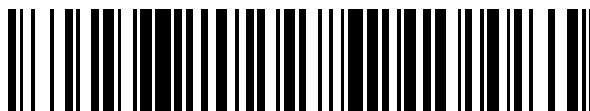


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 113**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 67/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2014 PCT/EP2014/060877**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.12.2014 WO14195176**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2014 E 14730092 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 3004242**

54 Título: **Masas moldeadas de poliéster con baja emisión de TOC**

30 Prioridad:

07.06.2013 EP 13170969

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

17.01.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**MÖLLER, ANNA KARINA y
KNEISEL, SIMON**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 650 113 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

Masas moldeadas de poliéster con baja emisión de TOC

La invención se refiere a masas termoplásticas moldeadas, que contienen

5 A) 30 a 99,99 % en peso de un poliéster, constituido por 50 a 100 % en peso de por lo menos un polialquiltereftalato A1), referido a A) y 0 a 50 % en peso de un poliéster A2), diferente de A1,

B) 0,01 a 2 % en peso de un polímero de ácido acrílico, constituido por

B1) 70 a 100 % en peso de ácido acrílico

B2) 0 a 30 % en peso de por lo menos otro monómero con insaturación etilénica que puede formar copolímeros con ácido acrílico, elegido de entre el grupo de los ácidos carboxílicos con una insaturación etilénica,

10 C) 0 a 70 % en peso de otros aditivos,

en las que la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) a C) da como resultado 100 %.

Además, la invención se refiere al uso de masas moldeadas de acuerdo con la invención, para la fabricación de cuerpos moldeados de todo tipo, en particular con una emisión de TOC menor/igual a 100 ppm y los cuerpos moldeados obtenibles a partir de ellas, preferiblemente con una emisión TOC inferior/igual a 100 ppm.

15 Los poliésteres, en particular polialquiltereftalatos o polímeros con tales unidades o también mezclas con tales polialquiltereftalatos son fabricados mediante polimerización de los correspondientes monómeros, por ejemplo en presencia de un catalizador de titanio. Una vez concluida la polimerización, el catalizador (de titanio) está presente de modo aún reactivo en el sistema y por ello en un procesamiento subsiguiente del polímero (en particular en el estado fundido, como por ejemplo por extrusión o moldeo por inyección), puede descomponer el polímero hasta
20 productos gaseosos o que subliman. Tales procesos de despolimerización ocurren en particular entonces cuando los poliésteres son mantenidos por largo tiempo en estado fundido o son procesados bajo condiciones extremas (alta temperatura, alta presión, alto cizallamiento, o similares). En tanto los productos de descomposición no sean emitidos de inmediato, pueden acumularse también en el PBT y ser disipados en un momento posterior. De este modo por ejemplo los granulados o cuerpos moldeados PBT moldeados por inyección pueden emitir compuestos orgánicos, cuando son usados a elevada temperatura. Este es el caso en muchas aplicaciones E&E, en las cuales se usan poliésteres en relé, interruptores, clavijas, además para aplicaciones en el espacio interior de automóviles, o para empaques de alimentos o cosméticos. Para muchas aplicaciones debería reducirse la emisión de productos de descomposición, dado que los compuestos emitidos pueden conducir a problemas de olor o cambios en el sabor y son bajo circunstancias irritantes o perjudiciales para la salud. De modo particular para la aplicación en espacios
25 interiores de automóviles o en contacto con alimentos existen rigurosos lineamientos. Los productos emitidos son usualmente compuestos orgánicos volátiles VOC (= *volatile organic compounds*), en particular tetrahidrofurano (THF) hasta 98 % así como butadieno, acetaldehído, furano, acroleína, metanol, 1-buten-4-ol y otros derivados de THF.

Para la reducción de la emisión de poliésteres, en el estado de la técnica se usaron los siguientes aditivos:

35 EP-A 683 201 adición de un componente de ácido sulfónico para la polimerización, que se clasifica como peligroso para la salud hasta promotor de cáncer.

US 2007/225475 adición de un componente que tiene P para la desactivación del catalizador de titanio. Los valores de emisión indicados aquí son porcentuales, es decir no hay valor absoluto y son dignos de mejoramiento.

40 EP-A-2427 511 adición de un agente de alargamiento de cadena a base de un polímero de estireno-acrilo con epóxido, que conduce también a un aumento indeseado de peso molar, sin embargo con ello pueden reducirse los oligómeros o residuos de solvente.

US 6114495 adición de ácido poliacrílico a poliésteres a base de ácido láctico en la polimerización, para la desactivación de los catalizadores de Sn o Sb.

45 A partir del documento DE-A 102009020211 se conoce la adición de un polímero de estireno-acrilo (por ejemplo Joncry®), que es usado en concentraciones de 0,01 a 2 %, para reducir en PBT el contenido de compuestos que pueden ser extraídos.

Joncry®ADR-4368 es un agente de alargamiento de cadena, oligomérico sólido, a base de un polímero de estireno-ácido acrílico con grupo funcional epóxido. El polímero es reactivo en poliésteres y es usado comúnmente para aumentar el peso molecular de los polímeros y con ello la viscosidad intrínseca y la viscosidad en fundido de

los polímeros.

Sin embargo, el uso de copolímeros de estireno-ácido acrílico con grupo epóxido conduce a un alargamiento de cadena y aumento del peso molecular. El aumento del peso molecular está asociado con una elevación de la viscosidad en fundido o con una reducción de la fluidez, lo cual es desventajoso para muchas aplicaciones (moldeo por inyección).

Por ello, la presente invención basó el objetivo en preparar masas moldeadas de poliéster con por lo menos 50 % en peso de unidades de alquiltereftalato, que exhiban una reducida emisión de TOC (carbono orgánico total) y sean más estables frente a la descomposición durante el procesamiento. Así mismo, para el procesamiento es indeseable un aumento en el peso molecular.

En consecuencia, se hallaron las masas moldeadas definidas al principio. En las reivindicaciones siguientes se encuentran formas preferidas de realización.

Como componente (A) las masas moldeadas de acuerdo con la invención contienen 30 a 99,99, preferiblemente 35 a 99 y en particular 35 a 85 % en peso de un poliéster termoplástico, constituido por 50 a 100, en particular 60 a 100 % en peso de un polialquiltereftalato A1) (referido a 100 % en peso de A) y 0 a 50, preferiblemente 0 a 40 % en peso de un poliéster A2) -diferente de A1).

Bajo estas fracciones de cantidades, deberían entenderse tanto mezclas de polialquiltereftalatos con poliésteres, como también copoliésteres, que exhiben hasta por lo menos 50 % en peso de unidades de alquiltereftalato.

