorada y con buenas propiedades mecánicas.

5

10

20

35

La invención se refiere a mezclas de poliéster de conformidad con la reivindicación 1, dando el 100 % la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) hasta D); a su empleo así como a fibras, a láminas y a cuerpos moldeados, que pueden ser obtenidos a partir de estas mezclas de poliéster.

En el estado de la técnica se conocen ya planteamientos para llevar a cabo la mejora de las propiedades mecánicas y, respectivamente, para mejorar el comportamiento a la fluencia de los poliésteres tal como el PBT.

En la publicación WO 2004/078844 se describen mezclas de poliéster, que están constituidas por PBT (componente A) y por un poliéster alifático - aromático (componente C), para llevar a cabo la mejora de la rigidez a la flexión, especialmente de cerdas. En la publicación WO 2004/078844 no son empleados mejoradores de la fluencia.

Se conocen por la publicación WO 2005/075565 mezclas de poliéster con una fluencia mejorada. Como mejoradores de la fluencia son empleados policarbonatos altamente ramificados e hiperramificados (componente B1). Sin embargo, las mezclas de poliéster de fluidez mejorada no son siempre completamente satisfactorias en lo que se refiere a sus propiedades mecánicas tales como, por ejemplo, la dilatación por tracción o la dilatación a la rotura.

Por último, han sido descritas en la publicación WO 2006/018127 mezclas de poliéster, que contienen tanto mejoradores de la fluencia así como, también, cauchos a título de agentes modificadores de la resiliencia (componente D1). En estas mezclas pueden ser mejoradas las propiedades mecánicas pero, desde luego, se empeora el comportamiento a la fluencia como consecuencia del aporte de los cauchos.

Por lo tanto, existía la tarea de encontrar un poliéster con una elevada aptitud a la fluencia con propiedades reológicas claramente mejoradas que, al mismo tiempo, dispusiese de excelentes propiedades mecánicas.

De manera sorprendente, la tarea se resolvió por medio de las mezclas de poliéster de conformidad con la invención, que emplean una combinación constituida por mejoradores de la fluencia (componente B) y por poliésteres alifáticos – aromáticos (componente C).

En una forma preferente de realización pueden ser aportados agentes modificadores de la resiliencia (componente D1). De manera interesante, en presencia de los poliésteres alifáticos – aromáticos, el aporte de los agentes modificadores de la resiliencia no empeora de manera significativa el comportamiento a la fluencia de las mezclas de poliéster.

En otra forma preferente de realización son preparadas mezclas de poliéster reforzadas con fibras.

Las mezclas de poliéster, de conformidad con la invención, están descritas a continuación con mayor detalle.

Las masas de moldeo de conformidad con la invención contienen, a título de componente (A), desde un 30 hasta un 98, de manera preferente contienen desde un 50 hasta un 98 y, de manera especial, contienen desde un 90 hasta un 97 % en peso de, al menos, un poliéster termoplástico, que sea diferente de los componentes B2) y C).

En general, son empleados poliésteres A) a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos y de un compuesto dihidroxi alifático o aromático. Son preferentes los poli-tereftalatos de alquileno con 2 hasta 10 átomos de carbono, siendo especialmente preferente el poli- tereftalato de butileno (PBT).

Los poli-tereftalatos de alquileno de este tipo son en sí conocidos y están descritos en la literatura.

Puede encontrarse una descripción muy detallada del componente A en lo que se refiere, entre otras cosas,

- a la substitución parcial del ácido tereftálico por otros ácidos dicarboxílicos.
- a la substitución de los componentes diol alifáticos por dioles aromáticos (fenoles),
- 40 a los copolímeros bloque de poliéster, los copolicarbonatos, los policarbonatos,
 - a la obtención de los poliésteres, tal como el PBT entre otros, a partir de materiales de reciclo,

en las publicaciones WO 2005/075565 y WO 2006/018127, a las que se hace aquí referencia expresa.

Las masas de moldeo de conformidad con la invención contiene, a título de componente B), desde un 0,01 hasta un 15, de manera preferente contienen desde un 0,3 hasta un 15 y, de manera especial, contienen desde un 0,5 hasta un 10 % en peso de B1) de, al menos, un policarbonato altamente ramificado o hiperramificado, con un índice de OH situado en el intervalo comprendido entre 1 y 600, de manera preferente situado en el intervalo comprendido entre 10 y 550 y, de manera especial, situado en el intervalo comprendido entre 50 y 550 mg de KOH/g de policarbonato (de conformidad con la norma DIN 53240, parte 2) o de, al menos, un poliéster hiperramificado, a título de componente B2) o de sus mezclas tal como se explica más adelante.

En el ámbito de esta invención, se entenderá por policarbonatos hiperramificados B1), aquellas macromoléculas no reticuladas, con grupos hidroxilo y con grupos carbonato, que no sean unitarias ni desde el punto de vista estructural ni desde el punto de vista molecular. Estas macromoléculas pueden estar constituidas, por un lado, a partir de una molécula central análoga a los dendrímeros pero, sin embargo, con longitudes no unitarias de las cadenas de los ejes. Por otro lado, estas macromoléculas pueden estar constituidas también de forma lineal, con grupos laterales funcionales o bien pueden presentar partes lineales y partes ramificadas la molécula, como combinación de ambos extremos. Con respecto a la definición de los polímeros dendrímeros e hiperramificados véase también la publicación de los autores P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey et al., Chem, Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

De manera preferente, el componente B1) presenta un promedio en número del peso molecular Mn situado en el intervalo comprendido entre 100 y 15.000, de manera preferente situado en el intervalo comprendido entre 200 y 12.000 y, de manera especial, situado en el intervalo comprendido entre 500 y 10.000 g/mol (Cromatografía de Permeación de Gel GPC, patrón Poli Metacrilato de metilo PMMA).

La temperatura de transición vítrea Tg está situada, de manera especial, en el intervalo comprendido entre -80°C y +140, de manera preferente está situada en el intervalo comprendido entre -60 y 120°C (de conformidad con la norma DSC, DIN 53765).

De manera especial, la viscosidad (mPas) a 23°C (de conformidad con la norma DIN 53019) está situada en el intervalo comprendido entre 50 y 200.000, de manera especial está situada en el intervalo comprendido entre 100 y 150.000 y, de una forma muy especialmente preferente está situada en el intervalo comprendido entre 200 y 100.000.

