



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 444**

51 Int. Cl.:  
**C08L 67/02** (2006.01)  
**C08L 69/00** (2006.01)  
**C08L 101/00** (2006.01)  
**D01F 6/92** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06777744 .1**  
96 Fecha de presentación : **13.07.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1913086**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.04.2008**

54 Título: **Fibras y recipientes PET para líquidos.**

30 Prioridad: **22.07.2005 DE 10 2005 034 980**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.05.2011**

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

72 Inventor/es: **Wilms, Axel;**  
**Bruchmann, Bernd;**  
**Eipper, Andreas y**  
**Strauch, Joachim**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 358 444 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

Fibras y recipientes PET para líquidos

La presente invención comprende la utilización de materiales moldeables termoplásticos que contienen

5 A) 10 a 99,9 % en peso de polietilentereftalato,

B) 0,01 a 50 % en peso de

B1) al menos, un policarbonato altamente ramificado o hiperramificado con un índice de OH de 1 a 600 mg de KOH/g de policarbonato (acorde a DIN 53240, parte 2), o

10 B2) al menos, un poliéster altamente ramificado o hiperramificado del tipo  $A_xB_y$  en el cual x tiene un valor de, al menos, 1,1 e y, de, al menos, 2,1, o sus mezclas

C) 0 a 60 % en peso de otras sustancias adicionales,

15 asimismo, la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) a C) es de 100 %, para la fabricación de fibras cortadas, monofilamentos, fibras compuestas, material no tejido, tejidos, esteras, textiles, botellas para bebidas, preformas, películas de capas de barrera para botellas de bebidas, alfombras, cepillos de dientes, bidones, bañaderas, tazas, vasos.

Para mejorar la fluidez, a los termoplásticos usualmente se agregan aditivos de bajo peso molecular. Sin embargo, el efecto de dichos aditivos es muy limitado, dado que, por ejemplo, ya no se tolera la reducción de las características mecánicas al incrementarse la cantidad de adición del aditivo.

20 Los polímeros dendríticos con estructura perfectamente simétrica, los denominados dendrímeros, se pueden obtener partiendo de una molécula central, a través de enlaces graduales controlados de, respectivamente, dos o más monómeros di o polifuncionales con cada monómero ya enlazado. En ese caso, con cada paso de enlace se incrementa exponencialmente el número de los grupos monómero terminales (y con ello, los enlaces), y se obtienen polímeros con estructuras tipo árbol, en un caso ideal, en forma de esférica cuyas ramas contienen, en cada caso, exactamente la misma cantidad de unidades monómeras. Debido a dicha estructura perfecta, las características del

25 polímero son ventajosas, por ejemplo, se observa una viscosidad sorprendentemente reducida y una reactividad elevada, debido a la gran cantidad de grupos funcionales en la superficie de la esfera. Sin embargo, la obtención se dificulta debido a que en cada paso de enlace se incorporan grupos protectores y se los debe extraer nuevamente y se necesitan operaciones de limpieza, por lo cual los dendrímeros usualmente sólo se fabrican a escala de laboratorio.

30 Sin embargo, con un procedimiento a escala industrial se pueden obtener de manera sencilla polímeros altamente ramificados o hiperramificados. Además de las estructuras dendríticas perfectas, también presentan cadenas poliméricas lineales y ramas poliméricas desiguales, lo cual, a pesar de ello, en general no desmejora considerablemente las características poliméricas en comparación con aquellos de los dendrímeros perfectos. Los polímeros hiperramificados se pueden obtener en dos procesos de síntesis conocidos como  $AB_2$  y  $A_x+B_y$ . En ellos,  $A_x$  y  $B_y$  representan diferentes monómeros y los índices x e y indican la cantidad de grupos funcionales contenidos en A o en B, respectivamente, es decir, las funcionalidades de A o B. En el trayecto  $AB_2$  un monómero trifuncional es convertido con un grupo reactivo A y dos grupos reactivos B en un polímero altamente ramificado o hiperramificado. En el caso de la síntesis  $A_x$  y  $B_y$ , representada en el ejemplo de la síntesis  $A_2+B_3$ , se convierte un monómero difuncional  $A_2$  con un monómero trifuncional  $B_3$ . En ese caso se obtiene, primero, un aducto 1:1 de A y B con un

35 grupo funcional A y dos grupos funcionales B en el agente, dicho aducto puede reaccionar, eventualmente, y transformarse en un polímero altamente ramificado o hiperramificado.

40

Por la memoria WO-97/45474 se conocen compuestos termoplásticos que contienen poliésteres dendrímeros como molécula  $AB_2$  en un poliéster. En este caso, un alcohol polifuncional reacciona como molécula nuclear con ácido dimetilpropiónico como molécula  $AB_2$  para obtener un poliéster dendrímero. Éste sólo contiene funcionalidades OH

45 en el extremo de la cadena. La desventaja de estas mezclas es la elevada temperatura de transición vítrea del poliéster dendrímero, la fabricación comparativamente costosa y, sobre todo, la mala solubilidad de los dendrímeros en la matriz de poliéster.

Acorde a la propuesta de la memoria DE-A 101 32 928, la incorporación de dichos ramificadores mediante la confección y la posterior condensación en fase sólida provoca una mejora en la mecánica (conformación del peso

molecular). La desventaja de la variante de procedimiento descrita es el prolongado tiempo de elaboración, así como las características desventajosas ya enumeradas.

5 En las memorias DE 102004 005652.8 y DE 102004 005657.9 ya se han propuesto nuevos aditivos para mejorar el flujo para poliésteres. Para los PET es fundamental, debido al comportamiento de cristalización notablemente más lento, mejorar el comportamiento de procesamiento para utilidades específicas, por ejemplo, mejorar el flujo a través de toberas de hilar u obtener un grosor de pared uniforme para cuerpos moldeados por soplado, como recipientes para líquidos.

10 Por ello, la presente invención tiene como objetivo presentar materiales moldeables termoplásticos de PET que presenten una buena fluidez y, al mismo tiempo, buenas propiedades mecánicas. Sobre todo, se desea que el aditivo (o la combinación de aditivos) no presenten eflorescencias o tiendan a la sedimentación en el molde.

Acorde a ello, se hallaron las utilidades de materiales moldeables de PET definidos al comienzo. Las utilidades preferidas se desprenden de las subreivindicaciones.

Como componente (A), las materias moldeables acordes a la invención contienen 10 a 99,9, preferentemente, 30 a 97 y de modo especialmente preferido, 30 a 95 % en peso de, al menos, un PET termoplástico.

15 Este PET puede contener hasta 50 % en peso, en relación al 100 % en peso de A), preferentemente, de hasta 30 % en peso de otro poliéster diferente del PET.

En general, los poliésteres A) se utilizan a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos y un compuesto de dihidroxi alifático o aromático.

20 Un primer grupo de poliésteres preferidos son los tereftalatos de polialquileno, especialmente, aquellos con 2 a 10 átomos de C por parte de alcohol.

Tales tereftalatos de polialquileno son conocidos y también están descritos en la bibliografía. Contienen un anillo aromático en la cadena principal, proveniente del ácido dicarboxílico aromático. El anillo aromático también puede ser sustituido, por ejemplo, por un halógeno como cloro y bromo, o por un grupo alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>, como grupos metilo, etilo, i o n-propilo y n, i, o t-butilo.

25 Estos tereftalatos de polialquileno pueden ser elaborados de manera conocida, a partir de la conversión de ácidos dicarboxílicos aromáticos cuyos ésteres u otros derivados que conforman ésteres con compuestos dihidroxi alifáticos.

30 Como ácidos dicarboxílicos preferidos, mencionaremos el ácido dicarboxílico de 2,6-naftalina, ácido tereftálico y ácido isoftálico, o sus mezclas. Hasta un 30 % en mol, preferentemente, no más de un 10 % en mol de los ácidos dicarboxílicos aromáticos pueden ser reemplazados por ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos como ácido adipínico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico y ácidos ciclohexandicarboxílicos.