Un primer grupo de poliésteres A1) preferidos son polialquiltereftalatos con 2 a 10 átomos de C en la parte de alcohol.

Tales polialquiltereftalatos son de por sí conocidos y están descritos en la literatura. Contienen un anillo aromático en la cadena principal, del cual proviene el ácido dicarboxílico aromático. El anillo aromático puede estar sustituido también, por ejemplo por halógeno como cloro y bromo o por grupos alquilo C₁-C₄ como grupos metilo, etilo, i o n-propilo y n-, i- o t-butilo.

Estos polialquiltereftalatos pueden ser preparados de manera de por sí conocida, mediante reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos, sus ésteres u otros derivados que forman ésteres, con compuestos alifáticos dihidroxílicos.

Una parte del ácido tereftálico, hasta 30 % molar, puede ser reemplazada por ejemplo por ácido 2,6 carboxílico, o ácido isoftálico o sus mezclas. Hasta 70 % molar, preferiblemente no más de 10 % molar de los ácidos dicarboxílicos aromáticos puede ser reemplazado por ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos como ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácidos dodecanodioicos y ácidos ciclohexanodicarboxílicos.

De los compuestos alifáticos dihidroxílicos se prefieren dioles con 2 a 6 átomos de carbono, en particular 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y neopentilglicol o sus mezclas.

Los polialquiltereftalatos particularmente preferidos se derivan de alcanodioles con 2 a 6 átomos de C. De estos se prefieren en particular polietilentereftalato, polipropilentereftalato y polibutilentereftalato o sus mezclas. Además, preferiblemente están presentes PET y/o PBT como otras unidades de monómero, los cuales están presentes hasta en 1 % en peso, preferiblemente hasta 0,75 % en peso de 1,6-hexanodiol y/o 2-metil-1,5-pentanodiol.

El número de viscosidad de los poliésteres (A) está en general en el intervalo de 50 a 220, preferiblemente de 80 a 160 (medida en una solución al 0,5 % en peso en una mezcla de fenol/o-diclorobenceno (relación en peso 1:1 a 25°C) de acuerdo con ISO 1628).

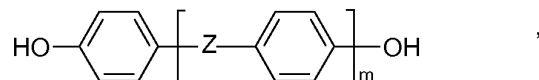
En particular se prefieren aquellos cuyo contenido de grupos carboxilo terminales es de hasta 100 meq/kg, preferiblemente hasta 50 meq/kg y en particular hasta 40 meq/kg de poliéster. Tales poliésteres pueden ser preparados por ejemplo de acuerdo con el procedimiento del documento DE-A 44 01 055. El contenido de grupos carboxilo terminales es determinado usualmente mediante procedimiento de titulación (por ejemplo potenciometría).

En particular los polialquiltereftalatos preferidos son preparados con catalizadores de Ti. Estos exhiben después de la polimerización en contenido residual de Ti menor o igual a 250, en particular menor a 200, de modo particular preferiblemente menor 150 ppm.

Como otros grupos se mencionan poliésteres completamente aromáticos, que se derivan de ácidos dicarboxílicos aromáticos y compuestos aromáticos dihidroxílicos y pueden estar presentes en mezcla o como componentes de las unidades de repetición con los polialquiltereftalatos.

Como ácidos dicarboxílicos aromáticos son adecuados los compuestos ya descritos para los polialquiltereftalatos. Preferiblemente se usan mezclas de 5 a 100 % molar de ácido isoftálico y 0 a 95 % molar de ácido tereftálico, en particular mezclas de aproximadamente 80 % de ácido tereftálico con 20 % de ácido isoftálico a mezclas aproximadamente equivalentes de estos dos ácidos.

5 Los compuestos aromáticos dihidroxílicos tienen preferiblemente la fórmula general



10 en la cual representa Z un grupo alquileo o cicloalquileo con hasta 8 átomos de C, un grupo arileno con hasta 12 átomos de C, un grupo carbonilo, un grupo sulfonilo, un átomo de oxígeno o de azufre, o un enlace químico y en la cual m tiene el valor de 0 a 2. Los compuestos pueden portar en los grupos fenileno también grupos alquilo C₁-C₆ o alcoxi y flúor, cloro o bromo como sustituyentes.

Como cuerpo principal de estos compuestos se mencionan por ejemplo

dihidroxidifenilo,

di-(hidroxifenil)alcano,

di-(hidroxifenil)cicloalcano,

15 di-(hidroxifenil)sulfuro,

di-(hidroxifenil)éter,

di-(hidroxifenil)cetona,

di-(hidroxifenil)sulfóxido,

α,α'-di-(hidroxifenil)-dialquilbenceno,

20 di-(hidroxifenil)sulfona, di-(hidroxibenzoil)benceno

resorcinol e hidroquinona así como sus derivados con alquilo en el núcleo o halógeno en el núcleo.

De estos se prefieren

4,4'-dihidroxidifenilo,

2,4-di-(4'-hidroxifenil)-2-metilbutano

25 α,α'-di-(4'-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno,

2,2-di-(3'-metil-4'-hidroxifenil)propano y

2,2-di-(3'-cloro-4'-hidroxifenil)propano,

así como en particular

2,2-di-(4'-hidroxifenil)propano

30 2,2-di-(3',5'-diclorodihidroxifenil)propano,

1,1-di-(4'-hidroxifenil)ciclohexano,

3,4'-dihidroxibenzofenona,

4,4'-dihidroxidifenilsulfona y

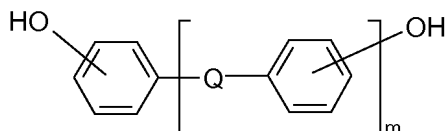
2,2-di(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)propano

35 o sus mezclas.

Evidentemente pueden usarse también mezclas de polialquiltereftalatos y poliésteres completamente aromáticos. Estos contienen en general 20 a 98 % en peso del polialquiltereftalato y 2 a 80 % en peso del poliéster totalmente aromático.

Evidentemente pueden usarse también copolímeros de bloque de poliéster como copolietésteres. Tales productos son de por sí conocidos y están descritos en la literatura, por ejemplo en el documento US-A 3 651 014. También son obtenibles en el comercio los productos correspondientes, por ejemplo Hytrel® (DuPont).

