

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 821 136**

51 Int. Cl.:

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2017 PCT/EP2017/071535**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2018 WO18050426**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2017 E 17758154 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020 EP 3512913**

54 Título: **Poliéster para extrusión de perfiles y/o extrusión de tuberías**

30 Prioridad:

14.09.2016 EP 16188762

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

23.04.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KNIESEL, SIMON y
KLENZ, RAINER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 821 136 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

Poliéster para extrusión de perfiles y/o extrusión de tuberías

La invención se refiere al uso de masas termoplásticas de moldeo que contienen como componentes esenciales

A) 29 a 99,99% en peso de un poliéster,

5 B) 0,01 a 10% en peso de un ionómero compuesto por al menos un copolímero de

B₁) 30 a 99,9% en peso de etileno

B₂) 0 a 60% en peso de 1-octeno o 1-buteno o propileno o mezclas de los mismos y

B₃) 0,01 a 70% en peso de monómeros funcionales, y los monómeros funcionales se seleccionan del grupo de ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico, grupos de éster de ácido carboxílico o mezclas de los mismos,

10 en cuyo caso el componente B) es neutralizado en al menos al 20% con iones de metales alcalinos, con respecto al 100% en peso A) y B) y, además

C) 0 a 70% en peso de otros aditivos, donde la suma del % en peso de A) a C) es 100%,

para la producción de revestimientos de cables o revestimientos de fibra óptica mediante moldeo por soplado, extrusión de perfiles y/o extrusión de tuberías.

15 La invención también se refiere a revestimientos de cables o de fibras ópticas, obtenibles mediante moldeo por soplado, extrusión de perfiles y/o extrusión de tuberías.

Este tipo de componentes B) se conocen generalmente como modificadores de impacto para termoplásticos. No se ha investigado la idoneidad de tales compuestos para el revestimiento de cables, etc.

20 Los criterios de idoneidad como revestimientos de cable y fibra óptica son conocidos, por ejemplo, por la publicación WO99/20452; aquí se usa un poliéster especialmente preparado con comportamiento de material fundido definido.

Para el revestimiento de fibras ópticas se requiere un termoplástico que pueda extrudirse bien y que solidifique de modo particularmente rápido, con alta rigidez, generalmente politereftalato de butileno de peso molecular particularmente alto. También es particularmente adecuado un PBT nucleado con talco, que permite altas velocidades de caudal y buenas propiedades del producto en el cable terminado debido a una cristalización particularmente rápida.

25 El revestimiento se realiza mediante un procedimiento en el que una o más fibras de vidrio son revestidas con un revestimiento extrudido por medio de una boquilla anular a velocidades de hasta 800 m/min. El estado de la técnica es la introducción de un gel de poliolefina entre la fibra de vidrio y la cubierta de poliéster directamente en la boquilla anular para proteger aún más la fibra de vidrio. Los revestimientos resultantes son tubos de paredes delgadas (espesor típico de pared de 0,05 mm a 2 mm) de pequeño diámetro (0,5 a 6 mm), que se fabrican en un procedimiento de extrusión continuo con longitudes muy largas (varios km). El número de hilos de fibra óptica utilizados (actualmente hasta 144) es un factor parcialmente determinante en el diámetro y espesor de pared del revestimiento. El revestimiento protege las fibras de vidrio internas de influencias externas como, por ejemplo, cargas mecánicas (cargas de pandeo y torsión) y contaminación.

30 Un procedimiento de fabricación eficiente para el revestimiento se caracteriza por el hecho de que el PBT permite una alta velocidad de extracción durante la extrusión y al mismo tiempo crea un tubo con la sección transversal más circular y espesor de pared uniforme, muy buenas propiedades mecánicas y muy buena calidad de superficie.

35 Por el documento WO 2014/146912 se conocen masas de poliéster para moldeo que son adecuadas para fibras ópticas, en cuyo caso estas sales inorgánicas de metales alcalinos están contenidas en una concentración más alta. Masas de moldeo de este tipo son desventajosas durante el tratamiento ya que los enlaces de éster se disocian por los grupos básicos (degradación del polímero) y en los carbonatos alcalinos se forma espuma en la boquilla, lo cual conduce a depósitos en la boquilla durante el tratamiento, lo que a su vez puede conducir a la formación de defectos en la superficie de revestimiento de cables.

40 Por el documento JP-A1982/0029159 se conocen revestimientos que son adecuados para alambres metálicos y están compuestos por copolímeros de etileno que tienen grupos ácidos y conducen a los mismos inconvenientes durante el tratamiento. El documento DE 197 45 921 A1 describe el uso de masas de moldeo de poliéster termoplástico para la fabricación de artículos moldeados tales como revestimientos de cables y/o revestimientos de fibras ópticas mediante moldeo por soplado, extrusión de perfiles y/o extrusión de tubos.

45 Por lo tanto, el objeto de la presente invención era proporcionar masas de poliéster para moldeo que cumplieran criterios tales como alta rigidez, resistencia, baja absorción de agua, rápida cristalización y que, en particular, cumplan con los anteriores criterios de capacidad de transformación mediante moldeo por soplado, extrusión de perfiles y/o

tuberías en cables y/o revestimientos de fibra óptica. Por consiguiente, se ha encontrado el uso definido al principio. Las formas de realización preferidas se pueden deducir de las reivindicaciones dependientes.

5 Las masas de moldeo según la invención contienen como componente A) de 29 a 99,99, preferentemente de 89 a 99,9 y especialmente de 92 a 99,5% en peso de al menos un poliéster termoplástico, con respecto a los componentes A) y B).

Al menos uno de los poliésteres del componente A) es un poliéster parcialmente cristalino. Se prefieren los componentes A) que contienen al menos 50% en peso de poliésteres parcialmente cristalinos. Esta fracción es particularmente preferible del 70% en peso (en cada caso con respecto al 100% en peso de A)).

10 Con respecto al 100% de las masas de moldeo de A) a C) (es decir, incluyendo C)), estos contienen 30 a 100 % de A) + B), preferiblemente 50 a 100

0 a 70 % de C), preferiblemente de 0 a 50, en particular de 0 a 10% en peso.

Una parte esencial de los valores de referencia anteriores es que la fracción del componente B) siempre se refiere al poliéster, ya que esta proporción debe estar dentro de los límites mencionados.

15 En general, se utilizan poliésteres A) basados en ácidos dicarboxílicos aromáticos y un compuesto dihidroxi-alifático o -aromático.

Los ácidos dicarboxílicos preferidos son ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido tereftálico y ácido isoftálico o mezclas de los mismos. Hasta un 30 % molar, preferiblemente no más de un 10 % molar, de los ácidos dicarboxílicos aromáticos se pueden reemplazar por ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos tales como ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácidos dodecanodioicos y ácidos ciclohexanodicarboxílicos.

20 De los compuestos dihidroxi-alifáticos 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 mezclas de los mismos.

Un primer grupo de poliésteres preferidos son los poli (tereftalatos de alquileo), en particular aquellos con 2 a 10 átomos de carbono en la fracción de alcohol.