De los compuestos dihidroxi alifáticos se prefieren los dioles con 2 a 6 átomos de carbono, especialmente 1,2-etandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,4-hexandiol, 1,4-ciclohexandiol, 1,4-ciclohexandimetanol y neopentilglicol o sus mezclas.

35 Como poliésteres especialmente preferidos (A) mencionaremos los tereftalatos de polialquileno, derivados de los alcanodíoles con 2 a 6 átomos de C. De estos se prefieren, sobre todo, el tereftalato de polietileno, tereftalato de polipropileno y tereftalato de polibutileno o sus mezclas. Además, se prefieren los PET y/o PBT, que contienen hasta un 1 % en peso, preferentemente, hasta 0,75 % en peso de 1,6-hexanodiol y/o 2-metil-1,5-pentanodiol como unidades monómeras adicionales.

40 El índice de viscosidad de los poliésteres (A) se encuentra, en general, en el rango de 50 a 220, preferentemente, de 80 a 160 (medido en una solución al 0,5 % en peso en una mezcla de fenol/o-diclorobenceno (relación de peso de 1 : 1 a 25 °C) acorde a ISO 1628.

45 Se prefieren, sobre todo, los poliésteres cuyo contenido de grupo carboxilo es de hasta 100 mval/kg, preferentemente, hasta 50 mval/kg y, de modo preferido, sobre todo, hasta 40 mval/kg de poliésteres. Tales poliésteres pueden ser elaborados, por ejemplo, acorde al procedimiento de la memoria DE-A 44 01 055. El contenido de grupo carboxilo se determina, usualmente, a través de un procedimiento de titración (por ejemplo, potenciometría).

Además es ventajoso utilizar, eventualmente, material reciclado de PET (también denominado scrap-PET) en la mezcla con los tereftalatos de polialquileno, como PBT.

Como material reciclado se entiende, en general:

5 1) los denominados materiales reciclados post-industriales: se trata, en este caso, de desechos de producción obtenidos en la policondensación o durante el procesamiento, por ejemplo, de bebederos en el tratamiento de moldeo por inyección, materia prima del tratamiento de moldeo por inyección o extrusión, o recortes de los bordes de placas o películas extrusionadas.

10 2) materiales reciclados post consumidor: en este caso, se trata de artículos de plástico que se recolectan y se procesan tras el uso por parte del consumidor. Los artículos que predominan ampliamente, en lo que respecta la cantidad, son botellas moldeadas por soplado de PET para agua mineral, refrescos y jugos.

Ambos tipos de material reciclado pueden presentarse en forma de material molido o en forma de granulado. En este último caso, tras la separación y limpieza, los materiales reciclados crudos se funden y granulan en una extrusora. De esta manera, en general, se simplifica el tratamiento, el corrimiento y la dosificabilidad para los demás pasos de procedimiento.

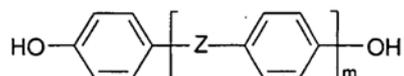
15 Los materiales reciclados presentes, ya sea granulados o como material molido, pueden utilizarse con largos máximos de los bordes menores que 10 mm, preferentemente, menores que 8 mm.

A causa de la fisión hidrolítica de los poliésteres durante el procesamiento (debido a rastros de humedad) se recomienda secar previamente el material reciclado. Los restos de humedad tras el secado son, preferentemente, <0,2 %, de modo especialmente preferido, <0,05 %.

20 Como otro grupo, podemos mencionar los poliésteres completamente aromáticos que se desprenden de ácidos dicarboxílicos aromáticos y compuestos dihidroxi aromáticos.

25 Como ácidos dicarboxílicos aromáticos son adecuados los compuestos ya descritos en los tereftalatos de polialquileno. Se prefieren las mezclas de 5 a 100 % en mol de ácido isoftálico y 0 a 95 % en mol de ácido tereftálico, sobre todo, mezclas de, aproximadamente, 80 % de ácido tereftálico con 20 % de ácido isoftálico, hasta mezclas aproximadamente equivalentes de ambos ácidos.

Los compuestos dihidroxi aromáticos tienen, preferentemente, la fórmula general



30 en la cual Z representa 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 m tiene el valor de 0 a 2. Los compuestos también pueden portar, en los grupos fenileno, grupos alquilo o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y flúor, cloro o bromo, como sustituyentes.

Como sustancia madre de dichos compuestos mencionaremos, por ejemplo,

dihidroxifenilo,

di-(hidroxifenil)alcano,

35 di-(hidroxifenil)cicloalcano,

di-(hidroxifenil)sulfuro,

di-(hidroxifenil)éter,

di-(hidroxifenil)cetona, di-(hidroxifenil)sulfóxido,

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

di-(hidroxifenil)sulfona, di-(hidroxibenzoil)benzol,

resorcina

e hidroquinona, así como sus derivados de núcleo alquilado o núcleo halogenado.

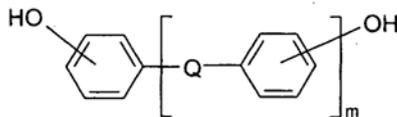
Entre ellos se prefieren

- 5 4,4'-dihidroxidifenilo,  
2,4-di-(4'-hidroxifenil)-2-metilbutano  
 $\alpha,\alpha'$ -di-(4'-hidroxifenil)-p-diisopropilbenzol,  
2,2-di-(3'-metil-4'-hidroxifenil)propano y  
2,2-di-(3'-cloro-4'-hidroxifenil)propano,
- 10 así como, sobre todo,  
2,2-di-(4'-hidroxifenil)propano  
2,2-di-(3',5-diclorodihidroxifenil)propano,  
1,1-di-(4'-hidroxifenil)ciclohexano, 3,4'-dihidroxibenzofenona,  
4,4'-dihidroxidifenilsulfona y
- 15 2,2-di(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)propano o sus mezclas.

Naturalmente, también se pueden utilizar mezclas de tereftalatos de polialquileno y poliésteres completamente aromáticos. Éstos contienen, en general, 20 a 98 % en peso de tereftalato de polialquileno y 2 a 80 % en peso de poliésteres completamente aromáticos.

- 20 Naturalmente, también se pueden utilizar copolímeros de bloques de poliéster como ésteres de copoliéster. Este tipo de productos son conocidos y están descritos en la bibliografía, por ejemplo, en la memoria USA 3 651 014. También en el comercio se pueden adquirir productos correspondientes, por ejemplo, Hytel® (DuPont).

Como poliésteres también se entienden, acorde a la invención, los policarbonatos libres de halógeno. Los policarbonatos libres de halógeno adecuados son, por ejemplo, aquellos a base de difenoles de la fórmula general



- 25 en la cual Q representa un enlace simple, un grupo alquileno C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, un grupo alquilideno C<sub>2</sub> a C<sub>3</sub>, un grupo cicloalquilideno C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>, un grupo arileno C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, y significa, asimismo, -O-, -S- o -SO<sub>2</sub>- y m es un número entero de 0 a 2.

Los difenoles también pueden presentar sustituyentes como alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> en los radicales fenileno.

- 30 Los difenoles preferidos de la fórmula son, por ejemplo, hidroquinona, resorcina, 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano. Se prefiere, especialmente, el 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, así como el 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

Tanto los homopolicarbonatos como los policarbonatos son adecuados como componentes A, además del homopolímero bisfenol A, se prefieren los policarbonatos de bisfenol A.

Los policarbonatos adecuados pueden estar ramificados de manera conocida, a saber, preferentemente, por la incorporación de 0,05 a 2,0 % en mol, en relación a la suma de los difenoles implementados, de compuestos, al menos, trifuncionales, por ejemplo, aquellos con tres o más de tres grupos OH fenólicos.

5 Demostraron ser especialmente adecuados los policarbonatos que presentan viscosidades relativas  $n_{rel}$  de 1,10 a 1,50, especialmente, de 1,25 a 1,40. Esto corresponde a los pesos moleculares medios  $M_w$  (valor medio de peso) de 10 000 a 200 000, preferentemente, de 20 000 a 80 000 g/mol.

Los difenoles de la fórmula general se conocen, o se pueden elaborar acorde a procedimientos conocidos.