- De acuerdo con la invención deberían entenderse como poliésteres también policarbonatos libres de halógenos. Los policarbonatos adecuados libres de halógeno son por ejemplo aquellos a base de difenoles de la fórmula general



en la que Q es un enlace sencillo, un grupo alquileo C₁ a C₈, un grupo alquilideno C₂ a C₃, un grupo cicloalquilideno C₃ a C₆, un grupo arileno C₆ a C₁₂ así como -O-, -S- o -SO₂- y m es un número entero de 0 a 2.

- Los difenoles pueden tener en los radicales fenileno también sustituyentes como alquilo C₁ a C₆ o alcoxi C₁- a C₆.

Los difenoles de la fórmula son por ejemplo hidroquinona, resorcinol, 4,4'-dihidroxidifenil, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano. De modo particular se prefieren 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, así como 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

- Tanto los homopolicarbonatos como también los copolicarbonatos son adecuados como componente A, aparte del homopolimerizado de bisfenol A se prefieren los copolicarbonatos de bisfenol A.

Los policarbonatos adecuados pueden ser ramificados de la manera conocida, y concretamente preferiblemente mediante la incorporación de 0,05 a 2,0 % molar, referido a la suma de los difenoles usados, de compuestos por lo menos trifuncionales, por ejemplo aquellos con tres o más de tres grupos OH fenólicos.

- Han probado ser particularmente adecuados los policarbonatos, que exhiben viscosidades relativas η_{rel} de 1,10 a 1,50, en particular de 1,25 a 1,40. Esto corresponde a promedios de peso molecular M_w (valor promedio ponderado) de 10 000 a 200 000, preferiblemente de 20 000 a 80 000 g/mol.

Los difenoles de la fórmula general son de por sí conocidos o pueden ser preparados de acuerdo con procedimientos conocidos.

- La preparación de los policarbonatos puede ocurrir por ejemplo mediante reacción de los difenoles con fosgeno de acuerdo con el procedimiento de superficies límite de fase o con fosgeno de acuerdo con el procedimiento en fase homogénea (el denominado procedimiento de piridina), en el que el peso molecular que va a ser ajustado en cada caso es alcanzado de manera conocida mediante una cantidad correspondiente de interruptores de cadena conocidos. (Respecto a policarbonatos que contienen polidiorganosiloxano véase por ejemplo DE-OS 33 34 782).

- Son interruptores de cadena adecuados por ejemplo fenol, p-t-butilfenol pero también alquilfenoles de cadena larga como 4-(1,3-tetrametil-butil)-fenol, de acuerdo con DE-OS 28 42 005 o monoalquilfenoles o dialquilfenoles con en total 8 a 20 átomos de C en los sustituyentes alquilo de acuerdo con DE-A 35 06 472, como p-noniifenil, 3,5-di-t-butilfenol, pt-octilfenol, p-dodecilfenol, 2-(3,5-dimetil-heptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol.

- En el sentido de la presente invención, policarbonatos libres de halógenos significa que los policarbonatos están constituidos por difenoles libres de halógenos, interruptores de cadena libres de halógenos y dado el caso agentes de ramificación libres de halógenos, en los que en el sentido de la invención el contenido de cantidades inferiores de ppm de cloro saponificable, resultantes por ejemplo de la preparación de los policarbonatos con fosgeno de acuerdo con el procedimiento de superficie límite de fase, no debe ser visto como presencia de halógeno. En el sentido de la presente invención, tales policarbonatos con contenidos de ppm de cloro saponificable son policarbonatos libres de halógenos.

Como otros componentes A) adecuados se mencionan poliester carbonatos amorfos, en los que en la preparación el fosgeno fue reemplazado por unidades de ácido dicarboxílico aromático como ácido isoftálico y/o unidades de ácido tereftálico. Para mayores detalles, en este pasaje se remite al documento EP-A 711 810.

- En el documento EP-A 365 916 se describen otros copolicarbonatos adecuados con radicales cicloalquilo como unidades monoméricas.

Además, puede reemplazarse bisfenol A por bisfenol TMC. Tales policarbonatos son obtenibles bajo la marca APEC HT® de la compañía Bayer.

ES 2 650 113 T3

Como componente B) las masas moldeadas de acuerdo con la invención contienen de 0,01 a 2, preferiblemente 0,05 a 1,5 y en particular 0,1 a 1 % en peso de un polímero de ácido acrílico.

Este está constituido por

B1) 70 a 100 % en peso, preferiblemente de 85 a 100 % en peso de ácido acrílico,

- 5 B2) 0 a 30, preferiblemente hasta 15 % en peso por lo menos otro monómero con insaturación etilénica que puede formar copolímeros con ácido acrílico, elegido de entre el grupo de los ácidos carboxílicos con una insaturación etilénica,

en el que la suma de los porcentajes en peso B1) y B2) da como resultado 100 %.

- 10 Los monómeros preferidos para copolimerizados son ácidos carboxílicos con una insaturación etilénica como ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido metilenmalónico y ácido citracónico o sus mezclas

Así mismo, en la polimerización pueden usarse los monómeros que contienen grupos ácidos mencionados anteriormente, en forma de ácidos libres o como sales, por ejemplo las sales de sodio, potasio o amonio.

- 15 En general, el peso molecular de los polímeros de ácido acrílico de acuerdo con la invención es de 1000 a 100 000 g/mol (M_w = promedio ponderado de peso molecular).

- 20 Preferiblemente el promedio ponderado de peso molecular del polímero de ácido acrílico es 1000 a 12 000 g/mol, preferiblemente 1500 a 8000 g/mol y de modo particular preferiblemente 3500 a 6500 g/mol. El peso molecular puede ser ajustado de manera focalizada dentro de este intervalo, mediante la cantidad usada de regulador. La fracción de polímeros con un peso molecular de < 1000 g/mol es en general ≤ 10 % en peso, preferiblemente ≤ 5 % en peso, referida a la totalidad del polímero.

Los pesos moleculares son determinados por medio de GPC en soluciones acuosas de los polímeros amortiguadas a pH 7, usando como fase estacionaria red de copolímero de hidroxietilmetacrilato y estándares de poliacrilato de sodio.

- 25 En general, el índice de polidispersidad M_w / M_n del polímero de ácido acrílico es $\leq 2,5$, preferiblemente 1,5 a 2,5, por ejemplo 2.

Los valores K, determinados según el método de Fikentscher en una solución al 1 % en peso en agua totalmente desmineralizada, es en general de 10 a 50, preferiblemente de 15 a 35 y de modo particular preferiblemente de 20 a 30.