25 Tales poli(tereftalatos de alquileo) mismos son conocidos y están descritos en la bibliografía. Contienen un anillo aromático en la cadena principal que proviene del ácido dicarboxílico aromático. El anillo aromático también puede estar sustituido, por ejemplo, por halógeno tal como cloro y bromo o por grupos alquilo de C₁ a C₄ tales como grupos metilo, etilo, i- o n-propilo y n-, i- o t-butilo.

30 Estos politereftalatos de alquileo se pueden preparar de una manera conocida *per se* haciendo reaccionar ácidos dicarboxílicos aromáticos, sus ésteres u otros derivados formadores de ésteres con compuestos dihidroxi-alifáticos.

35 Los poliésteres (A) particularmente preferidos son poli (tereftalatos de alquileo) que se derivan de alcanodioles que tienen de 2 a 6 átomos de carbono. De éstos, se prefieren particularmente el politereftalato de etileno, el politereftalato de propileno y el politereftalato de butileno o mezclas de los mismos. También se prefieren PET y/o PBT que contienen hasta 1% en peso, preferiblemente hasta 0,75% en peso, de 1,6-hexanodiol y/o 2-metil-1,5-pentanodiol como otras unidades monoméricas.

El índice de viscosidad del poliéster (A) se encuentra generalmente en el intervalo de 50 a 220, preferiblemente al menos 140 ml/g, en particular al menos 145 ml/g (medido en una solución al 0,5% en peso en una mezcla de fenol/o-diclorobenceno (relación en peso 1:1 a 25°C) según ISO 1628).

40 Particularmente preferidos son los poliésteres cuyo contenido de grupos terminales carboxilo es de 0 a 100 meq/kg, preferiblemente de 10 a 50 meq/kg y en particular de 15 a 40 meq/kg de poliéster. Tales poliésteres se pueden preparar, por ejemplo, según el procedimiento de la publicación DE-A 44 01 055. El contenido de grupos carboxilo terminales generalmente se determina mediante procedimientos de titulación (por ejemplo, potenciometría).

45 Como componente A) las masas de moldeo especialmente preferidas contienen una mezcla de poliésteres, al menos uno de los cuales es PBT. La fracción, por ejemplo, del politereftalato de etileno en la mezcla es preferiblemente hasta de 50, en particular de 10 a 35% en peso, con respecto a 100 % en peso de A).

Además, es ventajoso utilizar reciclados de PET (también denominados PET de desecho), opcionalmente mezclados con politereftalatos de alquileo como PBT.

Generalmente por reciclados se entiende:

1) el llamado reciclado postindustrial: se trata de residuos de fabricación durante policondensación o durante tratamiento, por ejemplo, bebederos en el caso de moldeo por inyección, productos de partida en moldeo por inyección o extrusión o secciones de borde de placas o láminas extrudidas.

5 2) Reciclado postconsumo: son artículos de plástico que se recogen y transforman después de su uso por parte del consumidor final. Con mucho, los artículos dominantes en términos de cantidad son las botellas de PET moldeadas por soplado para agua mineral, refrescos y jugos.

Ambos tipos de reciclado pueden estar en forma de triturado o en forma de gránulos. En este último caso, después de la separación y purificación, los materiales reciclados crudos se funden y granulan en un extrusor. Esto facilita principalmente la manipulación, la capacidad de vertido y de dosificación para las etapas de tratamiento posteriores.

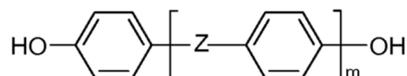
10 Se pueden usar material tanto granulado como también triturado, en cuyo caso la longitud máxima del borde debe ser de 10 mm, preferiblemente de menos de 8 mm.

Debido a la descomposición hidrolítica de los poliésteres durante el tratamiento (debido a vestigios de humedad), es aconsejable secar previamente el reciclado. El contenido de humedad residual después del secado es preferiblemente <0,2%, en particular < 0,05%.

15 Como grupo adicional deben mencionarse poliésteres totalmente aromáticos que se derivan de ácidos dicarboxílicos aromáticos y compuestos dihidroxi-aromáticos.

20 Los compuestos ya descritos para los poli(tereftalatos de alquileno) son adecuados como ácidos dicarboxílicos aromáticos. Preferiblemente se utilizan mezclas de 5 a 100 % molar de ácido isoftálico y de 0 a 100 % molar de ácido tereftálico, en particular mezclas de aproximadamente 80% de ácido tereftálico con 20% de ácido isoftálico hasta mezclas aproximadamente equivalentes de estos dos ácidos.

Los compuestos dihidroxi-aromáticos tienen preferiblemente la fórmula general



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

Como compuestos de origen de estos compuestos pueden mencionarse, por ejemplo

Dihidroxidifenilo,

Di-(hidroxifenil)alcano,

30 Di-(hidroxifenil)cicloalcano,

Sulfuro de di(hidroxifenilo),

Éter de di(hidroxifenilo),

Di-(hidroxifenil)cetona,

di-(hidroxifenil)sulfóxido,

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

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

Resorcinol e

Hidroquinona y sus derivados alquilados o halogenados en el anillo.

De estos se prefieren

40 4,4'-dihidroxidifenilo,

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

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

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

5 1,1-di-(4'-hidroxifenil) ciclohexano,

3,4'-dihidroxibenzofenona,

4,4'-dihidroxidifenilsulfona y

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

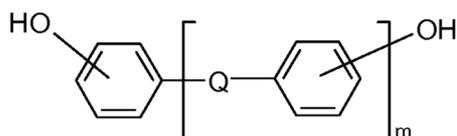
o mezclas de los mismos.

10 Por supuesto, también es posible utilizar mezclas de poli(tereftalatos de alquileo) y poliésteres totalmente aromáticos. Estos contienen generalmente de 20 a 98% en peso de poli (tereftalato de alquileo) y de 2 a 80% en peso de poliéster completamente aromático.

Por supuesto, también se pueden usar copolímeros de bloques de poliéster tales como copolietésteres. Tales productos son conocidos *per se* y se describen en la bibliografía, por ejemplo, en la publicación US-A 3 651 014. Los

15 productos correspondientes también están disponibles comercialmente, por ejemplo, Hytel® (DuPont).

Según la invención, por poliésteres también se deben entender los policarbonatos libres de halógenos. Policarbonatos libres de halógenos adecuados son, por ejemplo, los basados en difenoles de fórmula general



20 donde Q significa un enlace sencillo, un alquileo de C₁ a C₈, un alquilideno de C₂ a C₃, un grupo cicloalquilideno de C₃ a C₆, un grupo arileno de C₆ a C₁₂, y -O-, -S- o -SO₂- y m es un número entero de 0 a 2.

Los difenoles también pueden tener sustituyentes en los residuos fenileno, tales como alquilo de C₁ a C₆ o alcoxi de C₁ a C₆.