10 La obtención de los policarbonatos puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante la conversión de difenoles con fosgeno, según el procedimiento de interfase, o con fosgeno, según el procedimiento en fase homogénea (el denominado procedimiento de piridina), asimismo, el peso molecular respectivo a regular se obtiene, de manera conocida, a través de una cantidad correspondiente de interruptores de cadena. (en lo que respecta a los policarbonatos que contienen polidiorganosiloxano, véase, por ejemplo, DE-OS 33 34 782).

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

20 Policarbonatos libres de halógeno, en el sentido de la presente invención, significa que los policarbonatos están compuestos por difenoles libres de halógeno, interruptores de cadena libres de halógeno y, eventualmente, ramificadores libres de halógeno, asimismo, el tenor de cantidades de ppm de cloro saponificable, que resulta, por ejemplo, de la fabricación de policarbonatos con fosgeno, acorde al procedimiento de interfase, no puede ser considerado con contenido de halógeno, en el sentido de la invención. Este tipo de policarbonatos con contenidos de ppm de cloro saponificable son policarbonatos libres de halógeno, en el sentido de la presente invención.

25 Como otro componente adecuado A) mencionaremos los carbonatos de poliéster amorfos, asimismo, durante la elaboración se reemplazó el fosgeno por unidades aromáticas de ácido dicarboxílico, como ácido isoftálico y/o unidades de ácido tereftálico. Para mayores detalles, se remite a la memoria EP-A 711 810.

Otros copolicarbonatos adecuados con radicales cicloalquilo como unidades monómeras están descritos en la memoria EP-A 365 916.

Además, se puede reemplazar el bisfenol A por bisfenol TMC. Este tipo de policarbonatos se pueden adquirir bajo la denominación comercial APEC HT®, de la compañía Bayer.

30 Como componente B), los materiales moldeables acordes a la invención contienen 0,01 a 50, preferentemente, 0,5 a 20 y, especialmente, 0,7 a 10 % en peso, de B1) al menos, un policarbonato altamente ramificado o hiperramificado con un índice de OH de 1 a 600 mg, preferentemente, 10 a 550 y, especialmente, 50 a 550 mgKOH/g de policarbonato (acorde a DIN 53240, parte 2), o, al menos, un poliéster hiperramificado como componente B2) o sus mezclas, como se detalla a continuación.

35 Por policarbonato hiperramificado B1) se entiende, en el marco de esta invención, las macromoléculas no reticuladas con grupos hidroxilo y carbonato que no son unitarias ni estructural ni molecularmente. Por un lado, pueden estar conformados partiendo de una molécula central, de manera análoga a los dendrímeros, pero con longitud de cadena no unificada de ramas. Por otro lado, también pueden estar conformados de manera lineal, con grupos laterales funcionales, o como combinación de ambos extremos, presentar partes lineales y ramificadas de la molécula. Para la definición de polímeros dendrímeros e hiperramificados véase también P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, n° 14, 2499.

Por "hiperramificado" se entiende, en relación con la presente invención, que el grado de ramificación (degree of branching, DB), es decir, la cantidad media de enlaces dendríticos más la cantidad media de grupos terminales por molécula es de 10 a 99,9 %, preferentemente, de 20 a 99 %, de modo especialmente preferido, de 20 - 95 %.

45 Por "dendrímero" se entiende, en el contexto de la presente invención, que el grado de ramificación es de 99,9- 100 %. Para la definición del "degree of branching" véase H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30.

El grado de ramificación DB (degree of branching) de las sustancias correspondientes se define como

$$DB = \frac{T + Z}{T + Z + L} \times 100 \%,$$

(en donde T es la cantidad media de unidades monómeras terminales, Z, la cantidad media de unidades monómeras de cadena ramificada y L, la cantidad media de unidades monómeras lineales en las macromoléculas de las sustancias respectivas).

- 5 Preferentemente, el componente B1) presenta una media numérica del peso molecular  $M_n$  de 100 a 15 000, de modo especialmente preferido, de 200 a 12 000 y, especialmente, de 500 a 10 000 g/mol (GPC, estándar PMMA).

La temperatura de transición vítrea  $T_g$  es, especialmente, de  $-80^\circ\text{C}$  a  $+140$ , preferentemente, de  $-60$  a  $120^\circ\text{C}$  (acorde a DSC, DIN 53765).

- 10 La viscosidad (mPas) a  $23^\circ\text{C}$  (acorde a DIN 53019) es de 50 a 200000, especialmente, de 100 a 150000 y, de modo especialmente preferido, de 200 a 100000.

El componente B1) puede ser obtenido, preferentemente, mediante un procedimiento que comprende, al menos, los siguientes pasos:

- 15 a) conversión de, al menos, un carbonato orgánico (A) de la fórmula general  $\text{RO}[(\text{CO})]_n\text{OR}$  con, al menos, un alcohol alifático, alifático/aromático o aromático (B), que presenta, al menos, 3 grupos OH, eliminando alcoholes ROH, para obtener uno o múltiples productos de condensación (K), asimismo, en el caso de R se trata, en cada caso, independientemente entre sí, de un radical hidrocarburo de cadena lineal o de cadena ramificada alifático, alifático/aromático o aromático con 1 a 20 átomos de C, asimismo, los radicales R también pueden estar unidos entre sí formando un anillo y n representa un número entero entre 1 y 5, o ab) conversión de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con el alcohol mencionado (B) eliminando cloruro de hidrógeno así como

- 20 b) conversión intermolecular de los productos de condensación (K) obteniendo un policarbonato de alta funcionalidad, altamente ramificado o hiperramificado, asimismo, la proporción de los grupos OH respecto de los carbonatos en la mezcla de reacción se selecciona de modo tal que los productos de condensación (K) en el agente presenten, o bien un grupo carbonato y más de un grupo OH, o un grupo OH y más de un grupo carbonato.

Como material inicial se puede utilizar fosgeno, difosgeno o trifosgeno, asimismo, se prefieren los carbonatos orgánicos.

- 30 En el caso de los radicales R de los carbonatos orgánicos (A) de la fórmula general  $\text{RO}(\text{CO})\text{OR}$ , utilizados como material inicial, se trata, en cada caso, independientemente entre sí, de un radical hidrocarburo de cadena lineal o de cadena ramificada, alifático, aromático/alifático o aromático con 1 a 20 átomos de C. Ambos radicales R también pueden estar unidos entre sí formando un anillo. Preferentemente, se trata de un radical hidrocarburo alifático y, de modo especialmente preferido, de un radical aquilo de cadena lineal o de cadena ramificada con 1 a 5 átomos de C, o de un radical fenilo sustituido o insustituido.

- 35 Se utilizan, especialmente, carbonatos simples de la fórmula  $\text{RO}(\text{CO})_n\text{OR}$ ; n es, preferentemente, 1 a 3, especialmente, 1.

- 40 Los carbonatos dialquilo o diarilo pueden, por ejemplo, ser fabricados a partir de la reacción de alcoholes alifáticos, aralifáticos o aromáticos, preferentemente, monoalcoholes con fosgeno. Además, también pueden ser obtenidos a través de carbonilización de los alcoholes o fenoles mediante CO en presencia de metales nobles, oxígeno o  $\text{NO}_x$ . Para los métodos de fabricación de carbonatos diarilo o dialquilo véase también "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" (Enciclopedia Ullman de química industrial), 6ª edición, 2000, edición electrónica, Editorial Wiley-VCH.

- 45 Los ejemplos de los carbonatos adecuados comprenden carbonatos alifáticos, aromáticos/alifáticos o aromáticos, como carbonato de etileno, carbonato de 1,2- o 1,3- propileno, carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, carbonato de dixililo, carbonato de dinaftilo, carbonato de etilfenilo, carbonato de dibencilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo, carbonato de diisobutilo, carbonato de dipentilo, carbonato de dihexilo, carbonato de dicitlohexilo, carbonato de diheptilo, carbonato de dioctilo, carbonato de didecilo o carbonato de didodecilo.