- 30 Para preparar ácidos poliacrílicos de bajo peso molecular, durante la polimerización de ácido acrílico por radicales, se agregan reguladores de peso molecular o agentes de transferencia de cadena. Estos reguladores tienen que ser adaptados al iniciador de polimerización así como al proceso de polimerización. Son iniciadores conocidos por ejemplo percompuestos orgánicos e inorgánicos, como peroxodisulfatos, peróxidos, hidroperóxidos y perésteres, compuestos azo como 2,2'-azobisisobutironitrilo y sistemas redox con componentes orgánicos e inorgánicos. Como reguladores se usan frecuentemente compuestos inorgánicos de azufre como hidrogenosulfitos, disulfitos y ditionitos, sulfuros orgánicos, sulfóxidos, sulfonas y compuestos mercapto como mercaptoetanol, ácido mercaptoacético así como compuestos inorgánicos de fósforo como ácido hipofosforoso (ácido fosfínico) y sus sales (por ejemplo hipofosfito de sodio).

Por ejemplo, a partir de los documentos DE-A 19950941, WOA 2012/104401 se conocen procedimientos para la preparación de tales polímeros de ácido acrílico.

- 40 Los polímeros de ácido acrílico preferidos en particular exhiben un valor de pH inferior a 4, en particular inferior a 3, es decir los polímeros de ácido acrílico usados preferiblemente están neutralizados sólo parcialmente o incluso no lo están, es decir están presentes grupos ácido libres o grupos ácido sólo parcialmente neutralizados con iones alcalinos.

- 45 Como componente C) las masas de acuerdo con la invención pueden contener 0 a 70, en particular hasta 50 % en peso de otros aditivos y agentes auxiliares de procesamiento, los cuales son diferentes de B) y/o A), referidos a 100 % en peso de A), B) y C).

Los aditivos C) son por ejemplo polimerizados elásticos de caucho en cantidades de hasta 40, preferiblemente hasta 15 % en peso (frecuentemente denominados también como modificadores frente al impacto, elastómeros o caucho).

Al respecto, de modo muy general son copolimerizados que preferiblemente están constituidos por al menos dos de los siguientes monómeros: etileno, propileno, butadieno, isobuteno, isopreno, cloropreno, vinilacetato, estireno, acrilonitrilo y ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con 1 a 18 átomos de C en el componente de alcohol.

5 Tales polímeros son descritos por ejemplo en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen 14/1 (editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961), páginas 392 a 406 y en la monografía de C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, Londres, 1977).

A continuación se presentan algunos tipos preferidos de tales elastómeros.

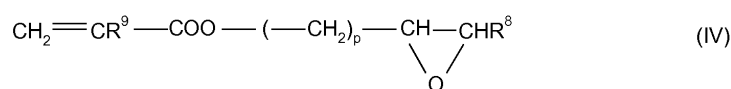
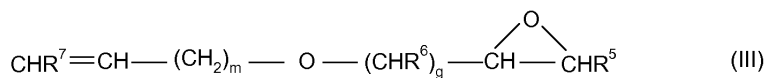
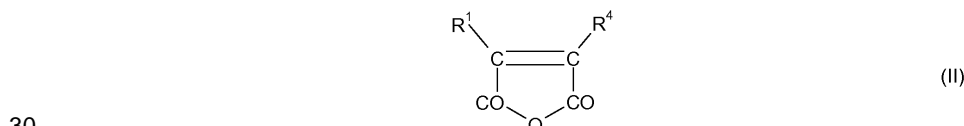
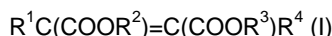
Los tipos preferidos de elastómeros son los denominados etileno-propileno (EPM) o caucho etileno-propileno-dieno (EPDM).

10 Los cauchos EPM no tienen ya en general prácticamente enlaces dobles, mientras los cauchos EPDM pueden exhibir 1 a 20 enlaces dobles/100 átomos de C.

15 Como monómeros de dieno para cauchos EPDM se mencionan por ejemplo dienos conjugados como isopreno y butadieno, dienos no conjugados con 5 a 25 átomos de C como penta-1,4-dieno, hexa-1,4-dieno, hexa-1,5-dieno, 2,5-dimetilhexa-1,5-dieno y octa-1,4-dieno, dienos cíclicos como ciclopentadieno, ciclohexadienos, ciclooctadienos y dicitropentadieno así como alqueniinorbornenos como 5-etiliden-2-norborneno, 5-butiliden-2-norborneno, 2-metil-5-norborneno, 2-isopropenil-5-norborneno y triciclodienos como 3-metil-triciclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadieno o sus mezclas. Se prefieren hexa-1,5-dieno, 5-etilidennorborneno y dicitropentadieno. El contenido de dieno del caucho EPDM es preferiblemente 0,5 a 50, en particular 1 a 8 % en peso, referido al peso total del caucho.

20 Los cauchos EPM o EPDM pueden estar injertos preferiblemente también con ácidos carboxílicos reactivos o sus derivados. Aquí se mencionan por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico y sus derivados, por ejemplo glicidil(met)acrilato, así como anhídrido maleico.

25 Otro grupo de cauchos preferidos son los copolímeros de etileno con ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o los ésteres de estos ácidos. Adicionalmente, los cauchos pueden contener aún ácidos dicarboxílicos como ácido maleico y ácido fumárico o derivados de estos ácidos, por ejemplo ésteres y anhídridos, y/o monómeros que contienen grupos epoxi. Estos derivados de ácidos dicarboxílicos o monómeros que tienen grupos epoxi son incorporados preferiblemente en el caucho mediante adición de monómeros que contienen grupos ácido dicarboxílico o grupos epoxi, de las fórmulas generales I o II o III o IV hasta dar la mezcla de monómeros



en las que R¹ a R⁹ representan hidrógeno o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C y m es un número entero de 0 a 20, g es un número entero de 0 a 10 y p es un número entero de 0 a 5.

35 Preferiblemente los radicales R¹ a R⁹ significan hidrógeno, en los que m representa 0 o 1 y g representa 1. Los correspondientes compuestos son ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, alilglicidiléter y vinilglicidiléter.

40 Los compuestos preferidos de las fórmulas I, II y IV son ácido maleico, anhídrido maleico y ésteres que tienen grupos epóxido del ácido acrílico y/o ácido metacrílico, como glicidilacrilato, glicidilmetacrilato y los ésteres con alcoholes terciarios, como t-butilacrilato. Concretamente, estos últimos no exhiben grupos carboxilo libres, en su comportamiento se aproximan a los ácidos libres y por ello son denominados como monómeros con grupos carboxilo latentes.

De manera ventajosa los copolímeros consisten en 50 a 98 % en peso de etileno, 0,1 a 20 % en peso de monómeros que tienen grupos epoxi y/o monómeros que tienen grupos de ácido metacrílico y/o grupos anhídrido,

así como las cantidades restantes de ésteres de ácido (met)acrílico.