25 Los difenoles preferidos de la fórmula son, por ejemplo, hidroquinona, resorcinol, 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano. Se prefieren particularmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y 1,1-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexano, y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

Como componente A son adecuados tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos; además del homopolímero de bisfenol A, se prefieren los copolicarbonatos de bisfenol A.

30 Los policarbonatos adecuados pueden ramificarse de manera conocida, preferiblemente incorporando 0,05 a 2,0 moles %, con respecto a la suma de los difenoles utilizados, de compuestos al menos trifuncionales, por ejemplo, aquellos con tres o más de tres grupos OH fenólicos.

Los policarbonatos que se han mostrado especialmente adecuados tienen viscosidades relativas η_{rel} de 1,10 a 1,50, en particular de 1,25 a 1,40. Esto corresponde a pesos moleculares promedio M_w (promedio en peso) de 10 000 a 200 000, preferiblemente de 20 000 a 80 000 g/mol.

35 Los difenoles de la fórmula general son conocidos *per se* o pueden prepararse mediante procedimientos conocidos.

Los policarbonatos se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar los difenoles con fosgeno mediante el procedimiento interfacial o con fosgeno mediante el procedimiento en fase homogénea (el llamado procedimiento de piridina), en cuyo caso se alcanza el peso molecular a ajustar de manera conocida mediante una cantidad correspondiente de interruptores de cadena conocidos. (con respecto a policarbonatos que contienen

40 polidiorganosiloxano, véase, por ejemplo, la publicación DE-OS 33 34 782).

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

45

- 5 Policarbonatos libres de halógenos en el contexto de la presente invención significa que los policarbonatos están compuestos por difenoles libres de halógenos, interruptores de cadena libres de halógenos y, opcionalmente, agentes de ramificación libres de halógenos, en cuyo caso el contenido de cantidades menores en ppm de cloro hidrolizable que resulta, por ejemplo, de la fabricación de policarbonatos con fosgeno según el procedimiento de interfaz de fase, no debe considerarse como contenido de halógeno en el sentido de la invención. Tales policarbonatos con niveles de ppm de cloro hidrolizable son policarbonatos libres de halógenos en el sentido de la presente invención.
- Como otros componentes A) adecuados pueden mencionarse poliéstercarbonatos amorfos, en cuyo caso el fosgeno ha sido sustituido durante la preparación por unidades de ácido dicarboxílico aromático, como unidades de ácido isoftálico y/o ácido tereftálico. En este punto se hace referencia al documento EP-A 71 1 810 para más detalles.
- 10 En el documento EP-A 365 916 se describen otros copolicarbonatos adecuados con residuos cicloalquilo como unidades monoméricas.
- Como componente B) las masas de moldeo según la invención contienen del 0,01 al 10, preferentemente del 0,1 al 7 y en particular del 0,5 al 5% en peso, con respecto al 100% en peso de A) + B) + C), de un ionómero compuesto a partir de al menos un copolímero de
- 15 B₁) 30 a 99,9% en peso de etileno
- B₂) 0 a 60% en peso de 1-octeno o 1-buteno o propileno o mezclas de los mismos y
- B₃) 0,01 a 70% en peso de monómeros funcionales, en cuyo caso los monómeros funcionales se seleccionan del grupo de ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico, grupos éster de ácido carboxílico o mezclas de los mismos,
- 20 y el componente B) es neutralizado en al menos 20% con iones de metales alcalinos; preferiblemente es neutralizado en al menos 35%, en particular en al menos 50% con iones de metales alcalinos.
- Los iones de metales alcalinos preferidos son sodio o potasio o mezclas de los mismos.
- El porcentaje de neutralización se determina mediante espectrómetros AAS de llama. (Dispositivo Shimadzu SpectrAA-7000), espectrometría de absorción atómica = AAS.
- 25 Según Römpp Online Lexikon, editorial Georg Thieme Verlag, agosto de 2008, por ionómero se entienden los polímeros iónicos que contienen grandes fracciones de monómeros hidrófugos y, en su mayoría, pequeñas fracciones de comonómeros que portan grupos iónicos.
- Estos pueden obtenerse por copolimerización directa y convertirse en sales mediante una reacción posterior (por ejemplo, con soluciones alcalinas).
- 30 Los componentes preferidos B₃) se construyen a partir de un ácido mono o dicarboxílico etilénicamente insaturado o un derivado funcional de dicho ácido.
- Dichos componentes preferidos B₃) están compuestos de ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico, ácido maleico, ácido fumárico o un (met) acrilato que tiene de 1 a 18 átomos de carbono.
- En principio, son adecuados todos los ésteres de alquilo de C₁-C₁₈ primarios, secundarios y terciarios del ácido acrílico o del ácido metacrílico, pero se prefieren los ésteres con 1 a 12 átomos de carbono, en particular con 2 a 10 átomos de carbono.
- 35 Ejemplos de estos son acrilatos de metilo, etilo, propilo, n-, i-butilo y t-butilo, 2-etilhexilo, octilo y decilo o los correspondientes ésteres de ácido metacrílico. De estos, se prefieren particularmente el acrilato de n-butilo y el acrilato de 2-etilhexilo.
- 40 En lugar de los ésteres o además de estos, los polímeros de olefina pueden contener monómeros que tienen monómeros con función ácido latente de ácidos mono o dicarboxílicos etilénicamente insaturados.
- Como monómeros B₃) pueden mencionarse, por ejemplo, ésteres de alquilo terciario de ácido acrílico, ácido metacrílico, en particular acrilato de terc-butilo, metacrilato de terc-butilo o derivados de ácido dicarboxílico tales como monoésteres de ácido maleico y ácido fumárico o derivados de estos ácidos.
- 45 Por monómeros con función ácido latente se entienden aquellos compuestos que forman grupos ácidos libres en las condiciones de polimerización o cuando los polímeros de olefina se incorporan a las masas de moldeo.
- Los componentes B) preferidos son aquellos en los que el componente B) se compone de
- B₁) 35 a 89,95, preferiblemente 40 a 89,9% en peso de etileno
- B₂) 10 a 60, preferiblemente 10 a 30% en peso de 1-octeno o 1-buteno o propileno o mezclas de los mismos y

B₃) 0,05 a 50, preferiblemente 0,1 a 30% en peso de monómeros funcionales según la reivindicación 1.

Los componentes B) particularmente preferidos son aquellos en los que el componente B) se compone de

B₁) 50 a 98, preferiblemente 80 a 97% en peso de etileno

B₂) 0 a 50% en peso de 1-octeno o 1-buteno o propileno o mezclas de los mismos y

5 B₃) 2 a 50, preferiblemente 3 a 20% en peso de monómeros funcionales según la reivindicación 1.

Los copolímeros de etileno descritos anteriormente se pueden preparar mediante procedimientos conocidos *per se*, preferiblemente mediante copolimerización aleatoria a alta presión y temperatura elevada.

El índice de fusión de los copolímeros de etileno está generalmente en el intervalo de 1 a 80 g/10 min (medido a 190°C y 2,16 kg de carga).