Ejemplos de carbonatos en los cuales n es mayor que 1, comprenden dicarbonatos de dialquilo, como di(-t-butil)dicarbonato o tricarbonatos de dialquilo, como di(-t-butil)tricarbonato.

5 Preferentemente, se utilizan carbonatos alifáticos, especialmente, aquellos en los cuales los radicales comprenden 1 a 5 átomos de C, por ejemplo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo o carbonato de diisobutilo.

Los carbonatos orgánicos se convierten con, al menos, un alcohol alifático (B), que presenta, al menos, 3 grupos OH o mezclas de dos o múltiples diferentes alcoholes.

10 Los ejemplos de compuestos con, al menos, tres grupos OH comprenden glicerina, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butantriol, tris(hidroximetil)amina, tris(hidroxietyl)amina, tris(hidroxiopropil)amina, pentaeritrito, diglicerina, triglicerina, poliglicerina, tris(hidroximetil)isocianurato, tris (hidroxietyl)isocianurato, florglucinol, trihidroxitolueno, trihidroxidimetilbenceno, florglúcidos, hexahidroxibenceno, 1,3,5-bencenotrimetanol, 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)metano, 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)etano, bis(tri-metilolpropano) o azúcares, por ejemplo, glucosas, poliéteroles trifuncionales o superiores, a base de alcoholes trifuncionales y óxido de etileno, óxido de propileno u

15 óxido de butileno, o poliesteroles. A su vez, se prefieren especialmente la glicerina, el trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butantriol, pentaeritrito, así como sus poliéteroles a base de óxido de etileno u óxido de propileno.

Dichos alcoholes polifuncionales también pueden utilizarse en una mezcla con alcoholes difuncionales (B'), con la indicación de que la funcionalidad OH media de todos los alcoholes utilizados sea mayor que 2. Ejemplos de

20 compuestos adecuados con dos grupos OH comprenden etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2- y 1,3-propandiol, dipropilenglicol, tripopilenglicol, neopentilglicol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butandiol, 1,2-, 1,3- y 1,5-pentandiol, hexandiol, ciclopentandiol, ciclohexandiol, ciclohexandimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano, bis(4-hidroxiciclohexil)etano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, resorcina, hidroquinona, 4,4'-dihidroxifenilo, bis-(4-bis(hidroxifenil)sulfuro, bis(4-hidroxifenil)sulfona, bis(hidroximetil)benceno, bis(hidroximetil)tolueno, bis(p-hidroxifenil)metano, bis(p-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(p hidroxifenil)propano, 1,1-bis(p-

25 hidroxifenil)ciclohexano, dihidroxibenzofenona, polieterpolioles difuncionales a base de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, politetrahidrofurano, policaprolactona o poliesteroles a base de dioles y ácidos dicarboxílicos.

Los dioles sirven para el ajuste fino de las características del policarbonato. En el caso de que se utilicen alcoholes

30 difuncionales, la relación de alcoholes difuncionales (B') respecto de los alcoholes, al menos, trifuncionales (B), son fijados por el especialista según las características deseadas del policarbonato. En general, la cantidad del o de los alcoholes (B') es de 0 a 39,9 % en mol en relación a la cantidad total de todos los alcoholes (B) y (B') juntos. Preferentemente, dicha cantidad es de 0 a 35 % en mol, de modo preferido, de 0 a 25 % en mol y de modo especialmente preferido, de 0 a 10 % en mol.

35 La reacción de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con el alcohol o la mezcla de alcohol se lleva a cabo, en general, eliminando cloruro de hidrógeno, la reacción de los carbonatos con el alcohol o la mezcla de alcohol para obtener el policarbonato de alta funcionalidad, altamente ramificado, acorde a la invención, se lleva a cabo eliminando el alcohol o fenol monofuncional de la molécula de carbonato.

Tras la reacción, es decir, sin otra modificación, los policarbonatos de alta funcionalidad, altamente ramificados, obtenidos acorde a la invención, son terminados con grupos hidroxilo y/o con grupos carbonato. Se disuelven bien

40 en diferentes disolventes, por ejemplo, en agua, alcoholes, como metanol, etanol, butanol, mezclas de alcohol/agua, acetona, 2-butanona, éster acético, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, acetato de metoxietilo, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, carbonato de etileno o carbonato de propileno.

Por policarbonato de alta funcionalidad se entiende, en el marco de esta invención, un producto que además de los

45 grupos carbonato que forman la estructura polimérica, presenta en los extremos o laterales, al menos tres, preferentemente, al menos, seis de modo preferido, al menos, diez grupos funcionales. En el caso de los grupos funcionales se trata, preferentemente, de grupos carbonato y/o grupos OH. La cantidad de grupos funcionales extremos o laterales en principio no está limitada hacia arriba, sin embargo, los productos con una gran cantidad de grupos funcionales pueden presentar características indeseadas, por ejemplo, una viscosidad elevada o una mala solubilidad. Los policarbonatos de alta funcionalidad de la presente invención, en su mayoría no presenta más de

50 500 grupos funcionales terminales o laterales, preferentemente, no más de 100 grupos funcionales terminales o laterales.

En la obtención de policarbonatos de alta funcionalidad (B1) es necesario que la relación de los compuestos que

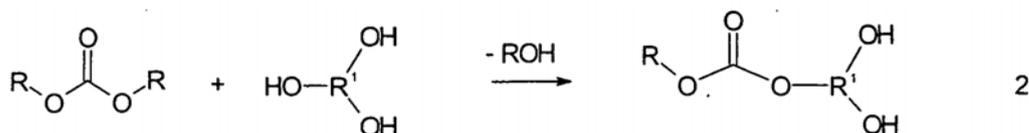
55 contienen grupos OH respecto del fosgeno o carbonato se ajuste de modo tal que el producto de condensación resultante más simple (en adelante, el producto de condensación (K)) en el agente contenga, o bien un grupo

- 5 carbonato o carbamoilo y más de un grupo OH o un grupo OH y más de un grupo carbonato o carbamoilo. La estructura más simple del producto de condensación (K) a partir de un carbonato (A) y un dialcohol o polialcohol (B) presenta en ese caso la disposición  $XY_n$  o  $Y_nX$ , asimismo, X representa un grupo carbonato, Y, un grupo hidroxilo y n, en general, un número entre 1 y 6, preferentemente, entre 1 y 4, de modo especialmente preferido, entre 1 y 3. El grupo reactivo resultante como grupo individual, se denomina, en adelante, generalmente, "grupo focal".

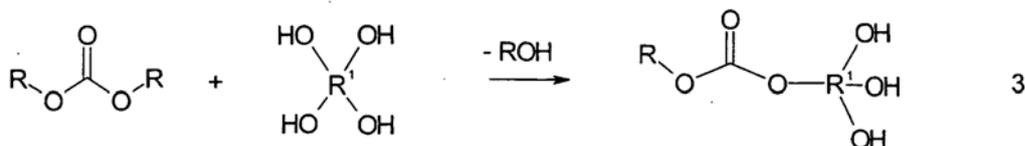
Si, por ejemplo, durante la fabricación del producto de condensación más simple (K) a partir de un carbonato y un alcohol bivalente la relación de conversión se encuentra en 1:1, en el agente se obtiene una molécula del tipo XY, descrita en la fórmula general 1.



- 10 En la fabricación del producto de condensación (K) a partir de un carbonato y un alcohol trivalente con una relación de conversión de 1: 1 se obtiene, en el agente, una molécula del tipo  $XY_2$ , descrita en la fórmula general 2. El grupo focal es en este caso un grupo carbonato.