Una descripción muy detallada del componente B1 en lo que se refiere, entre otras cosas,

- a la definición de "hiperramificado" y de "dendrímero",
- 30 al procedimiento de obtención correspondiente a los productos de condensación (K) y a los productos de policondensación (P),
 - a la elección de los componentes diol adecuados,
 - al policarbonato altamente funcional,

10

15

20

45

puede encontrarse en las publicaciones WO 2005/075565, y WO 2006/018127, a las que se hace aquí referencia expresa.

Las masas de moldeo de conformidad con la invención pueden contener, a título de componente B2), al menos, un poliéster hiperramificado del tipo AxBy, en el que

- x toma un valor de 1,1 como mínimo, de manera preferente toma un valor de 1,3 como mínimo, de manera especial toma un valor de 2 como mínimo
- 40 y toma un valor de 2,1 como mínimo, de manera preferente toma un valor de 2,5 como mínimo, de manera especial toma un valor de 3 como mínimo.

Evidentemente también pueden ser empleadas mezclas a título de unidades A y, respectivamente, B.

Se entiende por un poliéster del tipo AxBy un condensado, que está constituido a partir de una molécula A con una funcionalidad x y a partir de una molécula B con una funcionalidad y. A título de ejemplo puede ser citado un poliéster constituido por el ácido adípico, a título de molécula A (x = 2), y por la glicerina, a título de molécula B (y = 3).

En el ámbito de esta invención se entenderá por poliésteres hiperramificados B2) aquellas macromoléculas no

reticuladas con grupos hidroxilo y con grupos carboxilo, que no sean unitarias ni desde el punto de vista estructural ni desde el punto de vista molecular. Estas macromoléculas pueden estar constituidas, por un lado, a partir de una molécula central, análoga a la de los dendrímeros pero, sin embargo, con longitudes no unitarias de las cadenas de los ejes. Por otro lado, estas macromoléculas pueden estar constituidas, también de forma lineal, con grupos laterales funcionales o bien pueden presentar partes lineales y partes ramificadas de la molécula, como combinación de ambos extremos. Con respecto a la definición de los polímeros dendrímeros e hiperramificados véanse también las publicaciones de los autores P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey et al., Chem, Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

De manera preferente, el componente B2) presenta un Mn situado en el intervalo comprendido entre 300 y 30.000, de manera especial situado en el intervalo comprendido entre 400 y 25.000 y, de una manera muy especialmente preferente, situado en el intervalo comprendido entre 500 y 20.000 g/mol, determinado por medio de la GPC, patrón de PMMA, eluyente dimetilacetamina.

De manera preferente, el componente B2) presenta un índice de OH situado en el intervalo comprendido entre 0 y 600, de manera preferente situado en el intervalo comprendido entre 1 y 500, de manera especial situado en el intervalo comprendido entre 20 y 500 mg de KOH/g de poliéster, de conformidad con la norma DIN 53249 así como, de manera preferente, presenta un índice de COOH situado en el intervalo comprendido entre 0 y 600, de manera preferente situado en el intervalo comprendido entre 1 y 500 y, de manera especial, situado en un intervalo comprendido entre 2 y 500 mg de KOH/g de poliéster.

La Tg se encuentra situada, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre -50°C y 140°C y, de manera especial, se encuentra situada en el intervalo comprendido entre -50 y 100°C (por medio de Análisis Calorimétrico Diferencial DSC, de conformidad con la norma DIN 53765).

Son especialmente preferentes aquellos componentes B2), en los cuales, al menos, un índice de OH y, respectivamente, un índice de COOH sea mayor que 0, de manera preferente sea mayor que 0,1 y, de manera especial, sea mayor que 0,5.

- El componente B2), de conformidad con la invención, puede ser obtenido por medio de los procedimiento que han sido descritos en la publicación WO 2006/018127, haciéndose reaccionar
 - uno o varios ácidos dicarboxílicos o uno o varios derivados de los mismos, con uno o varios alcoholes, como mínimo trifuncionales

0

15

40

45

30 (b) uno o varios ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos superiores o uno o varios derivados de los mismos, con uno o con varios dioles.

Una descripción muy detallada del componente B2, con relación, entre otras cosas

- a la definición de "hiperramificado" y "dendrímero",
- a los procedimientos preferentes de obtención (véanse las variantes a y b citadas más arriba),
- 35 a los componentes ácidos adecuados,
 - a los componentes alcohólicos adecuados,

puede encontrarse en la publicación WO 2006/018127, a la que se hace aquí referencia expresa.

Los poliésteres, de conformidad con la invención, tiene un peso molecular M_W situado en el intervalo comprendido entre 500 y 50.000 g/mol, de manera preferente situado en el intervalo comprendido entre 1.000 y 20.000, de manera especialmente preferente situado en el intervalo comprendido entre 1.000 y 19.000. La polidispersidad está comprendida entre 1,2 y 5,0, de manera preferente está comprendida entre 1,4 y 40, de manera especialmente preferente está comprendida entre 1,5 y 30 y de una forma muy especialmente preferente está comprendida entre 1,5 y 10. Esos poliésteres son usualmente perfectamente solubles, es decir que pueden prepararse soluciones claras con hasta un 50 % en peso inclusive, en algunos casos incluso con hasta un 80 % en peso inclusive, de los poliésteres de conformidad con la invención en tetrahidrofurano (THF), en acetato de n-butilo, en etanol y en un gran número de otros disolventes sin que puedan detectarse a simple vista partículas de gel.

Los poliésteres hiperramificados, altamente funcionales, de conformidad con I invención, están terminados con

carboxi, están terminados con grupos carboxi y con grupos hidroxilo y, de manera preferente, están terminados con grupos hidroxilo.

Las relaciones entre los componentes B1) y B2) se encuentran situadas de manera preferente en el intervalo comprendido entre 1 : 20 y 20 : 1, de manera especial están situadas en el intervalo comprendido entre 1 : 15 y 15 : 1 y, de una manera muy preferente, están situadas en el intervalo comprendido entre 1 : 5 y 5 : 1, cuando sean empleados en mezcla.

Como componente C) quiere indicarse un copolímero constituido por

5

10

25

30

- ca₁) desde un 40 hasta un 60 % en peso, referido al peso total de los componentes a1) y a2) de, al menos, un ácido succínico, adípico o sebácico o de sus derivados formadores de ésteres o de las mezclas de los mismos.
 - ca₂) desde un 40 hasta un 60 % en peso, referido al peso total de los componentes a1) y a2) de ácido tereftálico o de sus derivados formadores de éster o de las mezclas de los mismos,
 - cb) un 100 % en moles, referido a los componentes a1) y a2), de 1,4-butanodiol o de 1,3-propanodiol o de las mezclas de los mismos, a título de componente diol,
- 15 cd₁) desde 0 hasta un 1 % en peso de un compuesto con, al menos, tres grupos capaces de formar ésteres, a título de agente de ramificación;
 - cd₂) desde 0 hasta un 2 % en peso de un diisocionato como agente prolongador de las cadenas.