10 El peso molecular de estos copolímeros de etileno- α -olefina está entre 10.000 y 500.000 g/mol, preferentemente entre 15.000 y 400.000 g/mol (M_n, determinado mediante GPC en 1,2,4-triclorobenceno con calibración PS).

15 En una forma de realización particular, se utilizan copolímeros de etileno- α -olefina preparados mediante los denominados catalizadores de sitio único (single site catalysts). Se pueden encontrar más detalles en la Patente de Estados Unidos No. 5,272,236. En este caso, los copolímeros de etileno- α -olefina tienen una distribución de peso molecular de menos de 4, preferiblemente menos de 3,5, que es estrecha para las poliolefinas.

Como componente C), las masas de moldeo según la invención pueden contener de 0 a 70, en particular hasta 50% en peso de otros aditivos y coadyuvantes de tratamiento que son diferentes de B) y/o A), con respecto al 100% en peso % de A), B) y C).

20 Los aditivos C) habituales se encuentran, por ejemplo, en cantidades de hasta el 40, preferiblemente hasta el 15% en peso de polímeros elásticos de caucho (a menudo también denominados modificadores de impacto, elastómeros o cauchos).

Ejemplos de modificadores de impacto son los cauchos, que pueden tener grupos funcionales. También se pueden usar mezclas de dos o más cauchos modificadores de impacto diferentes.

25 Los cauchos que aumentan la tenacidad de las masas de moldeo contienen generalmente un componente elastomérico que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a -10°C, preferiblemente inferior a -30°C, y contienen al menos un grupo funcional que puede reaccionar con la poliamida. Los grupos funcionales adecuados son, por ejemplo, ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, carboxamida, grupos carboximida, amino, hidroxilo, epóxido, uretano u oxazolona, preferiblemente grupos anhídrido de ácido carboxílico.

30 Los cauchos funcionalizados preferidos incluyen cauchos poliolefinicos funcionalizados que se componen de los siguientes componentes:

1. 40 a 99% en peso de al menos una alfa-olefina con 2 a 8 átomos de carbono,

2. 0 a 50% en peso de un dieno,

3. 0 a 45% en peso de un éster de alquilo C₁-C₁₂ de ácido acrílico o ácido metacrílico o mezclas de dichos ésteres,

35 4. 0 a 40% en peso de un ácido mono o dicarboxílico de C₂-C₂₀ etilénicamente insaturado o un derivado funcional de dicho ácido,

5. 0 a 40% en peso de un monómero que contiene un grupo epóxido, y

6. 0 a 5% en peso de otros monómeros polimerizables por radicales libres,

en cuyo caso la suma de los componentes 3) a 5) es de al menos 1 a 45% en peso con respecto a los componentes 1) a 6).

40 Como ejemplos de alfa-olefinas adecuadas se pueden mencionar etileno, propileno, 1-butileno, 1-pentileno, 1-hexileno, 1-heptileno, 1-octileno, 2-metilpropileno, 3-metil-1-butileno y 3-etil-1-butileno; se prefieren etileno y propileno.

45 Monómeros de dieno adecuados que pueden mencionarse son, por ejemplo, dienos conjugados con 4 a 8 átomos de carbono, como isopreno y butadieno, dienos no conjugados con 5 a 25 átomos de carbono, como penta-1,4-dieno y 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 dicitopentadieno, y alquenal-norbornenos como 5-etiliden-2-norborneno, 5-butiliden-2-norborneno, 2-metil-5-norborneno, 2-isopropenil-5-norborneno y triciclodienos, tales como 3-metiltricyclo-(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadieno, o sus mezclas. Se prefieren hexa-1,5-dieno, 5-etiliden-norborneno y dicitopentadieno.

El contenido de dieno es preferiblemente del 0,5 al 50, en particular del 2 al 20 y de manera particularmente preferida del 3 al 15% en peso, con respecto al peso total del polímero olefínico. Ejemplos de ésteres adecuados son acrilatos de metilo, etilo, propilo, n-butilo, i-butilo y 2-etilhexilo, octilo y decilo o los correspondientes ésteres de ácido metacrílico. De estos, se prefieren particularmente el acrilato y metacrilato de metilo, etilo, propilo, n-butilo y 2-etilhexilo.

- 5 En lugar de los ésteres o además de estos, los polímeros de olefina también pueden contener monómeros con función ácido y/o con función ácido latente de ácidos mono o dicarboxílicos etilénicamente insaturados.

Ejemplos de ácidos mono o dicarboxílicos etilénicamente insaturados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de alquilo terciario de estos ácidos, en particular acrilato de terc-butilo y ácidos dicarboxílicos como ácido maleico y ácido fumárico, o derivados de estos ácidos y sus monoésteres.

- 10 Por monómeros con función de ácido latente se entienden aquellos compuestos que forman grupos ácidos libres en las condiciones de polimerización o cuando los polímeros olefínicos se incorporan a las masas de moldeo. Como ejemplos pueden mencionarse anhídridos de ácidos dicarboxílicos con 2 a 20 átomos de carbono, en particular anhídrido maleico y ésteres de alquilo de C₁-C₁₂ terciarios de los ácidos mencionados anteriormente, en particular acrilato de terc-butilo y metacrilato de terc-butilo.

- 15 Otros posibles monómeros son, por ejemplo, ésteres de vinilo y éteres de vinilo.

Se prefieren especialmente los polímeros olefínicos compuestos de 50 a 98,9, en particular de 60 a 94,85% en peso de etileno y de 1 a 50, en particular de 5 a 40% en peso de un éster de ácido acrílico o metacrílico, de 0,1 a 20,0, en particular de 0,15 a 15% en peso de acrilato de glicidilo y/o metacrilato de glicidilo, ácido acrílico y/o anhídrido maleico.

- 20 Cauchos funcionalizados particularmente adecuados son polímeros de etileno-metacrilato de metilo-metacrilato de glicidilo, etileno-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo, etileno-acrilato de metilo-acrilato de glicidilo y etileno-metacrilato de metilo-acrilato de glicidilo.

Los polímeros descritos anteriormente se pueden preparar mediante procedimientos conocidos *per se*, preferiblemente mediante copolimerización aleatoria a alta presión y temperatura elevada.

- 25 El índice de fusión de estos copolímeros se encuentra generalmente en el intervalo de 1 a 80 g/10 min (medido a 190°C y una carga de 2,16 kg).