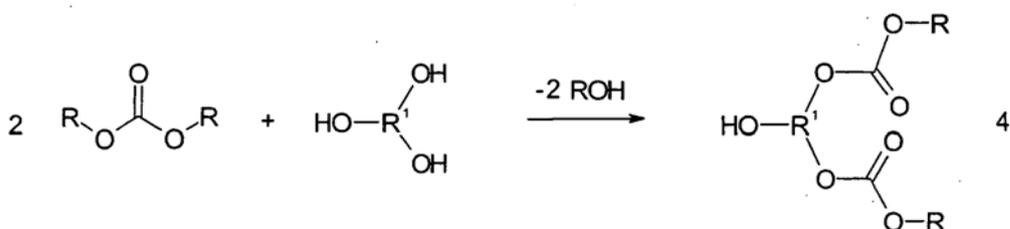


- 15 En la fabricación del producto de condensación (K) a partir de un carbonato y un alcohol tetravalente, también con la relación de conversión de 1: 1 se obtiene, en el agente, una molécula del tipo  $XY_3$ , descrita en la fórmula general 3. El grupo focal es en este caso un grupo carbonato.

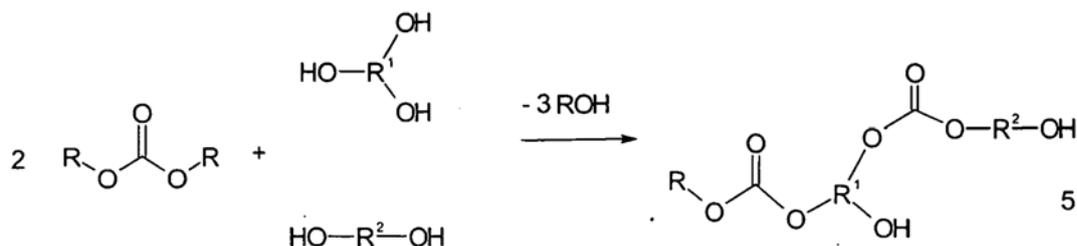


En las fórmulas 1 a 3, R tiene el significado definido anteriormente y  $R^1$  representa un radical alifático o aromático.

- 20 Además, la fabricación del producto de condensación (K) también se puede efectuar, por ejemplo, a partir de un carbonato y un alcohol trivalente, descrito en la fórmula general 4, asimismo, la relación de conversión en el caso molar es de 2:1. En este caso, en el agente se obtiene una molécula del tipo  $X_2Y$ , el grupo focal es en este caso un grupo OH. En la fórmula 4, R y  $R^1$  tienen el mismo significado que en las fórmulas 1 a 3.



- 25 Si a los componentes se les agregan adicionalmente compuestos difuncionales, por ejemplo, un dicarbonato o un diol, esto provoca una prolongación de las cadenas, como se puede observar, por ejemplo, en la fórmula general 5. Nuevamente, se obtiene en el agente una molécula del tipo  $XY_2$ , el grupo focal es un grupo OH.



En la fórmula 5, R<sup>2</sup> es un radical orgánico, preferentemente, alifático, R y R<sup>1</sup> se definen como se describió anteriormente.

5 También pueden utilizarse múltiples productos de condensación (K) para la síntesis. En este caso, por un lado, pueden utilizarse múltiples alcoholes o carbonatos. Además, con la selección de la relación de los alcoholes y carbonatos utilizados o de las mezclas de fosgenos, se pueden obtener diferentes productos de condensación de diferente estructura. Esto se describe con un ejemplo de conversión de un carbonato con un alcohol trivalente. Si los productos iniciales se disponen en una relación de 1:1, como se representa en (II), se obtiene una molécula XY<sub>2</sub>. Si los productos iniciales se disponen en una relación de 2:1, como se representa en (IV), se obtiene una molécula X<sub>2</sub>Y. En el caso de una relación entre 1:1 y 2:1, se obtiene una mezcla de moléculas XY<sub>2</sub> y X<sub>2</sub>Y.

15 Los productos de condensación simples (K) descritos a modo de ejemplo en las fórmulas 1-5 reaccionan, acorde a la invención, preferentemente, de manera intermolecular, formando productos de policondensación de alta funcionalidad, denominados, en adelante, productos de policondensación (P). La conversión para obtener el producto de condensación (K) y el producto de policondensación (P) se lleva a cabo, habitualmente, a una temperatura de 0 a 250 °C, preferentemente, de 60 a 160 °C en sustancia o en solución. A su vez, pueden utilizarse, generalmente, todos los solventes inertes ante los respectivos eductos. Preferentemente, se utilizan solventes orgánicos, por ejemplo, decano, dodecano, benceno, tolueno, clorobenceno, xileno, dimetilformamida, dimetilacetamida o nafta solvente.

20 En un modo de ejecución preferido, la reacción de condensación es realizada en sustancia. El alcohol monofuncional ROH que se libera durante la reacción, o el fenol, se puede extraer por destilación, eventualmente, bajo presión reducida, del equilibrio de reacción, para acelerar la reacción.

En el caso de que esté prevista la extracción por destilación, se recomienda regularmente la utilización de aquellos carbonatos que en la conversión liberen alcoholes ROH con un punto de ebullición inferior a 140 °C.

25 Para la aceleración de la reacción también pueden agregarse catalizadores o mezclas de catalizadores. Los catalizadores adecuados son compuestos catalizadores para reacciones de esterificación o transesterificación, por ejemplo, hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos, carbonatos de hidrógeno alcalino, preferentemente, de sodio, potasio o cesio, aminas terciarias, guanidinas, compuestos de amonio, compuestos de fosfonio, compuestos orgánicos de aluminio, estaño, zinc, titanio, circonio o bismuto, además, los denominados catalizadores de cianuro de metal doble (DMC), descritos, por ejemplo, en las memorias DE 10138216 o DE 10147712.

30 Preferentemente, se utilizan hidróxido de potasio, carbonato de potasio, carbonato de hidrógeno de potasio, diazabicyclo octano (DABCO), diazabicyclo noneno (DBN), diazabicyclo undeceno (DBU), imidazoles, como imidazol, 1-metilimidazol o 1,2-dimetilimidazol, tetrabutylato de titanio, tetraisopropilato de titanio, óxido de dibutylestaño, dilaurato de dibutylestaño, dioctoato de estaño, acetilacetato de circonio o sus mezclas.

35 La adición del catalizador se lleva a cabo, en general, en una cantidad de 50 a 10000, preferentemente, de 100 a 5000 ppm en peso en relación a la cantidad del alcohol o la mezcla de alcohol utilizados.

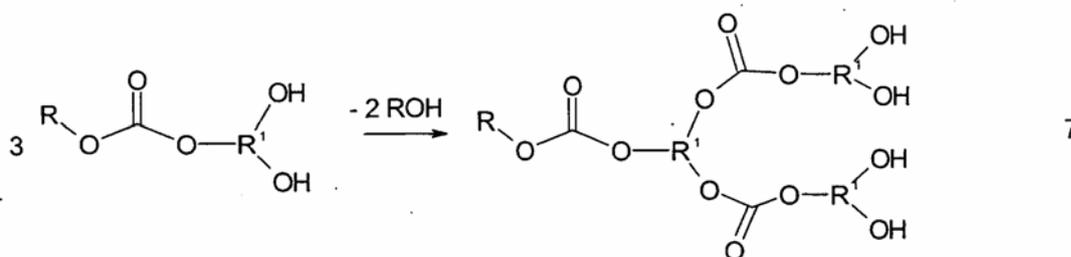
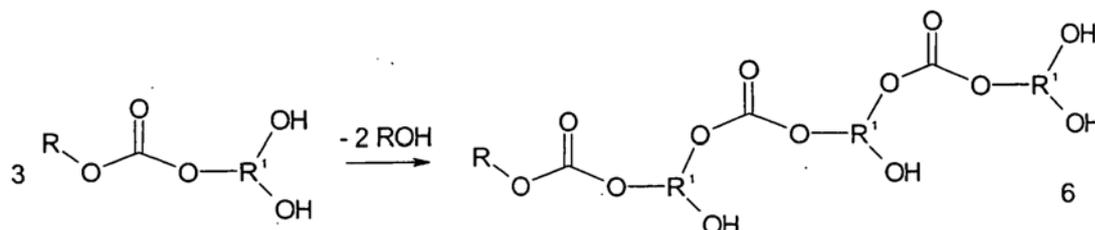
Asimismo, también es posible controlar la reacción intermolecular de policondensación tanto por adición de un catalizador adecuado como así también a través de la selección de una temperatura adecuada. Además, a través de la composición de los componentes iniciales y el tiempo de permanencia se puede regular el peso molecular medio del polímero (P).