De modo particular se prefieren copolimerizados de

50 a 98, en particular 55 a 95 % en peso de etileno,

5 0,1 a 40, en particular 0,3 a 20 % en peso de glicidilacrilato y/o glicidilmetacrilato, ácido (met)acrílico y/o anhídrido maleico, y

1 a 45, en particular 10 a 40 % en peso de n-butilacrilato y/o 2-etilhexilacrilato.

Otros ésteres preferidos de ácido acrílico y/o ácido metacrílico son los metil-, etil-, propil- e i- o t-butiléster.

Aparte de ello, como comonómeros pueden usarse también vinilésteres y viniléteres.

10 Los copolímeros de etileno descritos previamente pueden ser preparados de acuerdo con procedimientos de por sí conocidos, preferiblemente mediante copolimerización aleatoria, bajo alta presión y alta temperatura. Los procedimientos correspondientes son conocidos en general.

Son elastómeros preferidos también polimerizados en emulsión, cuya preparación es descrita por ejemplo por Blackley en la monografía "Emulsion polymerization". Los emulsificantes y catalizadores que pueden ser utilizados, son de por sí conocidos.

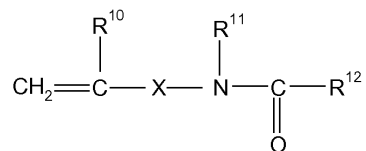
15 Básicamente, pueden usarse elastómeros construidos de manera homogénea o también aquellos con una construcción de conchas. La construcción de tipo concha es determinada por el orden de adición de los monómeros individuales; también este orden de adición influye en la morfología de los polímeros.

20 Sólo como representantes, se mencionan aquí como monómeros para la preparación de la parte de caucho del acrilato elastomérico como por ejemplo n-butilacrilato y 2-etilhexilacrilato, los correspondientes metacrilatos, butadieno e isopreno así como sus mezclas. Estos monómeros pueden formar copolímeros con otros monómeros, como por ejemplo estireno, acrilonitrilo, viniléteres y otros acrilatos o metacrilatos como metilmetacrilato, metilacrilato, etilacrilato y propilacrilato.

25 La fase blanda o de caucho (con una temperatura de transición vítrea inferior a 0°C) de los elastómeros puede representar el núcleo, la envoltura exterior o una concha media (para elastómeros con construcción de más de dos conchas); para elastómeros de varias conchas, varias conchas pueden consistir también en una fase de caucho.

30 Si aparte de la fase de caucho, aún uno o varios componentes duros (con temperaturas de transición vítreas superiores a 20°C) participan en la construcción de los elastómeros, entonces estos son preparados en general mediante polimerización de estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, α-metilestireno, p-metilestireno, ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido (met)acrílico como metilacrilato, etilacrilato y metilmetacrilato, como monómeros principales. Aparte de ello pueden usarse también aquí menores cantidades de otros comonómeros.

En algunos casos se ha establecido como ventajoso usar polimerizados en emulsión, que en la superficie exhiben grupos reactivos. Tales grupos son por ejemplo grupos epoxi, carboxilo, carboxilo latente, amino o amido así como grupos funcionales que pueden ser introducidos usando los monómeros de la fórmula general



35 en los que los sustituyentes pueden tener el siguiente significado:

R¹⁰ hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₄,

R¹¹ hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₈ o un grupo arilo, en particular fenilo,

R¹² hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₁₀, un grupo arilo C₆ a C₁₂ o -OR¹³

40 R¹³ un grupo alquilo C₁ a C₈ o grupo arilo C₆ a C₁₂, que dado el caso pueden estar sustituidos con grupos que tienen O-o N,

X un enlace químico, un grupo alquileno C₁ a C₁₀ o grupo arileno C₆-C₁₂

o



Y es O-Z o NH-Z y

Z un grupo alquileo C₁ a C₁₀ o grupo arileno C₆ a C₁₂.

5 También los monómeros injertos descritos en el documento EP-A 208 187 son adecuados para la introducción de grupos reactivos en la superficie.

Como otros ejemplos se mencionan además acrilamida, metacrilamida y ésteres sustituidos del ácido acrílico o ácido metacrílico como (N-t-butilamino)-etilmetacrilato, (N,N-dimetil-amino)etilacrilato, (N,N-dimetilamino)-metilacrilato y (N,N-dietilamino)etil-acrilato.

10 Además, las partículas pueden estar entrecruzadas también a la fase de caucho. Como monómeros con efecto de entrecruzamiento están por ejemplo buta-1,3-dieno, divinilbenceno, dialilftalato y dihidrociclopentadienilacrilato así como los compuestos descritos en el documento EP-A 50 265.

15 Además pueden usarse también los denominados monómeros que causan entrecruzamiento injerto (*graft-linking monomers*), es decir monómeros con dos o más enlaces dobles que pueden formar polímeros, que reaccionan en la polimerización con diferentes velocidades. Preferiblemente se usan aquellos compuestos en los cuales por lo menos un grupo reactivo forma polímero con aproximadamente la misma velocidad que los monómeros restantes, mientras los otros grupos reactivos (o grupos reactivos) forman polímeros por ejemplo de manera claramente más lenta. Las diferentes velocidades de polimerización traen consigo una determinada cantidad de enlaces dobles presentes en el caucho reaccionan por lo menos parcialmente con los monómeros injertos con formación de 20 enlaces químicos, es decir la fase injerta se une por lo menos parcialmente con la base injerta, mediante enlaces químicos.

25 Son ejemplos de tales monómeros que causan entrecruzamiento injerto los monómeros que contienen grupos alilo, en particular alilésteres de ácidos carboxílicos con insaturación etilénica como alilacrilato, alilmetacrilato, dialilmaleato, dialilfumarato, dialilitaconato o los correspondientes compuestos de monoalilo de estos ácidos dicarboxílicos. Aparte de ello, existe una multiplicidad de otros monómeros adecuados que causan entrecruzamiento injerto; para mayores detalles, se remite aquí por ejemplo al documento US-PS 4 148 846.

En general, la cantidad de estos monómeros que causan entrecruzamiento en el polímero que modifica la resistencia al impacto es de hasta 5 % en peso, preferiblemente no mayor a 3 % en peso, referida al polímero que modifica la resistencia al impacto.