Por regla general, los poliésteres C parcialmente aromáticos, que han sido citados, son biodegradables.

En el sentido de la presente invención, la característica "biodegradable" para un producto o para una mezcla de productos se cumple cuando este producto o cuando la mezcla de productos presente un grado porcentual de degradación biológica del 60 % como mínimo en, al menos, uno de los tres procedimientos que están definidos por la norma DIN V 54900-2 (norma provisional, estado septiembre 1998).

Los poliésteres parcialmente aromáticos, preferentes, se caracterizan por un peso molecular (M_n) situado en el intervalo comprendido entre 1.000 y 100.000, de manera especial situado en el intervalo comprendido entre 9.000 y 75.000 g/mol, de manera preferente situado en el intervalo comprendido entre 10.000 y 50.000 g/mol y por un punto de fusión situado en el intervalo comprendido entre 60 y 170, de manera preferente situado en el intervalo comprendido entre 80 y 150°C.

Los poliésteres parcialmente aromáticos, que han sido citados, pueden presentar grupos extremos de tipo hidroxi y/o de tipo carboxilo en cualquier relación arbitraria. Los poliésteres parcialmente aromáticos, que han sido citados, también pueden ser modificados en los grupos extremos. De este modo, por ejemplo, los grupos extremos OH pueden ser modificados de forma ácida por medio de la reacción con el ácido ftálico, con el anhídrido del ácido ftálico, con el ácido trimelítico, con el anhídrido del ácido piromelítico.

Las masas de moldeo termoplásticas, de conformidad con la invención, contienen, a título de componente (D1), desde un 1 hasta un 20, de manera preferente contienen desde un 1 hasta un 15 % en peso de una polímero modificador de la resiliencia (que frecuentemente se denominan también polímeros cauchoelásticos o elastómeros).

Los polímeros cauchoelásticos, preferentes, son los polímeros, que están descritos en la publicación WO 2006/018127, a base de olefinas, que están constituidos por los siguientes componentes:

- d_1) desde un 40 hasta un 100 % en peso, de manear preferente desde un 55 hasta un 79,5 % en peso de, al menos, una α-olefina con 2 hasta 8 átomos de carbono,
 - d₂) desde 0 hasta un 90 % en peso de un dieno,
 - d₃) desde 0 hasta un 45 % en peso, de manera preferente desde un 20 hasta un 40 % en peso de un éster de alquilo con 1 hasta 12 átomos de carbono del ácido acrílico o del ácido metacrílico, o de mezclas de tales ésteres,
- desde 0 hasta un 40 % en peso, de manera preferente desde un 0,5 hasta un 20 % en peso de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico etilénicamente insaturado o de un derivado funcional de un ácido de ese

tipo,

- d₅) desde 0 hasta un 40 % en peso de un monómero, que contenga grupos epoxi,
- d₆) desde 0 hasta un 5 % en peso de otros monómeros que puedan ser polimerizados por medio de radicales,
- con la condición de que el componente (D1) no sea un homopolímero olefínico puesto que, de este modo, no se alcanzan, por ejemplo con el polietileno, los efectos ventajosas en la misma magnitud.

Como primer grupo preferente deben ser citados los cauchos denominados de etileno – propileno – (EPM) y, respectivamente, los cauchos de etileno – propileno – dieno – (EPDM), que presentan, de manera preferente, una relación entre las unidades de etileno y las unidades de propileno situada en el intervalo comprendido entre 40 : 60 y 90 : 10.

- 10 d₁) desde un 55 hasta un 79,5 % en peso de, al menos, una α-olefina con 2 hasta 8 átomos de carbono,
 - d₃) desde un 20 hasta un 40 % en peso de un éster de alquilo con 1 hasta 12 átomos de carbono del ácido acrílico o del ácido metacrílico, o de mezclas de tales ésteres,
 - d₄) desde un 0,5 hasta un 20 % en peso de una ácido monocarboxílico o dicarboxílico etilénicamente insaturado o de un derivado funcional de un ácido de ese tipo,
- 15 d₅) desde 0 hasta un 20 % en peso de un monómero que contenga grupos epoxi.

En la publicación WO 2006/018127, a la que se hace aquí referencia expresa, están descritos en detalle estos cauchos.

Los componentes D1), especialmente preferentes, son, por ejemplo, los cauchos MBS, que están constituidos por:

desde un 65 hasta un 99 % en peso de un núcleo formado por

20 d₂) desde un 90 hasta un 100 % en peso de un dieno, desde 0 hasta un 10 % en peso de otros monómero reticulables

así como desde un 1 hasta un 35 % en peso de una corteza que está formada por

- d₇) desde un 1 hasta un 30 % en peso de estireno o de estirenos insaturados o de sus mezclas y
- desde un 70 hasta un 100 % en peso de, al menos, un nitrilo insaturado.
- 25 En la publicación WO 2006/018127, a la que se hace aquí referencia expresa, están descritos en detalle estos cauchos.

Otro grupo de los polímeros olefínicos, preferentes, son los copolímeros de las α-olefinas con 2 hasta 8 átomos de carbono, de manera especial del etileno, con ésteres de alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico.

30 Estos polímeros olefínicos, así como también los componentes individuales d3 hasta d8 se describen individualmente con mayor detalle en la publicación WO 2006/018127, a la que se hace aquí referencia expresa.

Son especialmente preferentes los polímeros olefínicos que están formados por:

desde un 50 hasta un 98,9, de manera especial desde un 55 hasta un 65 % en peso de etileno,

desde un 0,1 hasta un 20, de manera especial desde un 0,15 hasta un 10 % en peso de acrilato de glicidilo y/o de metacrilato de glicidilo, de ácido acrílico y/o de anhídrido del ácido maleico,

desde un 1 hasta un 45, de manera especial desde un 25 hasta un 40 % en peso de acrilato de n-butilo y/o de acrilato de 2-etilhexilo, así como

desde 0 hasta un 10, de manera especial desde un 0,1 hasta un 3 % en peso de anhídrido del ácido maleico o de ácido fumárico, o de sus mezclas,

que, de igual modo, han sido descritos en la publicación WO 2006/018127.