Como otro grupo de cauchos adecuados pueden mencionarse cauchos de injerto de núcleo-cubierta. Se trata de cauchos de injerto preparados en emulsión, que se componen de al menos un componente duro y uno blando. Por componente duro normalmente se entiende un polímero con una temperatura de transición vítrea de al menos 25°C, y por componente blando se entiende un polímero con una temperatura de transición vítrea como máximo de 0°C. Estos productos tienen una estructura formada por un núcleo y al menos una cubierta, en cuyo caso la estructura resulta de la secuencia en la que se añaden los monómeros. Los componentes blandos se derivan generalmente de butadieno, isopreno, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo o siloxanos y opcionalmente de otros comonómeros. Pueden prepararse núcleos de siloxano adecuados, por ejemplo, partiendo de tetrasiloxano de octametiloligomérico cíclico o tetrasiloxano de tetraviniltetrametilo. Estos pueden hacerse reaccionar, por ejemplo, con dimetoxisilano de gamma-mercaptopropilmetilo en una polimerización catiónica con apertura de anillo, preferiblemente en presencia de ácidos sulfónicos, para dar los núcleos de siloxano blandos. Los siloxanos también pueden reticularse, por ejemplo, realizando la reacción de polimerización en presencia de silanos con grupos hidrolizables como halógeno o grupos alcoxi como tetraetoxisilano, trimetoxisilano de metilo o trimetoxisilano de fenilo. Los comonómeros adecuados aquí son, a modo de ejemplo, estireno, acrilonitrilo y monómeros reticulantes o con actividad de injerto con más de un doble enlace polimerizable, tales como ftalato de dialilo, divinilbenceno, diacrilato de butanodiol o (iso)cianurato de trialilo. Los componentes duros se derivan generalmente de estireno, alfa-metilestireno y sus copolímeros, en cuyo caso como comonómeros pueden mencionarse preferentemente acrilonitrilo, metacrilonitrilo y metacrilato de metilo.

- 45 Los cauchos de injerto núcleo-cubierta preferidos contienen un núcleo blando y una cubierta dura o un núcleo duro, una primera cubierta blanda y al menos otra cubierta dura. La incorporación de grupos funcionales, como los grupos de carbonilo, ácido carboxílico, anhídrido de ácido, amida de ácido, imida de ácido, éster de ácido carboxílico, amino, hidroxilo, epóxido, oxazolina, uretano, urea, lactama o halobencilo, se efectúa preferiblemente añadiendo monómeros apropiadamente funcionalizados durante la polimerización de la última cubierta. Los monómeros funcionalizados adecuados son, por ejemplo, ácido maleico, anhídrido maleico, mono- o diésteres de ácido maleico, (met)acrilato de terc-butilo, ácido acrílico, (met)acrilato de glicidilo y vinil-oxazolina. La fracción de monómeros con grupos funcionales asciende generalmente a un 0,1 hasta un 25% en peso, preferentemente a un 0,25 hasta un 15% en peso, con respecto al peso total del caucho de injerto núcleo-cubierta. La relación en peso de componentes blandos a duros es generalmente de 1 : 9 a 9 : 1, preferiblemente de 3 : 7 a 8 : 2.

Estos cauchos son conocidos *per se* y se describen, por ejemplo, en el documento EP-A-0 208 187. La incorporación de grupos oxazina para la funcionalización puede tener lugar, por ejemplo, según el documento EP-A-0 791 606.

- 55 Otro grupo de modificadores de impacto adecuados son los elastómeros de poliéster termoplásticos. Por elastómeros de poliéster se entienden copolietér-ésteres segmentados que contienen segmentos de cadena larga, que por lo

regular se derivan de poli(alquilen) éter glicoles y segmentos de cadena corta que se derivan de dioles y ácidos dicarboxílicos con bajo peso molecular. Tales productos son conocidos *per se* y se describen en la bibliografía; por ejemplo, en el documento US 3,651,014. Los productos correspondientes también están disponibles comercialmente bajo las denominaciones Hytrel™ (Du Pont), Armitel™ (Akzo) y Pelprene™ (Toyobo Co. Ltd.).

5 Por supuesto, también se pueden usar mezclas de diferentes cauchos.

Como materiales de carga C) fibrosos o en forma de partículas pueden mencionarse fibras de vidrio, esferas de vidrio, sílice amorfa, asbesto, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, creta, cuarzo en polvo, mica, sulfato de bario y feldespato. Materiales de carga C) fibrosos se utilizan en cantidades de hasta el 60% en peso, en particular hasta el 35% en peso, y materiales de carga en forma de partículas se utilizan en cantidades de hasta el 30% en peso, en particular hasta el 10% en peso.

Las fibras de aramida y las fibras de titanato de potasio pueden mencionarse como materiales de carga fibrosos preferidos; particularmente se prefieren fibras de vidrio como vidrio E. Estos se pueden utilizar como mechas o vidrio picado en formas habituales en el comercio.

15 Materiales de carga altamente absorbentes de láser, tales como fibras de carbono, negro de humo, grafito, grafeno o nanotubos de carbono se utilizan preferiblemente en cantidades por debajo del 1% en peso, de manera particularmente preferida por debajo del 0,05% en peso.

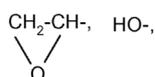
Los materiales de carga fibrosos se pueden pretratar superficialmente con un compuesto de silano para una mejor compatibilidad con el termoplástico.

Los compuestos de silano adecuados son los de fórmula general



en la que los sustituyentes tienen el siguiente significado:

X NH₂,



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

25 m es un número entero de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 2

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

Los compuestos de silano preferidos son trimetoxisilano de aminopropilo, trimetoxisilano de aminobutilo, trietoxisilano de aminopropilo, trietoxisilano de aminobutilo y los correspondientes silanos que contienen un grupo glicidilo como sustituyente X.

30 Los compuestos de silano se utilizan generalmente en cantidades de 0,05 a 5, preferiblemente de 0,1 a 1,5 y en particular de 0,2 a 0,5% en peso (con respecto a C) para el revestimiento de superficies.

También son adecuadas los materiales de carga minerales aciculares.

35 En el marco de la invención se entiende por materiales de carga minerales aciculares un material de carga mineral con un carácter acicular muy pronunciado. Un ejemplo es la wollastonita acicular. El mineral tiene preferiblemente una L/D (relación longitud / diámetro) de 8 : 1 a 35 : 1, preferiblemente de 8 : 1 a 11 : 1. Opcionalmente, el material de carga mineral puede haber sido pretratado con los compuestos de silano mencionados anteriormente; sin embargo, el pretratamiento no es absolutamente necesario.

40 Como componente C), en las masas termoplásticas de moldeo según la invención pueden utilizarse coadyuvantes de tratamiento convencionales como estabilizadores, retardadores de oxidación, agentes contra la descomposición térmica y la descomposición por luz ultravioleta, lubricantes y agentes desmoldantes, agentes de nucleación como fenilfosfinato de sodio, óxido de aluminio, dióxido de silicio, nailon 22 y colorantes como tintes y pigmentos. o plastificantes, etc.

Las masas de moldeo según la invención contienen de un 0 a un 5% en peso de talco como agente de nucleación C) preferido. Si se usa, se usa preferiblemente en cantidades de 0,001 a 4, en particular de 0,01 a 1% en peso.

45 El talco es un silicato de magnesio hidratado con la composición Mg₃[(OH)₂/Si₄O₁₀] o 3 MgO_x4SiO_{2x}H₂O. Estos llamados filosilicatos de tres capas tienen una estructura cristalina triclinica, monoclinica o rómbica con apariencia laminar. Mn, Ti, Cr, Ni, Na y K pueden estar presentes como otros oligoelementos, por lo que el grupo OH puede ser reemplazado por fluoruro.