30 A continuación se listan algunos polimerizados en emulsión preferidos. Primero se mencionan aquí polimerizados injertos con un núcleo y por lo menos una concha externa, que tienen la siguiente construcción:

Tipo	Monómeros para el núcleo	Monómeros para la envoltura
I	buta-1,3-dieno, isopreno, n-butilacrilato, etilhexilacrilato o sus mezclas	estireno, acrilonitrilo, metilmetacrilato
II	como I pero usando agentes de entrecruzamiento	como I
III	como I o II	n-butilacrilato, etilacrilato, metilacrilato, buta-1,3-dieno, isopreno, etilhexilacrilato
IV	como I o II	como I o III pero usando monómeros con grupos reactivos como se describe aquí
V	estireno, acrilonitrilo, metilmetacrilato o sus mezclas	primera envoltura de monómeros como se describió para el núcleo bajo I y II, segunda envoltura como se describió I o IV para la envoltura

35 Estos polimerizados injertos, en particular polímeros de ABS y/o ASA en cantidades de hasta 40 % en peso, son usados preferiblemente para modificar la resistencia al impacto de PBT, dado el caso en mezcla con hasta 40 % en peso de polietilentereftalato. Los correspondientes productos de mezcla son obtenibles bajo la marca Ultradur®S

(anteriormente Ultrablend®S de la compañía BASF AG).

En lugar de los polimerizados injertos con una construcción de varias conchas pueden usarse también elastómeros homogéneos, es decir de una concha, de buta-1,3-dieno, isopreno y n-butilacrilato o sus copolímeros. También pueden prepararse estos productos mediante el uso de monómeros que entrecruzan o monómeros con grupos reactivos.

5

Son ejemplos de polimerizados en emulsión preferidos los copolímeros de n-butilacrilato/ácido (met)acrílico, copolímeros de n-butilacrilato/glicidilacrilato o n-butilacrilato/glicidilmetacrilato, polimerizados injertos con un núcleo interior de n-butilacrilato o a base de butadieno y una envoltura exterior de los copolímeros mencionados anteriormente y copolímeros de etileno con comonómeros que liberan grupos reactivos.

10 Los elastómeros descritos pueden ser preparados también de acuerdo con otros procedimientos comunes, por ejemplo mediante polimerización en suspensión.

Así mismo se prefieren cauchos de silicona, como se describen en los documentos DE-A 37 25 576, el documento EP-A 235 690, el documento DE-A 38 00 603 y el documento EP-A 319 290.

Evidentemente pueden usarse también mezclas de los tipos de caucho listados previamente.

15 Como materiales C) de relleno en fibras o en partículas se mencionan fibras de vidrio, esferas de vidrio, ácido silícico amorfo, asbesto, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, tiza, cuarzo pulverizado, mica, sulfato de bario y feldespato. Los materiales C) de relleno en fibras son usados en cantidades de hasta 60 % en peso, en particular hasta 35 % en peso, los materiales de relleno en partículas son usados en cantidades de hasta 30 % en peso, en particular hasta 10 % en peso.

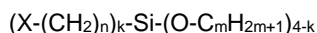
20 Como materiales de relleno en fibras preferidos se mencionan fibras de aramida y fibras de titanato de potasio, en los que se prefieren de modo particular fibras de vidrio como vidrio E. Estos pueden ser usados como ovillos o vidrio de corte en las formas que son usuales en el mercado.

Los materiales de relleno que absorben fuertemente el láser, como por ejemplo fibra de carbono, hollín, grafito, grafeno o nanotúbulos de carbono son usados preferiblemente en cantidades inferiores a 1 % en peso, de modo particular preferiblemente inferiores a 0,05 % en peso.

25

Para una mejor compatibilidad con los materiales termoplásticos, los materiales de relleno fibrosos pueden ser previamente sometidos a tratamiento superficial con un compuesto de silano.

Los compuestos adecuados de silano son aquellos de la fórmula general



30 en la cual los sustituyentes tienen los siguientes significados:

X NH₂-,



HO-,

n un número entero de 2 a 10, preferiblemente 3 a 4

35 m un número entero de 1 a 5, preferiblemente 1 a 2

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

Los compuestos preferidos de silano son aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano así como los correspondientes silanos, que como sustituyente X contienen un grupo glicídilo.

40 Los compuestos de silano son usados para el recubrimiento superficial, en general en cantidades de 0,05 a 5, preferiblemente 0,1 a 1,5 y en particular 0,2 a 0,5 % en peso (referidas a C).

Son adecuados también materiales de relleno minerales en forma de aguja.

En el sentido de la invención, se entiende por material de relleno mineral en forma de aguja, un material mineral de relleno con carácter de aguja fuertemente marcado. Como ejemplo se menciona la wolastonita en forma de aguja.

Preferiblemente el mineral exhibe una relación L/D (longitud diámetro) de 8 : 1 a 35 : 1, preferiblemente de 8 : 1 a 11 : 1. Dado el caso, el material de relleno puede haber sido tratado previamente con los compuestos de silano mencionados anteriormente; sin embargo, el tratamiento previo no es absolutamente necesario.

5 Como componente C) las masas moldeadas termoplásticas de acuerdo con la invención pueden contener sustancias auxiliares de procesamiento corrientes como estabilizantes, retardadores de oxidación, agentes contra la descomposición por calor y descomposición por luz ultravioleta, lubricantes y agentes para retirar del molde, colorantes como colorantes y pigmentos, plastificantes, etc.

10 Como ejemplos de retardadores de oxidación y estabilizantes frente al calor se mencionan fenoles y/o fosfitos con impedimento estérico, hidroquinonas, aminas aromáticas secundarias como difenilaminas, diferentes representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta 1 % en peso, referidas al peso de la masa moldeada termoplástica.

Como estabilizantes contra UV, que se usan en general en cantidades de hasta 2 % en peso, referidas a la masa moldeada, se mencionan diferentes resorcinoles, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas sustituidos.

15 Como colorantes pueden añadirse pigmentos y colorantes orgánicos e inorgánicos, como nigrosina y antraquinona. Por ejemplo en los documentos EP 1722984 B1, EP 1353986 B1 o DE 10054859 A1 se mencionan colorantes particularmente adecuados.

Además se prefieren ésteres o amidas de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados con 10 a 40, preferiblemente 16 a 22 átomos de C con alcoholes o aminas alifáticos saturados que tienen 2 a 40, preferiblemente 2 a 6 átomos de C.

20 Los ácidos carboxílicos pueden ser mono o divalentes. Como ejemplos se mencionan ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margárico, ácido dodecanodioico, ácido behénico y de modo particular preferiblemente ácido esteárico, ácido cáprico así como ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 a 40 átomos de C).