Por otra parte, son preferentes los cauchos de acrilato D1) que están constituidos por:

- a) desde un 70 hasta un 90 % en peso y, de manera preferente, desde un 75 hasta un 85 % en peso de núcleos elastómeros reticulados, que están formados por:
- 5 1) desde un 20 hasta un 90 % en peso de un núcleo, que está constituido por un copolímero (I) de un acrilato de n-alquilo, cuyo grupo alquilo presenta desde 5 hasta 12 átomos de carbono y, de manera preferente, presenta desde 5 hasta 8 átomos de carbono, o de una mezcla de acrilatos de alquilo, encontrándose el número de los átomos de carbono de los grupos alquilo, de cadena lineal o de cadena ramificada, en el intervalo comprendido entre 2 y 12 y, de manera preferente, en el 10 intervalo comprendido entre 4 y 8; de un gente de reticulación polifuncional, presentado esta molécula grupos insaturados y, entre los cuales se encuentra, al menos, un grupo del tipo vinilo CH₂=C<, y en caso dado de un agente de injerto polifuncional, presentando esta molécula grupos insaturados y entre los cuales se encuentra, al menos, un grupo del tipo alilo CH2=CH-CH2-, conteniendo el núcleo una cantidad molar del agente de reticulación y, en caso dado, del agente 15 de injerto, comprendida entre un 0,05 y un 5 % y, de manera preferente, en una cantidad comprendida entre un 0,5 y un 1,5 % en peso,
 - desde un 80 hasta un 10 % en peso de una corteza, que está constituida por un copolímero (II) de un acrilato de n-alquilo, cuyo grupo alquilo presenta desde 4 hasta 12 átomos de carbono y, de manera preferente, presenta desde 4 hasta 8 átomos de carbono, o de una mezcla de acrilatos de alquilo según la definición dada en 1) y de un agente de injerto polifuncional, presentando esta molécula grupos insaturados y, entre los cuales se encuentra, al menos, un grupo del tipo alilo CH₂=CH-CH₂-, conteniendo la corteza al agente de injerto en una cantidad molar situada en el intervalo comprendido entre un 0,05 y un 2,5 % y, de manera preferente, en una cantidad situada en el intervalo comprendido entre un 0,05 y un 1,5 % en peso, y
- b) desde un 30 hasta un 10 % en peso y, de manera preferente desde un 25 hasta un 15 % en peso de una corteza injertada sobre el núcleo, que está constituida por un polímero de metacrilato de alquilo, cuyo grupo alquilo presenta desde 1 hasta 4 átomos de carbono, o que está constituida por un copolímero estadístico de un metacrilato de alquilo, cuyo grupo alquilo presenta desde 1 hasta 4 átomos de carbono, y de un acrilato de alquilo, cuyo grupo alquilo presenta desde 1 hasta 8 átomos de carbono, estando contenido el acrilato de alquilo en una cantidad molar situada en el intervalo comprendido entre un 5 y un 40 % y, de manera preferente, en una cantidad situada en el intervalo comprendido entre un 10 y un 20 %.

Una descripción detallada de los cauchos de acrilato D1 está dada en la publicación WO 2006/018127, a la que se hace aquí referencia expresa.

Por otra parte, puede ser empleado a título de componente D1 un elastómero de poliéster termoplástico a base de TPEE (Thermoplastic Polyester-Elastomere). Estos productos se encuentran en el comercio, entre otras, bajo las marcas Pibiflex® por ejemplo E4090 de la firma P-Group, Italia, Hytrel® (DuPont), Arnitel® (Azko así como Pelprene®) (Toyobo Co. Ltd). Estos productos presentan una parte cristalina de PBT y una parte de polietilenglicol como segmento blando y se han descrito en detalle en la publicación WO 2007/009930, a la que se hace aquí referencia expresa.

40 Los TPEE presentan componentes de cadena corta de la fórmula:

-O-D-O-CO-R-CO (I)

y componentes de cadena larga con la fórmula:

-O-G-OCO-R-CO- (IIa)

-O-D-O-CO-R-CO (IIb)

45 en las que

20

- D se deriva de un alquilenglicol tal como, por ejemplo, del 1,4-butanodiol y presenta un peso molecular de 250 aproximadamente;
- R se deriva de un ácido carboxílico tal como, por ejemplo, del ácido tereftálico y presenta un peso molecular

por debajo de 300;

- G se deriva de un diol de cadena larga con un peso molecular situado en el intervalo comprendido entre aproximadamente 250 y 6.000, y
- O se significa oxígeno.

40

50

A título de otros agentes modificadores de la resiliencia preferentes D1 pueden ser empleados los elastómeros termoplásticos del tipo TPU como los que pueden ser adquiridos, por ejemplo, bajo las marcas Elastollan® de la firma Elastogran. Los elastómeros presentan, por regla general, un segmento blando, que está formado por un diisocionato y por un diol de cadena larga, pudiendo contener este último, a su vez, grupos éter o grupos éster, y un segmento duro, que está formado por diisocionatos y por dioles de cadena corta. De conformidad con la composición del diol de cadena larga se habla de poliéster-polioles o de poliéter-polioles.

La proporción cuantitativa preferente del agente modificador de la resiliencia D1, que es aportada al polímero termoplástico, se encuentra situada en el intervalo comprendido entre un 1 y un 20 % en peso y, de manera preferente se encuentra situada en el intervalo comprendido entre un 1 y un 15 % en peso sobre un 100 % en peso del polímero termoplástico empleado.