Es particularmente preferible usar talco cuyo tamaño de partícula sea en 100% menor de 20 μm . La distribución del tamaño de partícula se determina normalmente mediante análisis de sedimentación y es preferiblemente <20 μm : 100% en peso, <10 μm : 99% en peso, <5 μm : 85% en peso, <3 μm : 60% en peso, < 2 μm : 43% en peso. Este tipo de productos están disponibles en el comercio como Micro-Talc I.T. extra.

5 Ejemplos de retardadores de oxidación y estabilizadores térmicos son fenoles y/o fosfitos estéricamente impedidos, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas como difenilaminas, diversos representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta 1% en peso, con respecto al peso de las masas termoplásticas de moldeo.

10 Como estabilizadores de UV pueden citarse diversos resorcinoles, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas sustituidos, que se utilizan generalmente en cantidades de hasta 2% en peso, con respecto a la masa de moldeo.

Como colorantes se pueden añadir pigmentos y tintes inorgánicos y orgánicos tales como nigrosina y antroquinonas. Los colorantes especialmente adecuados se mencionan, por ejemplo, en los documentos EP 1722984 B1, EP 1353986 B1 o DE 10054859 A1.

15 También se prefieren los ésteres o amidas de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados que tienen de 10 a 40, preferiblemente de 16 a 22 átomos de carbono con aminas o alcoholes alifáticos saturados que contienen de 2 a 40, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono.

Los ácidos carboxílicos pueden ser monovalentes o divalentes. Ejemplos son ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margárico, ácido dodecanodioico, ácido behénico y de manera especialmente preferida ácido esteárico, ácido cáprico y ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 a 40 átomos de carbono).

20 Los alcoholes alifáticos pueden ser de 1- a 4-valentes. Ejemplos de alcoholes son n-butanol, n-octanol, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol; se prefiere glicerina y pentaeritritol.

25 Las aminas alifáticas pueden ser de valencia 1 a 3. Los ejemplos incluyen estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametildiamina, di (6-aminohexil) amina; particularmente se prefieren etilendiamina y hexametildiamina. Los ésteres o amidas preferidos son por consiguiente diestearato de glicerina, triestearato de glicerina, diestearato de etilendiamina, monopalmitato de glicerina, trilaurato de glicerina, monobehenato de glicerina y tetraestearato de pentaeritritol.

También se pueden usar mezclas de diferentes ésteres o amidas o ésteres con amidas en combinación; la relación de mezcla es cualquiera.

30 Otros lubricantes y agentes desmoldantes se utilizan habitualmente en cantidades de hasta el 1% en peso. Estos son ácidos grasos de cadena larga (por ejemplo, ácido esteárico o ácido behénico), sus sales (por ejemplo, estearato de Ca o Zn) o ceras montana (mezclas de ácidos carboxílicos saturados de cadena recta con longitudes de cadena de 28 a 32 átomos de carbono) así como montanato de Ca o Na y polietileno de bajo peso molecular o ceras de polipropileno.

35 Como ejemplos de plastificantes pueden mencionarse ftalato de dioctilo, ftalato de dibencilo, ftalato de butilbencilo, aceites de hidrocarburos y N-(n-butil)bencenosulfonamida.

Las masas de moldeo según la invención también pueden contener de 0 a 2% en peso de polímeros de etileno que contienen flúor. Se trata de polímeros de etileno con un contenido de flúor del 55 al 76% en peso, preferentemente del 70 al 76% en peso.

40 Ejemplos de estos son politetrafluoroetileno (PTFE), copolímeros de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno o copolímeros de tetrafluoroetileno con fracciones más pequeñas (habitualmente hasta el 50% en peso) de monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados. Estos se describen, por ejemplo, por Schildknecht en "Vinyl and Related Polymers", editorial Wiley-Verlag, 1952, páginas 484 a 494 y por Wall en "Fluoropolymers" (Wiley Interscience, 1972).

45 Estos polímeros de etileno que contienen flúor están distribuidos homogéneamente en las masas de moldeo y tienen preferiblemente un tamaño de partícula d_{50} (promedio numérico) en el intervalo de 0,05 a 10 μm , en particular de 0,1 a 5 μm . Estos tamaños de partícula pequeños se pueden conseguir de forma especialmente preferente utilizando dispersiones acuosas de polímeros de etileno que contienen flúor e incorporándolos en una masa fundida de poliéster.

50 Las masas termoplásticas de moldeo según la invención se pueden preparar mediante procedimientos conocidos *per se*, mezclando los componentes de partida en dispositivos de mezcla habituales tales como extrusores de tornillo, molinos Brabender o molinos Banbury y luego extrudiéndolos. Después de la extrusión, el extrudido se puede enfriar y triturar. Los componentes individuales también se pueden mezclar previamente (por ejemplo, aplicar el componente o dar vueltas al mismo B) sobre el granulado) y luego los materiales de partida restantes se añaden individualmente y/o también mezclados. Las temperaturas de mezcla suelen ser de 230 a 290°C. El componente B) también se puede añadir preferentemente en caliente o directamente en la entrada del extrusor.

Según otro procedimiento preferido, los componentes B) y, dado el caso, C) se pueden mezclar con un prepolímero de poliéster, producir en serie y granular. A continuación, los gránulos obtenidos se condensan en fase sólida bajo gas inerte de forma continua o discontinua a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente A) hasta la viscosidad deseada.

5 En otro procedimiento de fabricación preferido, se produce primero un lote (concentrado) a partir de A) y B), en el cual el componente B está incorporado hasta en 30% en peso, preferiblemente hasta en 10% en peso en A) (con respecto a A) + B)). Durante la fabricación de los extrudidos de tubería o perfil, este concentrado se agrega al poliéster (sin aditivos) en forma de gránulos (la llamada mezcla seca), o en la relación correspondiente, por ejemplo, premezclado en una batidora y la mezcla de granulado se utiliza para extrusión de tuberías o cables.

10 Las masas de moldeo utilizables según la invención son adecuadas para la fabricación de piezas moldeadas mediante moldeo por soplado, extrusión de perfiles y tubos para formar revestimientos de cables y/o fibras ópticas, ya que tienen alta rigidez/resistencia, baja absorción de agua, rápida cristalización y buena capacidad de transformación.

Tales piezas moldeadas tienen ventajas en términos de resistencia a la compresión, resistencia al retorcimiento y resistencia a la hidrólisis.

15 **Ejemplos**

Componente A:

20 Politereftalato de butileno con una viscosidad de 160 ml/g y un contenido de grupos terminales carboxilo de 34 meq/kg + (Ultradur® B 6550 de BASF SE) (IV (índice de viscosidad) medido en una solución al 0,5% en peso de fenol/odichlorobenceno, mezcla 1:1 a 25 °C según ISO 1628) y tiene una tasa de volumen de fusión MVR de 9,5 cm³/10 min (medida según ISO 1133 a 250°C y 2,16 kg).

Componente B/1

AClyn® 285 P de Honeywell International Inc.:

Un ionómero de un copolímero de etileno-ácido acrílico neutralizado al 80% con iones sodio. El contenido de ácido acrílico es del 15%.