25 Los alcoholes alifáticos pueden ser mono a tetravalentes. Son ejemplos de alcoholes n-butanol, n-octanol, estearilalcohol, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, en los que se prefieren glicerina y pentaeritritol.

30 Las aminas alifáticas pueden ser mono a trivalentes. Son ejemplos de ellas estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, di(6-aminohexil)amina, en las que se prefieren de modo particular etilendiamina y hexametilendiamina. Los ésteres o amidas preferidos son de modo correspondiente glicerindiesterato, glicerintriestearato, etilendiaminadiesterato, glicerinmonopalmitato, glicerintrilaurato, glicerinmonobehenato y pentaeritritiltetrasterato.

Pueden usarse en combinación también mezclas de diferentes ésteres o amidas o ésteres con amidas, en los que la relación de mezcla es cualquiera.

35 Otros lubricantes o agentes para retirar del molde son usados comúnmente en cantidades de hasta 1 % en peso. Se prefieren ácidos grasos de cadena larga (por ejemplo ácido esteárico o ácido behénico), sus sales (por ejemplo estearato de Ca o Zn) o cera montana (mezclas de ácidos carboxílicos saturados de cadena recta, con longitudes de cadena de 28 a 32 átomos de C) así como montanato de Ca o Na así como ceras de polietileno o polipropileno de bajo peso molecular.

40 Como ejemplos de plastificantes se mencionan dioctiléster de ácido ftálico, dibenciléster de ácido ftálico, butilbenciléster de ácido ftálico, aceite de hidrocarburos, N-(n-butil)bencenosulfonamida.

Las masas moldeadas de acuerdo con la invención pueden contener aún 0 a 2 % en peso de polimerizados de etileno que tienen flúor. Son polimerizados de etileno con un contenido de flúor de 55 a 76 % en peso, preferiblemente 70 a 76 % en peso.

45 Son ejemplos de ello politetrafluoroetileno (PTFE), copolímeros de tetrafluoroetilen-hexafluoro-propileno o copolimerizados de tetrafluoroetileno con pequeñas cantidades (por regla general hasta 50 % en peso) de monómeros con insaturación etilénica que pueden formar copolímeros. Estos son descritos por ejemplo por Schildknecht en "Vinyl and Related Polymers", editorial Wiley, 1952, páginas 484 a 494 y por Wall en "Fluorpolymers" (Wiley Interscience, 1972).

50 Estos polimerizados de etileno que tienen flúor están presentes distribuidos de manera homogénea en las masas moldeadas y exhiben preferiblemente un tamaño de partícula d_{50} (promedio aritmético) en el intervalo de 0,05 a 10 μm , en particular de 0,1 a 5 μm . Se alcanzan estos pequeños tamaños de partícula de modo particular

preferiblemente mediante el uso de dispersiones acuosas de polimerizados de etileno que tienen flúor y su incorporación en un fundido de poliéster.

5 Las masas moldeadas termoplásticas de acuerdo con la invención pueden ser preparadas según procedimientos de por sí conocidos, mediante mezcla de los componentes de partida en dispositivos corrientes de mezcla como extrusores de tornillo, molinos Brabender o molinos Banbury y subsiguiente extrusión. Después de la extrusión puede enfriarse y desmenuzarse el producto de extrusión. También pueden mezclarse previamente componentes individuales (por ejemplo aplicación o mezcla en tambor del componente B) sobre el granulado) y entonces los materiales de partida restantes ser añadidos individualmente y/o así mismo mezclados. Las temperaturas de mezcla están por regla general en 230 a 290°C. Preferiblemente puede alimentarse el componente B) también
10 caliente o añadirse directamente en la entrada del extrusor.

Según otra forma preferida de trabajo, los componentes B) así como dado el caso C) pueden ser mezclados, confeccionados y granulados con un prepolímero de poliéster. El granulado obtenido es condensado en fase sólida a continuación bajo gas inerte, de modo continuo o discontinuo, a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente A), hasta la viscosidad deseada.

15 En otro método preferido de fabricación se fabrica primero un lote (concentrado) de A) y B), en el que se incorpora el componente B hasta 20 % en peso, preferiblemente hasta 10 % en peso en A) (referido a A) + B)). Este concentrado es dosificado al poliéster (sin aditivos) como granulado en la fabricación del producto de extrusión en tubo o en perfil, o mezclado previamente por ejemplo en el mezclador de bamboleo, confeccionado y extrudido como parte moldeada en la correspondiente relación de cantidad.

20 Las masas moldeadas o cuerpos moldeados de acuerdo con la invención exhiben una reducida emisión de TOC, preferiblemente inferior a 100, en particular inferior a 80 y de modo muy particular preferiblemente inferior a 65 ppm (de acuerdo con VDA 277).

Son ejemplos de aplicaciones y partes moldeadas:

Partes moldeadas: cavidades y partes moldeadas embutidas en profundidad o moldeadas por inyección

25 Empaques para cosméticos: lápices labiales y lápices para maquillaje, empaques para crema para el cabello, productos para el cuidado del cabello, productos para el cuidado dental.

Empaques para medicamentos, inyectores, jeringas, empaques embutidos en profundidad para comprimidos.

Empaques para alimentos: cápsulas para café, platos precocidos, empaques adecuados para llenado en caliente y esterilización (productos cárnicos, mermeladas, productos lácteos), eventualmente con uso múltiple.

30 Componentes en contacto con agua para beber, como por ejemplo componentes para instalaciones domésticas, objetos para el contacto con alimentos, como por ejemplo cubiertos, manijas para sartenes, etc.

Componentes de aparatos de cocina en contacto con alimentos, como por ejemplo partes para conducción de agua de máquinas para café (unidades de escaldado), extractores de jugo, etc.

Espacio interior para automóviles: sistemas cinemáticos.

35 Ejemplos

Se usaron los siguientes componentes.

Componente A polibutilentereftalato (PBT) con un MVR de 106,7 cm³/g 10 min (de acuerdo con ISO 1133 a 250 °C/2,16 kg) y VZ de 88,4 ml/g (de acuerdo con ISO 1628).

El contenido residual fue de 100 ppm.