- A título de materiales de carga en forma de fibras o en forma de partículas D2), pueden ser empleadas las fibras de carbono, las fibras de vidrio, las bolas de cristal, el ácido silícico amorfo, el asbesto, el silicato de calcio, el metasilicato de calcio, el carbonato de magnesio, el caolín, la creta, el cuarzo pulverizado, la mica, el sulfato de bario y feldespato, que son empleados en cantidades de hasta un 50 % en peso inclusive, de manera especial en cantidades de hasta un 30 % inclusive.
- Como materiales de carga en forma de fibras, preferentes, pueden citarse las fibras de carbono, las fibras de aramida y las fibras de titanato de potasio, siendo especialmente preferentes las fibras de vidrio en forma de vidrio de grado eléctrico. Estas fibras pueden ser empleadas en las formas usuales en el comercio constituidas por mechas (Rovings) o por fibras de vidrio cortadas. Las fibras de vidrio presentan, por regla general, un espesor de 10 μm aproximadamente.
- Los materiales de carga en forma de fibras pueden ser sometidos a un tratamiento previo superficial con un compuesto de silano, con objeto de mejorar la compatibilidad con los termoplásticos. Una descripción más detallada de la modificación con silano se encuentra en la publicación WO 2006/018127, a la que se hace aquí referencia expresa.
- Por otra parte, las masas de moldeo, de conformidad con la invención, pueden contener los agentes auxiliares para la elaboración usuales tales como los agentes estabilizantes, los agentes retardadores de la oxidación, los agentes contra la descomposición térmica y contra la descomposición debida a la luz ultravioleta, los agentes lubrificantes y para el desmoldeo, los agentes cromógenos tales como los colorantes y los pigmentos, los agentes para la formación de gérmenes, los plastificantes, los agentes de nucleación y los favorecedores de la compatibilidad.
- A título de ejemplos de los agentes retardadores de la oxidación y de los agentes estabilizantes frente al calor pueden ser citados los fenoles estéricamente impedidos y/o los fosfitos, las hidroquinonas, las aminas aromáticas secundarias tal como la difenilamina, diversos representantes substituidos de estos grupos y sus mezclas, en concentraciones de hasta un 1 % en peso inclusive, referido al peso de las masa de moldeo termoplásticas.
 - Como agentes estabilizantes frente a los UV, que son empleados, en general, en cantidades de hasta un 2 % en peso inclusive, con relación a las masas de moldeo, pueden ser citadas las resorcinas, los salicilatos, los benzotriazoles y las benzofenonas, con diversas substituciones.

Como agentes cromógenos pueden ser aportados pigmentos inorgánicos tales como el dióxido de titanio, el azul ultramarino, el óxido de hierro y el hollín, así como también pigmentos orgánicos tales como las ftalocianinas, las quinacridonas, los perilenos así como colorantes tales como la nigrosina y las antraquinonas.

A título de agentes para la formación de gérmenes pueden ser empleados el fenilfosfinato de sodio, el óxido de aluminio, el dióxido de silicio así como, de manera preferente, el talco.

Otros agentes lubrificantes y para el desmoldeo son empleados, de manera usual, en cantidades de hasta un 1 % en peso inclusive. Estos son, de manera preferente, los ácidos grasos de cadena larga (por ejemplo el ácido esteárico o el ácido behénico), sus sales (por ejemplo el estearato de Ca o el estearato de Zn) o la cera de Montana (mezclas constituidas por ácidos carboxílicos de cadena lineal, saturados, con longitudes de cadena situadas en el intervalo comprendido entre 28 y 32 átomos de carbono), así como el montanato de Ca o el montanato de Na, y también las ceras de polietileno y, respectivamente, de polipropileno, de bajo peso molecular.

Como ejemplos de los agentes plastificantes pueden ser citados el éster de dioctilo del ácido ftálico, el éster de dibencilo del ácido ftálico, el éster de butilbencilo del ácido ftálico, los aceites hidrocarbonados, la N-(n-butil) bencenosulfónamida.

Las masas de moldeo, de conformidad con la invención, pueden contener, además, desde 0 hasta un 2 % en peso de polimerizados del etileno fluorados. En ese caso, se trata de polimerizados del etileno con un contenido en flúor situado en el intervalo comprendido entre un 55 y un 76 % en peso, de manera preferente situado en el intervalo comprendido entre un 70 y 76 % en peso.

5

10

15

30

40

45

Ejemplos a este respecto son el politetrafluoroetileno (PTFE), los copolímeros de tetrafluoretilenohexafluorpropileno o los copolímeros de tetrafluoroetileno con proporciones menores (por regla general hasta un 50 % en peso inclusive) de monómeros copolimerizables, etílicamente insaturados. Estos copolímeros están descritos, por ejemplo, en la publicación del autor Schildknecht en "Vinyl and Related Polymers", Editorial Wiley, 1952, páginas 484 hasta 494 y en la publicación del autor Wall en "Fluorpolymers" (Wiley Interscience, 1972).

Estos polimerizados del etileno, que contienen flúor, se presentan distribuidos de manera homogénea en las masa de moldeo y presentan, de manera preferente, un tamaño de partícula d_{50} (valor promedio en número) situado en el intervalo comprendido entre 0,05 y 10 μ m, de manera especial situado en el intervalo comprendido entre 0,1 y 5 μ m. Estos pequeños tamaños de partícula pueden ser conseguidos, de una manera especialmente preferente, por medio del empleo de dispersiones acuosas de polimerizados del etileno, que contienen flúor, y por medio de su incorporación en una fusión de poliéster.

Las masas de moldeo termoplásticas, de conformidad con la invención, pueden ser preparadas según procedimientos en sí conocidos, llevándose a cabo la mezcla de los componentes de partida en dispositivos mezcladores usuales, tales como las extrusoras con usillo, los molinos de tipo Brabender o los molinos de tipo Banbury y, a continuación, son extruidos. Después de la extrusión, el cuerpo extruido puede ser enfriado y desmenuzado. De igual modo, también puede llevarse a cabo una mezcla previa de los componentes individuales y aportar, a continuación, los productos de partida restantes, de manera individual y/o igualmente en forma de mezcla.

Las temperaturas para la formación de la mezcla se encuentran situadas, por regla general, en el intervalo comprendido entre 230 y 290°C.

De conformidad con otra forma preferente de trabajo, los componentes A, C así como, en caso dado, D1 pueden ser introducidos en la extrusora en forma de una mezcla previa, el componente B puede ser alimentado en caliente (hot feed) preferentemente gota a gota y el componente D2 puede ser introducido a la extrusora, de igual modo, más tarde en forma de alimentación caliente. En caso dado, el cuerpo extruido puede ser confeccionado y granulado al final.

Las masas de moldeo termoplásticas, de conformidad con la invención, se caracterizan por una buena aptitud a la fluencia, al mismo tiempo que se caracterizan por buenas propiedades mecánicas.

De manera especial, la elaboración de los componentes individuales no plantea problemas y es posible con cortos tiempos del ciclo (sin la formación de grumos o de costras) de tal manera, que entran en consideración como aplicación los elementos componentes de pared delgada.

Puede imaginarse que los poliésteres con una fluencia mejorada pueden ser empleados prácticamente en todas las aplicaciones de colada por inyección. La mejora de la fluencia posibilita una temperatura de fusión más baja y, por lo tanto, puede conducir a una clara disminución del tiempo total del ciclo para el proceso de la colada por inyección (¡disminución de los costes de fabricación de una pieza colada por inyección!). Por otra parte, se requieren menores presiones de inyección durante la elaboración de tal manera, que se requiere una menor fuerza total de cierre en el útil para la colada por inyección (menores costes de inversión para las máquinas de colada por inyección).