25 Componente B/2

Un copolímero de anhídrido maleico-diisobutileno con una masa molar de 12.000 g/mol (determinada con GPC). El producto se neutraliza parcialmente con NaOH (75%) y tiene un pH de 11,5 en solución acuosa.

Componente C/1

Talco

30 Componente C/2

Estearato de calcio

Componente B1V

Carbonato de sodio

35 Las masas de moldeo se fabricaron en una ZSK25 a un perfil plano de temperatura de 260 a 275°C, seguido de granulación. Los aditivos se dosificaron con el material granulado en la entrada de suministro fría.

Tabla 1: Composiciones

Componentes [% en peso]	V1	V2	Ex.(1)	Ex. (2)	Ex. (3)	Ex. (4)
	[% en peso]					
A	99,9	99,6	99	97	99	97
B/1	-		1	3	-	
B/2	-	-			1	3
B1V	-	0,4		-		
C/1	0,02	-		-	-	
C/2	0,04	-		-	-	

ES 2 821 136 T3

Tabla 2: Incremento de la rigidez de la masa fundida / viscosidad al cizallamiento mediante aditivos:

Tasa de volumen de masa fundida [250°C/2,16 kg]	Unidad	V1	V2	Ex. 1	Ex. 2	Ex.3	Ex 4
Tiempo de retención 4 min	cm ³ /10 min	31,6	13,6	18,6	10,8	19,1	7,5
Tiempo de retención 10 min	cm ³ /10 min	35,6	13,9	18,2	8,1	19,0	5,7
Tiempo de retención 20 min	cm ³ /10 min	41,5	15,8	18,4	6,3	20,7	4,8
Tiempo de retención 30 min	cm ³ /10 min	48,2	18	21,8	6,3	23,2	4,9

[0121] Los ejemplos de la tabla (2) ilustran la rigidez mejorada de masa fundida cuando se añaden las sales según la invención en comparación con el poliéster sin aditivo de la invención. En el caso del poliéster sin aditivo, la degradación del polímero aumenta con un tiempo de residencia prolongado, la tasa de volumen de masa fundida con tiempo de retención prolongado, mientras que en las muestras con aditivos la tasa de flujo de masa fundida (determinada según ISO 1133) permanece constante, lo que posiblemente se deba a la formación de una microestructura. Puede notarse este efecto de modo particularmente pronunciado con Ex (1). Especialmente con una concentración más alta (3%) de los aditivos 1/2, se puede observar un flujo de masa fundida muy reducido y, por tanto, una resistencia aumentada de la masa fundida. La mayor rigidez de la masa fundida permite un control estable del procedimiento durante la extrusión, lo que da como resultado un grosor muy homogéneo del revestimiento del cable y una baja ovalidad.

Tabla 3: Incremento de la temperatura de recristalización por adición de aditivos

Recristalización	Unidad	A	V1	V2	Ex. (1)	Ex. (2)	Ex. (3)	Ex. (4)
T _{pc}	°C	176.7	196.2	198	196.3	200.1	196.1	198.3

La Tabla 3 muestra investigaciones calorimétricas usando DSC de acuerdo con ISO 11357, velocidad de calentamiento y enfriamiento de 20 K/min. La temperatura máxima de cristalización T_{pc} se determinó en el primer ciclo de enfriamiento. Los ejemplos de la Tabla (3) ilustran la recristalización a temperatura elevada cuando se añaden las sales según la invención en comparación con el poliéster sin aditivos. Ya se puede ver un aumento muy grande en el material nucleado con talco. En el caso de las composiciones de acuerdo con la invención, se puede observar un aumento adicional con una carga del 3% en 2,1-3,9°C con respecto al experimento comparativo V1.

I. Fabricación de revestimientos de fibra óptica con aditivo

La adición de aditivos al poli (tereftalato de butileno) mediante combinación da como resultado una reducción del peso molecular. Según el procedimiento según la invención, los revestimientos de fibras ópticas con aditivo se fabrican utilizando concentrados de aditivos. Los concentrados se fabricaron en un extrusor de doble tornillo con un diámetro de tornillo de 25 mm (véase Tabla (4)). Los aditivos se dosificaron junto con el granulado en la entrada de suministro fría. En un paso adicional, los concentrados se mezclaron en un mezclador con gránulos de polímero de alta viscosidad sin aditivos. En una etapa de tratamiento adicional, esto hizo posible obtener revestimientos de fibra óptica con politereftalato de butileno de alto peso molecular.

Tabla 4: Preparación de los concentrados

Componente	Conc. (1)	Conc. (2)
	[% en peso]	[% en peso]
A	95	79,94
B1V	5	-
B/1	-	20
Concentrado 2 contenía además 0,02 % de C/1 y 0,04 % de C/2.		

Preparación de las mezclas de granulados según la invención:

Las mezclas se prepararon como granulado / mezclas de granulado en un mezclador de tambor.

Tabla 5: Composición de los revestimientos del cable según la invención

Componente [% en peso]	K1	K2	K3
A	99,94	91,94	84,94
C/1	0,02	0,02	0,02
C/2	0,04	0,04	0,04
Conc. (1)	-	8	-
Conc. (2)	-	-	15

Fabricación de cables de fibra óptica revestidos:

El tratamiento posterior de estas mezclas de granulados se llevó a cabo mediante un extrusor de un solo tornillo con una boquilla anular. La fabricación de tales revestimientos se describe, por ejemplo, en la siguiente publicación: H.J. Mair; Kunststoffe in der Kabeltechnik [Plásticos en la tecnología de cables], capítulo 9, editorial Expertverlag 1983. Se utilizó un extrusor de un solo tornillo Maillefer de 60 mm (L/D = 24). Se alcanzó una velocidad de línea de 300 m/min durante el tratamiento.

5

TABLA 6: PERFIL DE TEMPERATURA DURANTE TRATAMIENTO

Zona	Zona de suministro	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Adaptador	Ca-bezal	Ca-bezal	Bebede-ro de agua 1	Bebede-ro de agua 1
Temperatura [°C]	210	275	275	275	275	275	275	275	55	18

10 Durante la fabricación del cable, se colocó un gel (gelatina) a una temperatura de 80°C (nombre comercial: Unigel 400) entre el cable y el revestimiento.

El revestimiento se realizó con 12 hebras de fibra de vidrio como núcleo. Los diámetros interior y exterior de los revestimientos de cable de fibra óptica se pueden encontrar en la Tabla 5.

Durante la fabricación del cable K2, se observó una formación muy fuerte de depósitos en la boquilla anular después de un corto tiempo, lo que no ocurrió con el cable K3 según la invención.

15 1.1. Caracterización de los revestimientos de cables

Los revestimientos de cable con aditivos según la invención tienen una resistencia a la compresión significativamente mayor (figura 1) que la técnica anterior. La resistencia a la compresión se determinó usando un Zwick y una placa de impresión de 80 mm de largo después de que se hubo retirado la fibra óptica.