40 Componente B/1 ácido poliacrílico con un promedio de peso molecular (M_w) de 5000 g/mol (de acuerdo con GPC) como solución acuosa al 49 % (Sokalan® PA 25 XS der BASF SE)

Valor de pH: 2

Viscosidad: 500 mPas

45 Componente B/2 copolímero de ácido poliacrílico-anhídrido maleico como solución al 50 % (Sokalan ® CP 10 S de la compañía BASF SE)

M_w 4000 g/mol

Valor de pH: 1,5

Viscosidad: 150 mPas

Componente B/1V hipofosfito de sodio

Componente B/2V polímero de estireno-ácido acrílico con grupo funcional epóxido (Joncryl®ADR-4368)

5 Componente C pentaeritritiltetraestearato

10 Todos los pesos moleculares B1 / B2 fueron determinados por medio de GPC. Las condiciones usadas para GPC son como sigue: 2 columnas (Suprema Linear M) y una precolumna (precolumna Suprema), todas de la marca Suprema-Gel (HEMA) de la compañía Polymer Standard Services (Mainz Alemania), fueron operadas a 35 °C con una tasa de flujo de 0,8 ml/min. Como eluyente se usó la solución acuosa amortiguada con TRIS a pH 7, a la cual se había añadido NaCl 0,15 M y NaN₃ 0,01 M. La calibración ocurrió con un estándar Na-PAA, cuya curva integral de distribución de peso molecular había sido determinada mediante acoplamiento de difracción de luz láser-SEC, de acuerdo con el procedimiento de calibración de M.J.R. Cantow entre otros (J. Polym. Sci., A-1,5 (1967) 1391-1394), sin embargo sin la corrección de concentración propuesta allí. A todas las muestras se ajustó a un pH de 7 con una soda cáustica al 50 % en peso. Se diluyó con agua completamente desmineralizada una parte de la solución hasta un contenido de sólidos de 1,5 mg/ml y se agitó por 12 horas. A continuación se filtraron las muestras y se inyectaron 100 µl a través de un Sartorius Minisart RC (0.2 µm).

20 Se sometió a extrusión el componente A con diferentes aditivos en un extrusor de doble tornillo a una temperatura de fusión de 265-275 °C, un rendimiento de 5 kg/h y un número de rotaciones de 300 min⁻¹. La dosificación de los aditivos (en solución acuosa) ocurrió con el granulado con alimentación en frío. Los porcentajes en peso indicados en la tabla se refieren al aditivo B puro, sin solvente.

El material extrudido fue esparcido continuación hasta dar placas de las dimensiones 60 x 60 x 0,5 mm.

Análisis de la cantidad de emisiones:

25 El análisis de la cantidad de emisiones ocurrió de acuerdo con VDA 277, un procedimiento estándar de la asociación de industria de automóviles, para la determinación de la TOC (= emisión de carbono orgánico total). En el VDA 277 se investigan materiales no metálicos para automóviles, respecto a su emisión de carbono. Al respecto, después de su confección se desmenuzan las placas moldeadas por inyección o el granulado y se colocan en un recipiente de vidrio, el cual se sella. A continuación se almacenan las muestras por 5 horas a 120 °C. Después de ello se analiza en el cromatógrafo de gases el volumen de gas por encima de las muestras, (GC de espacio de cabeza). Al respecto, se determina la emisión en mg de carbono (TOC) por gramo de muestra.

30 En las tablas se encuentran las composiciones de las masas moldeadas y los resultados de las mediciones.

Tabla 1a

	V/1	Ejemplo de comparación 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2
	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]
A	99,35	98,85	99,05	98,85
C	0,65	0,65	0,65	0,65
B/1V	-	0,5	-	-
B/1	-	-	0,3	-
B/2	-	-	-	0,5

Tabla1b

Composición	TOC ¹⁾ de acuerdo con VDA 277 [ppm]	TOC ²⁾ [ppm]	VZ [ml/g]
V/1	239	-	-
V/2	128	-	-

ES 2 650 113 T3

Ejemplo 1	46	-	87
Ejemplo 2	54	19	88
¹⁾ en el cuerpo de la muestra ²⁾ en el granulado			

Tabla 2

Composición [% en peso]	V3	V4	V5	V6
A	100	99,8	99,5	98
B/2V	-	0,2	0,5	2
TOC ²⁾ [ppm]	114	74	71	98
VZ [ml/g]	89	91	99	115

REIVINDICACIONES

1. Masas termoplásticas moldeadas, que contienen
- A) 30 a 99,99 % en peso de un poliéster, constituido por 50 a 100 % en peso de por lo menos un polialquiltereftalato A1), referido a A) y 0 a 50 % en peso de un poliéster A2), diferente de A1,
- 5 B) 0,01 a 2 % en peso de un polímero de ácido acrílico, constituido por
- B1) 70 a 100 % en peso de ácido acrílico
- B2) 0 a 30 % en peso de por lo menos otro monómero con insaturación etilénica que puede formar copolímeros con ácido acrílico, elegido de entre el grupo de los ácidos carboxílicos con una insaturación etilénica,
- C) 0 a 70 % en peso de otros aditivos,
- 10 en las que la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) a C) da como resultado 100 %.
2. Masas termoplásticas moldeadas de acuerdo con la reivindicación 1, en las que el componente B) exhibe un valor de pH inferior a 4.
3. Masas termoplásticas moldeadas de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en las que el componente B) exhibe un promedio de peso molecular M_w de 1000 a 12 000 g/mol.
- 15 4. Masas termoplásticas moldeadas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en las que el componente B) está constituido por
- B1) 85 a 100 % en peso de ácido acrílico
- B2) 0 a 15 % en peso de monómeros que pueden formar copolímeros de acuerdo con la reivindicación 1
- 20 5. Masas termoplásticas moldeadas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en las que los comonómeros son elegidos de entre el grupo de ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido mesacónico o sus mezclas.
6. Masas termoplásticas moldeadas de acuerdo con la reivindicación 1, en las que en el polialquiltereftalato A1) hasta 70 % molar de los ácidos dicarboxílicos aromáticos es reemplazado por ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos.
- 25 7. Uso de polímeros B) de ácido acrílico, para reducir la emisión de TOC (carbono orgánico total) de los poliésteres A) de acuerdo con la reivindicación 1.
8. Masas moldeadas de poliéster de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, con una emisión de TOC inferior/igual a 100 ppm (de acuerdo con VDA 277).
- 30 9. Uso de masas moldeadas de poliéster de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6 y 8 para la fabricación de fibras, láminas cuerpos moldeados.
10. Fibras, láminas, cuerpos moldeados obtenibles de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8 con una emisión de TOC inferior/igual a 100 ppm (de acuerdo con VDA 277).
- 35 11. Cuerpos moldeados de todo tipo de acuerdo con la reivindicación 10, que son usados en alimentos, productos cosméticos, medicamentos, aplicaciones de agua para beber, en el espacio interior de vehículos automotores o para sistemas cinemáticos.