40 Los productos de condensación (K) o los productos de policondensación (P) obtenidos a una temperatura elevada usualmente son estables durante un periodo de tiempo prolongado a temperatura ambiente.

Debido a la composición de los productos de condensación (K) es posible que a partir de la reacción de condensación se obtengan productos de condensación (P) con diferentes estructuras que presenten ramificaciones pero no reticulaciones. Asimismo, los productos de policondensación (P) presentan, en el caso ideal, o bien un grupo

carbonato como grupo focal o y más de dos grupos OH, o un grupo OH como grupo focal y más de dos grupos carbonato. La cantidad de grupos reactivos se desprende, a su vez, de la composición de los productos de condensación (K) utilizados y del grado de policondensación.

- 5 Por ejemplo, un producto de condensación (K) acorde a la fórmula general 2 puede reaccionar por condensación intermolecular triple hasta formar dos productos de policondensación (P) diferentes, representados en las fórmulas generales 6 y 7.



En las fórmulas 6 y 7, R y R<sup>1</sup> presentan el significado definido anteriormente.

- 10 Para interrumpir la reacción intermolecular de policondensación existen diferentes posibilidades. Por ejemplo, se puede reducir la temperatura hasta alcanzar un rango en el cual la reacción se detiene y el producto (K) o el productos de policondensación (P) es de almacenamiento estable.

Además, se puede desactivar el catalizador, en el caso de básicos, por ejemplo, agregando ácidos de Lewis o ácido protónicos.

- 15 En otro modo de ejecución, tan pronto como se encuentre presente un producto de policondensación (P) con el grado de policondensación deseado, debido a la reacción intermolecular del producto de condensación (K), se puede agregar al producto (P), para la interrupción de la reacción, un producto con grupos reactivos ante el grupo focal de (P). De este modo, en el caso de un grupo carbonato como grupo focal se puede agregar, por ejemplo, una mono, di o poliamina. En el caso de un grupo hidroxilo como grupo focal, al producto (P) puede agregársele, por ejemplo, un mono, di o poliisocianato, un compuesto que contiene grupos epóxido o un derivado de ácido reactivo ante grupos OH.

La fabricación del policarbonatos de alta funcionalidad acorde a la invención generalmente se realiza en un rango de presión de 0,1 mbar a 20 bar, preferentemente, de 1 mbar a 5 bar, en reactores o cascadas de reactores accionadas en funcionamiento en bloque, de modo semicontinuo o continuo.

- 25 Mediante la regulación mencionada de las condiciones de reacción y, eventualmente, por la selección del disolvente adecuado, tras su fabricación, pueden procesarse los productos acordes a la invención sin otra limpieza.

- 30 En un modo de ejecución preferido el producto es despojador, es decir, es liberado de compuestos volátiles de bajo peso molecular. Para ello, tras alcanzar el grado deseado de conversión, el catalizador puede ser opcionalmente desactivado y los componentes volátiles, de bajo peso molecular, por ejemplo, monoalcoholes, fenoles, carbonatos, cloruro de hidrógeno u oligómeros volátiles o compuestos cíclicos pueden ser extraídos por destilación, eventualmente, introduciendo un gas, preferentemente, nitrógeno, dióxido de carbono o aire, eventualmente, bajo presión reducida.

En otro modo de ejecución preferido, los policarbonatos acordes a la invención, además de los grupos funcionales ya obtenidos por la reacción, contienen otros grupos funcionales. La funcionalización puede, a su vez, realizarse durante la conformación del peso molecular o también posteriormente, es decir, tras finalizar la policondensación en sí.

- 5 Si antes o durante la conformación del peso molecular se agregan componentes que además de los grupos hidroxilo o carbonato contienen otros grupos funcionales o elementos funcionales, se obtiene un polímero policarbonato con funcionalidades de distribución estática de los grupos carbonato o hidroxilo.

10 Dichos efectos se pueden obtener, por ejemplo, por adición de compuestos durante la policondensación que, además de los grupos hidroxilo, grupos carbonato o grupo carbamoilo portan otros grupos funcionales o elementos funcionales, como grupos mercapto, grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos éter, derivados de ácidos carboxílicos, derivados de ácido sulfónico, derivados de ácido fosfórico, grupos silano, grupos siloxano, radicales arilo o radicales alquilo de cadena larga. Para la modificación mediante grupos carbamato se pueden utilizar, por ejemplo, etanolamina, propanolamina, isopropanolamina, 2-(butilamino)etanol, 2-(ciclohexilamino)etanol, 2-amino-1-butanol, 2-(2'-aminoetoxi) etanol o productos de alcoxilación superiores del amoníaco, 4-hidroxipiperidina, 1-hidroxiethylpiperazina, dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanol-amina, tris(hidroxiethyl)aminometano, tris(hidroxiethyl)amino-metano, etilen-diamina, propilendiamina, hexametilendiamina o isoformidiamina.

20 Para la modificación con grupos mercapto se puede utilizar, por ejemplo, mercaptoetanol. Los grupos amino terciarios se pueden generar, por ejemplo, por la incorporación de N-metildietanolamina, N-metildipropanolamina o N,N-dimetiletanolamina. Los grupos éter pueden ser generados, por ejemplo, por condensación de polieteroles bifuncionales o de mayor funcionalidad. A través de la reacción con alcanodíoles de cadena larga se pueden incorporar radicales alquilo de cadena larga, la reacción con diisocianatos alquilo o arilo genera policarbonatos que presentan grupos alquilo, arilo y uretano o grupos de urea.

25 A través de la adición de ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, por ejemplo, dimetiléster de ácido tereftálico o éster de ácido tricarbónico se pueden generar grupos éter.

Una funcionalización posterior puede obtenerse convirtiendo el policarbonato obtenido, de alta funcionalidad, altamente ramificado o hiperramificado, en un paso de procedimiento adicional (paso c)) paso un reactivo de funcionalización adecuado, que puede reaccionar con los grupos OH y/o carbonato o grupos carbamoilo del policarbonato.

30 Los policarbonatos de alta funcionalidad, altamente ramificados o hiperramificados, que contienen grupos hidroxilo, pueden ser modificados, por ejemplo, agregando moléculas que contienen grupos ácidos o grupos isocianato. Por ejemplo, se pueden obtener policarbonatos que contienen grupos ácidos por conversión con compuestos que contienen grupos anhídrido.

35 Además, los policarbonatos de alta funcionalidad que contienen grupos hidroxilo también pueden convertirse por conversión con óxidos de alquilo, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, en polieterpolíoles de policarbonatos de alta funcionalidad.

40 Una gran ventaja del procedimiento es su economía. Tanto la conversión hasta obtener un producto de condensación (K) o producto de policondensación (P) como así también la reacción de (K) o (P) para obtener policarbonatos con otros grupos o elementos funcionales puede llevarse a cabo en un dispositivo de reacción, lo cual es técnica y económicamente ventajoso.

Como componente B2), los materiales moldeables acordes a la invención pueden contener, al menos, un poliéster hiperramificado del tipo  $A_xB_y$ , en el cual x es, al menos, 1,1, preferentemente, al menos, 1,3, especialmente, al menos, 2, y es, al menos, 2,1, preferentemente, al menos, 2,5, especialmente, al menos, 3.

45 Naturalmente, también pueden utilizarse mezclas como unidades A o B. Por un poliéster de tipo  $A_xB_y$  se entiende un condensado conformado por una molécula A de funcionalidad x y una molécula B de funcionalidad y. Mencionaremos, a modo de ejemplo, un poliéster de ácido adipínico como molécula A (x = 2) y glicerina como molécula B (y = 3).