20 Las propiedades mecánicas significativamente mejoradas de los revestimientos de cable según la invención también pueden verse en el ensayo de tracción, por ejemplo, en un límite de elasticidad significativamente mayor (Figura 2). El ensayo de tracción se realizó con un Zwick Z050/BTC-FR050THA1K según DIN EN ISO 527-1/-2 después de retirar la fibra óptica del revestimiento.

Los experimentos representados muestran así que las formulaciones según la invención comparadas con el estado de la técnica:

25 I. Tienen una mayor protección mecánica vs. (por ejemplo, la patente US6262185B1)

II. Tienen una capacidad de transformación significativamente mejorada (sin depósitos en la boquilla anular) vs. publicación WO2014146912A1.

REIVINDICACIONES

1. Uso de masas termoplásticas de moldeo que contienen como componentes esenciales
- A) de 29 a 99,99% en peso de un poliéster,
- B) de 0,01 a 10% en peso de un ionómero compuesto por al menos un copolímero de
- 5 B₁) 30 a 99,9% en peso de etileno
- B₂) 0 a 60% en peso de 1-octeno o 1-buteno o propileno o mezclas de los mismos y
- B₃) 0,01 a 70% en peso de monómeros funcionales, en cuyo caso los monómeros funcionales se seleccionan de los grupos de ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico, ésteres de ácido carboxílico o mezclas de los mismos,
- 10 en cuyo caso el componente B) se ha neutralizado al menos en un 20% con iones de metales alcalinos, con respecto al 100% en peso de A) y B) y además
- C) 0 a 70% en peso de otros aditivos, donde la suma del % en peso de A) a C) es 100%,
- para la fabricación de revestimientos de cables o revestimientos de fibra óptica mediante moldeo por soplado, extrusión de perfiles y/o extrusión de tuberías.
- 15 2. Uso según la reivindicación 1, en el que el metal alcalino del componente B) está compuesto de sodio o potasio o mezclas de los mismos.
3. Uso según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el componente A) tiene un índice de viscosidad (IV) de al menos 140 ml/g según ISO 1628.
4. Uso según las reivindicaciones 1 a 3, en el que el componente A) tiene un contenido de grupos carboxilo terminales
- 20 de 10 a 50 meq/kg de poliéster.
5. Uso según las reivindicaciones 1 a 4, en el que el componente B) está neutralizado al menos en un 50%.
6. Uso según las reivindicaciones 1 a 5, en las que el componente B₃) está compuesto por un ácido mono o dicarboxílico etilénicamente insaturado o por un derivado funcional de un ácido de este tipo.
7. Uso según las reivindicaciones 1 a 6, en las que el componente B₃) está compuesto por ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico, ácido maleico, ácido fumárico o un (met)acrilato de 1 a 18 átomos de carbono.
- 25 8. Uso según las reivindicaciones 1 a 7, en las que el componente B) se compone de
- B₁) 35 a 89,95% en peso de etileno
- B₂) 10 a 60% en peso de 1-octeno o 1-buteno o propileno o mezclas de los mismos y
- B₃) 0,05 a 50% en peso de monómeros funcionales según la reivindicación 1.
- 30 9. Uso según las reivindicaciones 1 a 7, en las que el componente B) se compone de
- B₁) 50 a 98% en peso de etileno
- B₂) 0 a 50% en peso de 1-octeno o 1-buteno o propileno o mezclas de los mismos y
- B₃) 2 a 50 en peso de monómeros funcionales según la reivindicación 1.
- 35 10. Revestimientos para cables o revestimientos para fibras ópticas que se pueden obtener según el uso inventivo de las masas termoplásticas de moldeo según las reivindicaciones 1 a 5.

Figura 1

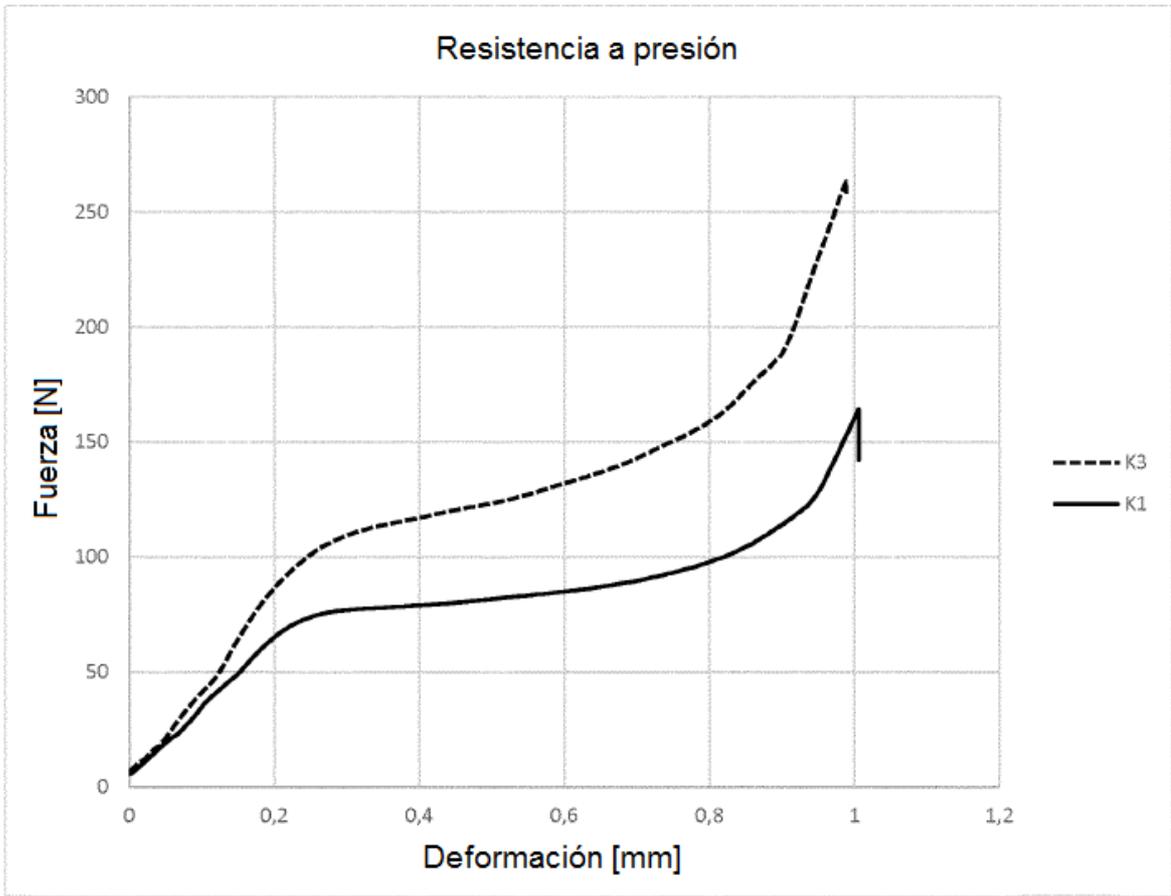


Figura 2