Además de las mejoras del proceso de colada por inyección, la disminución de la viscosidad de la fusión puede conducir a ventajas evidentes a la hora de llevar a cabo la configuración propiamente dicha del elemento componente. De este modo pueden ser fabricadas por medio de una colada por inyección aplicaciones de pared delgada, que no podían ser realizadas hasta ahora, por ejemplo, con tipos de poliéster cargados. De manera análoga, puede imaginarse una reducción de los espesores de pared en las aplicaciones actuales por medio del empleo de los tipos de poliéster reforzados, pero con una fluidez más fácil y, por lo tanto, puede imaginarse una reducción del peso de las piezas.

Estos poliésteres son adecuados para llevar acabo la obtención de fibras, de láminas y de cuerpos moldeados de cualquier tipo, de manera especial son adecuados para aplicaciones en forma de enchufes, de conmutadores, de piezas para carcasa, de tapas para carcasa, de fondos para faros (casquillos), alcachofas para la ducha, de griferías, de planchas para la ropa, de conmutadores giratorios, de botones para fogones, de tapas para la freidoras, de empuñaduras para puertas, de carcasas para espejos (retrovisores), de limpiaparabrisas (traseros), de vainas

para fibras ópticas.

5

10

25

30

En el sector de la electricidad / de la electrónica, pueden ser fabricados con los poliésteres, que presentan un fluencia mejorada, de conformidad con la invención, enchufes, piezas para enchufes, conexiones para enchufes, componentes para haces de cables, soportes para circuitos, componentes para los soportes de circuitos, soportes para circuitos colados por inyección tridimensionales, elementos de conexión eléctrica, componentes mecatrónicos o elementos componentes optoelectrónicos.

En el compartimento interno para los vehículos automóviles es posible un empleo para los cuadros de mandos, para los conmutadores colocados en la columna de dirección, para las piezas para los asientos, para los reposacabezas, para las consolas centrales, para los componentes de los engranajes y para los módulos de las puertas, en el recinto externo de los vehículos automóviles para las empuñaduras de las puertas, para los componentes de los faros frontales, para los componentes de los espejos externos, para los componentes de los limpiaparabrisas, para las carcasas protectoras de los limpiaparabrisas, para las rejillas ornamentales, para las barras de portaequipajes, para los bastidores de los techos deslizantes así como para las piezas externas de las carrocerías.

Para el sector de la cocina y del hogar, es posible el empleo de los poliésteres, que presentan una fluencia mejorada, de conformidad con la invención, para llevar a cabo la fabricación de componentes para los utensilios de cocina tales como, por ejemplo, las freidoras, las planchas para la ropa, los botones, así como para aplicaciones en el sector de la jardinería y del ocio, por ejemplo componentes para los sistemas de riego o para aparatos de jardinería.

En el sector de la ingeniería para medicina puede llevarse a cabo la realización de carcasas para inhaladores y sus componentes por medio de los poliésteres, que presentan una fluencia mejorada.

Etapas generales de trabajo para llevar a cabo la obtención de los poliésteres de conformidad con la invención:

Las mixturas, que están descritas en los ejemplos, se prepararon respectivamente en una extrusora con dos usillos ZSK 30 con una temperatura de transformación de 260°C. En ese caso se llevó a cabo la formación de una mezcla previa del PBT con los aditivos C y, en caso dado, D1, en forma de premezcla y se alimentaron en la entrada de la extrusora. Las fibras de vidrio (D2) fueron aportadas en el centro de la extrusora en forma de alimentación caliente (hot feed). El agente mejorador de la fluencia (B) se añadió gota a gota a la fusión del polímero en forma de alimentación caliente (hot feed) por medio de una bomba. De manera opcional, el aditivo B puede ser aportado también gota a gota en la entrada o puede ser aplicado superficialmente sobre la premezcla por medio de un tambor rotativo. Para llevar a cabo el ensayo de las propiedades mecánicas se fabricaron probetas en forma de halterio de conformidad con la norma ISO 527-2 y el ensayo de tracción se llevó a cabo de conformidad con la norma ISO 527-2 (con excepción del ejemplo 3, véase la descripción). Por otra parte, se determinó la resiliencia de conformidad con la norma ISO 179-2, el índice de viscosidad (VZ: ISO 1628 en fenol/o-diclorodenzeno 1 : 1, 25°C) y la aptitud a la fluencia se ensayó por medio del índice de fusión en volumen MVR (ISO 1133).

Productos de partida

- 35 Componente A) (poliéster aromático):
 - A1) Ultradur® B4500 de la firma BASF Aktiengesellschaft (PBT VZ 130)
 - A2) Ultradur® B4520 de la firma BASF Aktiengesellschaft (PBT VZ 130+ 0,65 % en peso de tetraestearato de penntaeritrita como agente lubricante)

Componente B) (agente mejorador de la fluencia):

40 - Policarbonato preparado a partir de carbonato de dietilo y de un poliol (trimetilolpropano x 1,2 óxido de etileno) véase el ejemplo B/6 en la publicación WO 2005/075565)

Componente C) (poliéster parcialmente aromático):

Ecoflex® FBX 7011 de la firma BASF Aktiengesellschaft

Componente D1) (agente modificador de la resiliencia):

- 45 D1.1): Pipiflex® E4090 de la firma P-Group, Italia (TPEE)
 - D1.2) Paraloid® BXL 3670 de la firma Rohm&Haas (caucho MBS)

Componente D2 (fibras de vidrio):

- Fibras de vidrio PPG 3786 de la firma PPG con un espesor de 10 μm

Tabla 1

Obtención de PBT con fluencia mejorada, no refedel componente C	orzado, con buenas pr	opiedades mecánicas	por medio del aporte
Productos de partida	V1	2	V3
A1	98,95	93,95	94,35
Tetraestearato de pentaeritrita	0,65	0,65	0,65
В	0,40	0,40	
С		5,00	5,00
VZ[ml/g]	111,3	110,7	126,0
MVR 250℃ 2,16 kg [cm ³ /10 min]	40,0	45,9	28,5
HDT/B / Desviación estándar [℃]		119,8/127,3	105 ,7
Módulo E [MPa]	2567	2152	2250
Tensión a la tracción σ_M[MPa]	56,86	51,37	51,95
Tensión a la rotura σ_B [Mpa]	22,53	32,68	35,05
Dilatación por tracción ε_M [%]	3,6	9,82	9,58
Dilatación a la rotura ε_tB[%]	69,22	228,68	251,09
Charpy con entalla [kJ/m²]	4,6	5,4	5,8
Charpy sin entalla 23℃ [kJ/m ²]	232,8	250/278	294
Charpy sin entalla-30℃ [kJ/m ²]	165,0	156,0	220,3