50 Por policarbonatos hiperramificados B2) se entienden, en el marco de esta invención, las macromoléculas no reticuladas con grupos hidroxilo y carboxilo que no son unitarias ni estructural ni molecularmente. Por un lado, pueden estar conformados partiendo de una molécula central, de manera análoga a los dendrímeros, pero con longitud de cadena no unificada de ramas. Por otro lado, también pueden estar conformados de manera lineal, con grupos laterales funcionales, o como combinación de ambos extremos, presentar partes lineales y ramificadas de la

molécula. Para la definición de polímeros dendrímeros e hiperramificados véase también P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, nº 14, 2499.

5 Por "hiperramificado" se entiende, en relación con la presente invención, que el grado de ramificación (degree of branching, DB), es decir, la cantidad media de enlaces dendríticos más la cantidad media de grupos terminales por molécula es de 10 a 99.9 %, preferentemente, de 20 a 99 %, de modo especialmente preferido, de 20 - 95 %. Por "dendrímico" se entiende, en relación con la presente invención, que el grado de ramificación es de 99,9- 100 %. Para la definición del "degree of branching" véase H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30 y la fórmula mencionada en B1).

10 Preferentemente, el componente B2) presenta un  $M_n$  de 300 a 30 000, de modo especialmente preferido, de 400 a 25 000 y, especialmente, de 500 a 20 000 g/mol, determinado mediante GPC, estándar PMMA, eluyente: dimetilacetamida.

Preferentemente, B2) presente un índice de OH de 0 a 600, preferentemente, de 1 a 500, especialmente, de 20 a 500 mg KOH/g de poliéster acorde a DIN 53240, así como, preferentemente, un índice de COOH de 0 a 600, preferentemente, de 1 a 500 y, especialmente, de 2 a 500 mg de KOH/g de poliéster.

15 La  $T_g$  es, especialmente, de -50 °C a 140 °C, preferentemente, de -50 a 100 °C (mediante DSC, acorde a DIN 53765).

Se prefieren especialmente aquellos componentes B2) en los cuales, al menos un índice OH o COOH es mayor que 0, preferentemente, mayor que 0,1 y, especialmente, mayor que 0,5.

20 El componente B2) puede ser obtenido, preferentemente, acorde al procedimiento acorde a la invención, descrito a continuación, a saber, convirtiendo

(a) uno o múltiples ácidos dicarboxílicos o uno o múltiples de sus derivados con uno o múltiples alcoholes, al menos, trifuncionales o

25 (b) uno o múltiples ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos superiores o uno o múltiples de sus derivados con uno o múltiples dioles en presencia de un disolvente y, opcionalmente, en presencia de un catalizador inorgánico, metalorgánico u orgánico de bajo peso molecular o una enzima. La conversión en el solvente es el método de preferido de obtención.

Los poliésteres de alta funcionalidad, hiperramificados B2), en el sentido de la presente invención son molecular y estructuralmente irregulares. Se diferencian por su irregularidad molecular de los dendrímeros y por ello se pueden obtener con un costo notablemente inferior.

30 Entre los ácidos dicarboxílicos convertibles acorde a la variante (a) se hallan, por ejemplo, el ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipínico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebacínico, ácido undecan- $\alpha,\omega$ -dicarboxílico, ácido dodecan- $\alpha,\omega$ -dicarboxílico, ácido cis y trans-ciclohexan-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexan-1,3-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexan-1,4-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentan-1,2-dicarboxílico así como ácido cis y trans-ciclopentan-1,3-dicarboxílico, asimismo, los ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente pueden estar sustituidos con uno o múltiples radicales, seleccionados de los grupos alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, isobutilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo o n-decilo, grupos cicloalquilo  $C_3$ - $C_{12}$ , por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren el ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo; grupos alquilenos como metileno o etilideno o grupos arilo  $C_6$ - $C_{14}$ , por ejemplo, fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferentemente, fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, de modo especialmente preferido, fenilo.

45 Mencionaremos a modo de ejemplo los siguientes representantes de ácidos dicarboxílicos sustituidos: ácido 2-metilmalónico, ácido 2-etilmalónico, ácido 2-fenilmalónico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido 2-fenilsuccínico, ácido itacónico, ácido 3,3-dimetilglutárico.

Además, también pertenecen a los ácidos dicarboxílicos que se pueden convertir acorde la variante (a) los ácidos insaturados etilénicamente, por ejemplo, ácido maleico y ácido fumárico así como ácidos dicarboxílicos aromáticos como, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico.

Además, se pueden utilizar mezclas de dos o múltiples de los representantes mencionados.

50 Los ácidos dicarboxílicos se pueden utilizar, o bien como tales, o en forma de derivados.

Se entienden por derivados, preferentemente

- los anhídridos correspondientes en forma monómera o también polímera,

5 - mono o dialquilésteres, preferentemente, mono o dimetilésteres o los correspondientes mono o dietilésteres, pero también los mono y dialquilésteres derivados de alcoholes mayores, por ejemplo, de n-propanol, iso-propanol, n-butanol, isobutanol, terc.-butanol, n-pentanol, n-hexanol,

- asimismo, mono y divinilésteres así como

- ésteres mixtos, preferentemente, metiletilésteres.

10 En el marco de la obtención preferida también es posible utilizar una mezcla de un ácido dicarboxílico y uno o múltiples derivados. Es posible, igualmente, utilizar una mezcla de uno o múltiples diferentes derivados de uno o múltiples ácidos dicarboxílicos.

De modo especialmente preferido se utiliza ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipínico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o sus ésteres mono o dimetilo. De modo especialmente preferido se utiliza ácido adipínico.

15 Como alcoholes, al menos, trifuncionales se pueden convertir, por ejemplo: glicerina, butano-1,2,4-triol, n-pentano-1,2,5-triol, n-pentano-1,3,5-triol, n-hexano-1,2,6-triol, n-hexano-1,2,5-triol, n-hexano-1,3,6-triol, trimetilolbutano, trimetilolpropano o di-trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritrito o dipentaeritrito; alcoholes de azúcar, por ejemplo, mesoeritrito, treitol, sorbita, manita o mezclas de los alcoholes al menos trifuncionales. Preferentemente, se utiliza glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano y pentaeritrito.

20 Los ácidos tricarboxílicos o policarboxílicos que se pueden convertir acorde a la variante (b) son, por ejemplo, ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico, ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico así como ácido melítico.

En la reacción acorde a la invención, los ácidos tricarboxílicos o policarboxílicos se pueden utilizar, o bien como tales, o también en forma de derivados.

Se entienden por derivados, preferentemente

25 - los anhídridos correspondientes en forma monómera o también polímera,

- mono, di o trialquilésteres, preferentemente, mono, di o trimetilésteres o los correspondientes mono, di o trietilésteres, pero también los mono, di y trialquilésteres derivados de alcoholes mayores, por ejemplo, de n-propanol, iso-propanol, n-butanol, isobutanol, terc.-butanol, n-pentanol, n-hexanol, además, mono, di o trivilinésteres

- así como metiletilésteres mixtos.

30 En el marco de la presente invención, también es posible utilizar una mezcla de un ácido tri o policarboxílico y uno o múltiples de sus derivados. Es posible, igualmente, utilizar una mezcla de uno o múltiples diferentes derivados de uno o múltiples ácidos tri o policarboxílicos para obtener el componente B2).

35 Como dioles para la variante (b) de la presente invención se utilizan, por ejemplo etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-2,3-diol, pentano-1,2-diol, pentano-1,3-diol, pentano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, pentano-2,3-diol, pentano-2,4-diol, hexano-1,2-diol, hexano-1,3-diol, hexano-1,4-diol, hexano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,5-diol, heptano-1,2-diol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,5-hexadieno-3,4-diol, ciclopentanodiol, ciclohexanodiol, inositol y derivados, (2)-metil-2,4-pentanodiol, 2,4-dimetil-2,4-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$  o polipropilenglicoles  $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$  o mezclas de dos o más representantes de los compuestos anteriores, en donde n es un número entero y  $n = 4$  a 25. A su vez, en los dioles mencionados, uno o también ambos grupos hidroxilo también pueden ser sustituidos por grupos SH. Se prefieren el etilenglicol, propano-1,2-diol así como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol.