Tabla 2

Obtención de PBT con fluencia componente C y del agente mo				s propie	dades mecár	nicas por	medio del ap	oorte del
Productos de partida	V4	V5	V6	7	8	V9	10	11
A1	99,35	98,85	93,85	93,85	92,85	93,85	93,85	92,85
Tetraestearato de pentaeritrita	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
В		0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
С				3,00	3,00		3,00	3,00
D1.1			5,00	2,00	3,00			
D1.2						5,00	2,00	3,00
VZ Granulado [ml/g]	121,5	109,7	111,5	110,5	115,2	102,8	105,9	106,7
MVR 250°C 2,16 kg [cm 3 /10 min]	29,1	54,0	47,0	51,7	50,2	45,0	52,2	49,1
HDT/B/Desviación estándar. [℃]	125,1/3,9	120,8/11,0	127,7	119,2	131,7/2,6	131,1	114,8/4,1	118
Módulo E[MPa]	2661	2663	2385	2226	2139	2314	2184	2156
Tensión a la tracción σ_M[MPa]	57,63	58,4	53,47	52,57	52,39	47,90	49,38	50,44
Tensión a la rotura σ_B [MPa]	22,46	47,56	42,72	18,56	16,67	18,72	17,36	19,13
Dilatación por tracción ε_Μ[%]	8,06	7,5	6,85	10,21	9,74	3,34	4,40	3,93

Obtención de PBT con fluencia componente C y del agente mo				s propied	dades mecáni	cas por	medio del apo	orte del
Productos de partida	V4	V5	V6	7	8	V9	10	11
Dilatación a la rotura ε_tB[%]	49,61	16,83	17,89	44,04	33,93	80,65	125,72	50,9
Charpy con entalla [kJ/m²]	5	3,9	5,6	4,4	5,6	7,3	6,2	7,2
Charpy sin entalla 23℃ [kJ/m²]	298	196	196	200	199,5	222	195	195
Charpy sin entalla-30℃ [kJ/m²]	191	153	170	169,9	143	222,5	175	170

Tabla 3

Obtención de PBT con fluencia mejorada medio de la adición del componente C	, reforzac	do con fibras c	le vidri	o, con t	ouenas p	propiedades mecánicas por
	Produc	tos de partida	V12	V1;	3	14
	A2	·	70,00	69,	25	64,50
	В			0,5	0	0,50
	С					5,00
	D2		30,00	30,	00	30,00
Resultados:						
Analítica:				V12	V13	14
		VZ [ml/g]		108,8	98,6	94,8
		Residuo de calcinación [%		29,4	30,1	29,6
		MVR 275℃ 2, [cm ³ /10 min]	16 kg	25,5	48,5	58,8
Propiedades mecánicas:						
Varilla 1 + varilla 2 externas, fat	Módulo E [Mp	a]	9054	9019	8097	
longitudinalmente a partir de placas		Tensión a tracción σ_M[l		120,4	125,01	109,17
	Tensión a la rotura σ_B [MPa]		120,4	125,01	109,17	
	Dilatación tracción ε_M[Dilatación por tracción ε_M[%]		2,29	2,28	
	Dilatación a la rotura ε_Β/ε_tΒ[%]		2,5	2,29	2,28	
	oricadas	Módulo E [Mpa]		8653	8743	7723
longitudinalmente a partir de placas		Tensión a tracción σ_M[l		115,78	120,56	105,14
		Tensión a la σ_B[MPa]	rotura	115,78	120,56	105,14
		Dilatación tracción ε_M [2,65	2,27	2,4
		Dilatación a rotura ε_B [%		2,65	2,27	2,4
Varilla 3 interna fabricada longitudinalm	nente a	Módulo E [Mp	a]	8610	8703	7666

Obtención de PBT con fluencia mejorada, reforzado con fibras de vidrio, con buenas propiedades mecánicas por medio de la adición del componente C Productos de partida V12 V13 14 partir de placas Tensión а la 114,82 120,48 104.29 tracción σ_M[MPa] Tensión a la rotura 114,82 120,48 104,29 σ_B [MPa] Dilatación por 2.47 2.27 2.36 tracción ε_M [%] Dilatación la 2,47 2,27 2,36 rotura ε_B [%] Varilla próxima al bebedero fabricada Módulo E [Mpa] 4764 4703 3908 transversalmente a partir de placas Tensión 63,64 64,15 55,75 а tracción σ_M[MPa] Tensión a la rotura 63,64 64,15 55,75 $\sigma_B [MPa]$ Dilatación por 2,42 2,49 2,56 tracción ε_M [%] Dilatación la 2,42 2,49 2,56 rotura ε_B/ε_tB[%] Varilla 3 central fabricada transversalmente a Módulo E [Mpa] 4550 4619 3763 partir de placas Tensión la 63,27 64,95 55,8 tracción σ_M[MPa] Tensión a la rotura 63,20 64,95 55.8 $\sigma_B [MPa]$ Dilatación por 2,76 2,65 2,82 tracción ε_M [%] **Productos** V13 de V12 14 partida Dilatación la 2,78 2,65 2,82 rotura $\varepsilon_B/\varepsilon_tB[\%]$ fabricada Módulo E [Mpa] Varilla 5 alejada bebedero 4775 4727 4004 del transversalmente a partir de palcas Tensión la 70,02 61,77 71,09 tracción σ_M[MPa] Tensión a la rotura 69,64 70,98 61,77 $\sigma_B[MPa]$ Dilatación por 3,22 3,12 3,01 tracción ε_M[%] Dilatación 3,23 3,05 3,01 rotura $\varepsilon_B/\varepsilon_tB[\%]$

Los datos mecánicos, que están indicados en la tabla 3, fueron obtenidos en ensayos de tracción de conformidad con la norma ISO 527-2 en probetas de tracción con un espesor de 2 mm, que habían sido cortadas a partir de placas.

Los resultados, que están indicados en la tabla 1, muestran que las propiedades mecánicas de las piezas coladas por inyección pueden ser mejoradas de una manera decisiva por medio del aporte de los poliésteres parcialmente aromáticos C tal como, por ejemplo, el producto Ecoflex. Es especialmente llamativo el comportamiento mejorado de la dilatación a la rotura por medio del aporte de los poliésteres parcialmente aromáticos C (véase el ejemplo 2) en comparación con el PBT, que únicamente contiene agentes mejoradores de la fluencia (ejemplo V1).

ES 2 361 649 T3

Los datos, que están reunidos en la tabla 2, muestran que el empleo de los agentes modificadores de la resiliencia D1 (V6 y V9) empeora la aptitud a la fluencia de las mezclas de poliéster (V5). En presencia del poliéster parcialmente aromático C, este efecto se debilita claramente (véanse los ejemplo 7, 8, 10 y 11). Por otra parte, las piezas moldeadas, que son fabricadas a partir de estas mezclas, presentan excelentes propiedades mecánicas.

Los datos, que están mostrados en la tabla 3, muestran que el aporte de los poliésteres parcialmente aromáticos C provoca un efecto positivo similar en el caso del PBT reforzado con fibras de vidrio.

REIVINDICACIONES

 Mezcla de poliésteres, que conti 	iene
--	------

10

25

30

35

- A) desde un 30 hasta un 98 % de, al menos, un poliéster aromático termoplástico,
- B) desde un 0,01 hasta un 15 % en peso
- 5 B1) de, al menos, un policarbonato altamente ramificado o hiperramificado o
 - B2) de, al menos, un poliéster altamente ramificado o hiperramificado o de sus mezclas,
 - C) desde un 1 hasta un 20 % en peso de un poliéster constituido por
 - ca₁) desde un 40 hasta un 60 % en peso, referido al peso total de los componentes a1) y a2) de, al menos, un ácido succínico, de un ácido adípico o de un ácido sebácico o de sus derivados formadores de ésteres o de las mezclas de los mismos,
 - ca₂) desde un 40 hasta un 60 % en peso, referido al peso total de los componentes a1) y a2) de ácido tereftálico o de sus derivados formadores de ésteres o de las mezclas de los mismos,
 - cb) un 100 % en moles, referido a los componentes a1) y a2) de 1,4-butanodiol o de 1,3-propanodiol o de las mezclas de los mismos, a título de componente diol,
- 15 cd₁) desde 0 hasta un 1 % en peso de un compuesto con, al menos, tres grupos capaces de formar ésteres, a título de agente de ramificación;
 - cd₂) desde 0 hasta un 2 % en peso de un diisocianato, a título de agente prolongador de las cadenas,
 - D) desde 0 hasta un 60 % en peso de otros aditivos,

dando el 100 % la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) hasta D).

- 20 2. Mezclas de poliéster según la reivindicación 1, que contiene te
 - A) desde un 90 hasta un 97 % en peso de tereftalato de polibutileno.
 - B) desde un 0,1 hasta un 1 % en peso
 - B1) de, al menos un policarbonato altamente ramificado o hiperramificado con un índice de OH situado en el intervalo comprendido entre 1 y 600 mg de KOH/g de policarbonato (de conformidad con la norma DIN 53240, parte 2), o
 - B2) de, al menos, un poliéster altamente ramificado o hiperramificado del tipo AxBy tomando x un valor de, al menos, 1,1 y tomando y un valor de, al menos, 2,1, o de sus mezclas,
 - C) desde un 1 hasta un 15 % en peso de un poliéster constituido por
 - ca₁) desde un 40 hasta un 60 % en peso, referido al peso total de los componentes a1) y a2) de, al menos un ácido succínico, de un ácido adípico o de un ácido sebácico o de sus derivados formadores de ésteres o de sus mezclas.
 - ca₂) desde un 40 hasta un 60 % en peso, referido al peso total de los componentes a1) y a2), de ácido tereftálico o de sus derivados formadores de ésteres o de sus mezclas.
 - cb) un 100 % en moles, referido a los componentes a1) y a2), de 1,4-butanodiol o de 1,3-propanodiol o de sus mezclas, a título de componente diol,
 - cd₁) desde 0 hasta un 1 % en peso de un compuesto con, al menos, tres grupos capaces de formar ésteres, a título de agente de ramificación;
 - cd₂) desde 0 hasta un 2 % en peso de un diisocionato, a título de agente prolongador de las cadenas,

D) desde 0 hasta un 40 % en peso de otros aditivos,

5

10

dando el 100 % la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) hasta D).

- 3. Mezclas de poliéster según las reivindicaciones 1 y 2, en las que el componente B1) presenta un promedio en número del peso molecular M_n situado en el intervalo comprendido entre 100 y 15.000 g/mol, una temperatura de transición vítrea Tg situada en el intervalo comprendido entre -80°C y 140°C y una viscosidad (mPas) a 23°C (de conformidad con la norma DIN 53019) situada en el intervalo comprendido entre 50 y 200.000.
- 4. Mezclas de poliéster según las reivindicaciones 1 y 2, en las que el componente B2) presenta un promedio en número del peso molecular M_n situado en el intervalo comprendido entre 300 y 30.000 g/mol, una temperatura de transición vítrea Tg situada en el intervalo comprendido entre -50°C y 140°C, un índice de OH (de conformidad con la norma DIN 53240) situado en el intervalo comprendido entre 0 y 600 mg de KOH/g de poliéster y un índice COOH (de conformidad con la norma DIN 53240) situado en el intervalo comprendido entre 0 y 600 mg de KOH/g de poliéster.
- 5. Mezclas de poliéster según las reivindicaciones 1 a 4, en las que al relación entre los componentes B1):B2) se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 1 : 20 y 20 : 1.
- 6. Mezclas de poliéster según las reivindicaciones 1 a 5, que contienen, a título de componente D1), desde un 1 hasta un 15 % en peso de un agente modificador de la resiliencia elegido entre el grupo constituido por: un copolímero de un solo componente o de varios componente a base de una α-olefina con 2 hasta 8 átomos de carbono; de un caucho MBS; de un caucho de tipo acrilato, de un TPU (poliuretano termoplástico) y de un TPEE (elastómero de poliéster termoplástico).
- 7. Mezclas de poliéster según las reivindicaciones 1 a 6, que contienen, a título de componente D2), desde un 10 hasta un 40 % en peso de fibras de vidrio.
 - 8. Empleo de las mezclas de poliéster según las reivindicaciones 1 a 7 para llevar a cabo la fabricación de fibras, de láminas y de cuerpos moldeados de cualquier tipo.
- 9. Fibras, láminas y cuerpos moldeados de cualquier tipo, que pueden ser obtenidos a partir de las mezclas de poliéster según las reivindicaciones 1 a 7.