45 La proporción molar de la molécula A respecto de las moléculas B en el poliéster  $A_x B_y$  en las variantes (a) y (b) es de 4:1 a 1:4, especialmente, 2:1 a 1:2.

- Los alcoholes, al menos, trifuncionales convertidos acorde a la variante (a) del procedimiento pueden presentar grupos hidroxilo de, respectivamente, la misma reactividad. También en este caso se prefieren los alcoholes, al menos, trifuncionales, cuyos grupos OH primero presentan la misma reactividad, pero en los cuales, gracias a la reacción con, al menos, un grupo ácido, se puede inducir una caída de la reactividad, condicionada por influencias estéricas o electrónicas, en los demás grupos OH. Este es el caso, por ejemplo, al utilizar trimetilolpropano o pentaeritrito.
- 5
- Pero los alcoholes, al menos, trifuncionales convertidos acorde a la variante (a) también pueden presentar grupos hidroxilo con, al menos, dos reactividades químicamente diferentes.
- La reactividad diferente de los grupos funcionales puede basarse, a su vez, o bien en causas químicas (por ejemplo, grupo OH primario/ secundario/ terciario) o estéricas.
- 10
- Por ejemplo, en el caso del triol puede tratarse de un triol que presenta grupos hidroxilo primarios y secundarios, se prefiere, por ejemplo, la glicerina.
- En el caso de la realización de la conversión acorde a la invención según la variante (a), se trabaja, preferentemente, en ausencia de dioles y alcoholes monofuncionales.
- 15
- En el caso de la realización de la conversión acorde a la invención según la variante (b), se trabaja, preferentemente, en ausencia de ácidos mono y dicarboxílicos.
- El procedimiento acorde a la invención se realiza en presencia de un disolvente. Son adecuados, por ejemplo, los hidrocarburos como las parafinas o las sustancias aromáticas. Las parafinas especialmente adecuadas son n-heptano y ciclohexano. Las sustancias aromáticas especialmente adecuadas son tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno como mezcla isómera, etilbenceno, clorobenceno y orto y meta-diclorobenceno. Además, como disolventes en ausencia de catalizadores ácidos son especialmente adecuados los éteres, por ejemplo, dioxano o tetrahydrofurano y cetonas como, por ejemplo, metiletilcetona y metilisobutilcetona.
- 20
- La cantidad de disolvente agregado es, acorde a la invención, de, al menos, 0,1 % en peso, en relación a la masa de los materiales iniciales utilizados, preferentemente, al menos, 1 % en peso y, de modo especialmente preferido, al menos, 10 % en peso. También se pueden utilizar excedentes de disolvente, en relación a la masa de material inicial por convertir, por ejemplo, de 1,01 a 10 veces. Las cantidades de disolvente de más de 100 veces, en relación a la masa de material inicial por convertir, no son ventajosas, porque con una concentración notablemente inferior de los reactivos la velocidad de reacción se reduce notablemente, lo cual provoca una duración de conversión de un tamaño no económico.
- 25
- Para la realización del procedimiento preferido acorde a la invención, se puede trabajar en presencia de un medio que extrae agua como aditivo, que se agrega al comienzo de la reacción. Son adecuados, por ejemplo, los tamices moleculares, especialmente, el tamiz molecular 4A,  $MgSO_4$  y  $Na_2SO_4$ . Durante la reacción mientras también se puede agregar otro un medio que extrae agua o reemplazar el medio que extrae agua por un nuevo un medio que extrae agua. También se puede extraer por destilación el agua o alcohol obtenidos durante la reacción y utilizar, por ejemplo, un separador de agua.
- 30
- 35
- Se puede realizar el procedimiento en ausencia de catalizadores ácidos. Preferentemente, se trabaja en presencia de un catalizador ácido inorgánico, metalorgánico u orgánico o mezclas de múltiples catalizadores ácidos inorgánicos, metalorgánicos u orgánicos.
- Como catalizador inorgánico en el sentido de la presente invención podemos mencionar, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, hidrato de sulfato de aluminio, alumbre, gel de sílice ácido (pH = 6, especialmente = 5) y óxido de aluminio ácido. Además, se pueden utilizar, por ejemplo, compuestos de aluminio de la fórmula general  $Al(OR)_3$  y titanatos de la fórmula general  $Ti(OR)_4$  como catalizadores ácidos inorgánicos, asimismo, los radicales R pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, entre radicales alquilo  $C_1-C_{10}$ , por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, isobutilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo o n-decilo, radicales cicloalquilo  $C_3-C_{12}$ , por ejemplo, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo, cicloundecilo y dodecilo; se prefieren el ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.
- 40
- 45
- Se prefieren los radicales R en  $Al(OR)_3$  o  $Ti(OR)_4$  respectivamente iguales y seleccionados entre isopropilo o 2-etilhexilo.
- 50
- Los catalizadores ácidos metálicos preferidos se seleccionan, por ejemplo, de óxidos de dialquilestaño  $R_2SnO$ , asimismo, R está definido como anteriormente. Un representante especialmente preferido de catalizadores ácidos

metálicos es el óxido di-n-butilestaño, que se puede adquirir comercialmente como el denominado oxo-estaño, o el dilaurato de di-n-butilestaño.

5 Los catalizadores ácidos orgánicos preferidos son los compuestos orgánicos con, por ejemplo, grupos fosfato, grupos de ácidos sulfónicos, grupos sulfato o grupos de ácido fosfónico. Son especialmente preferidos los ácidos sulfónicos, por ejemplo, ácido para-toluensulfónico. También se pueden utilizar cambiadores de iones como catalizadores ácidos orgánicos, por ejemplo, resinas de poliestireno que contienen grupos de ácidos sulfónicos, reticulados con, aproximadamente, 2 % en mol de divinilbenceno.

10 También se pueden utilizar combinaciones de dos o múltiples de los catalizadores mencionados. También es posible utilizar aquellos catalizadores orgánicos o metalorgánicos o también inorgánicos presentes en forma de moléculas discretas, en forma inmovilizada.

Si se desea utilizar catalizadores ácidos inorgánicos, metalorgánicos u orgánicos, acorde a la invención, se utiliza 0,1 a 10 % en peso, preferentemente, 0,2 a 2 % en peso de catalizadores.

El procedimiento acorde a la invención se lleva a cabo en una atmósfera de gas inerte, es decir, por ejemplo, bajo dióxido de carbono, nitrógeno o un gas noble, entre los cuales podemos mencionar especialmente el argón.

15 El procedimiento acorde a la invención se realiza a temperaturas de 60 a 200 °C. Preferentemente, se trabaja a temperaturas de 130 a 180, especialmente, hasta 150 °C o por debajo de ello. De modo especialmente preferido, las temperaturas máximas son de hasta 145 °C, de modo especialmente preferido, de hasta 135 °C.

20 Las condiciones del procedimiento acorde a la invención, en sí mismas, no son críticas. Se puede trabajar con una presión notablemente reducida, por ejemplo, a 10 a 500 mbar. El procedimiento acorde a la invención también puede realizarse a presiones por encima de 500 mbar. Se prefiere, por motivos de simplicidad, la conversión a presión atmosférica; pero también es posible una realización con una presión ligeramente elevada, por ejemplo, a 1200 mbar. También se puede trabajar con una presión notablemente elevada, por ejemplo, a presiones de hasta 10 bar. Es preferida la conversión a presión atmosférica.

25 La duración de la conversión del procedimiento acorde a la invención usualmente es de 10 minutos a 25 horas, preferentemente, de 30 minutos a 10 horas y de modo especialmente preferido, de una a 8 horas.

Tras finalizar la reacción se pueden aislar fácilmente los poliésteres hiperramificados de alta funcionalidad, por ejemplo, por extracción por filtrado del catalizador y concentración, asimismo, la concentración usualmente se realiza a una presión reducida. Otros métodos de procesamiento adecuados son la precipitación tras la adición de agua y el posterior lavado y secado.

30 Además, el componente B2) puede obtenerse en presencia de enzimas o productos de descomposición de enzimas (acorde a la memoria DE-A 101 63163). Los ácidos dicarboxílicos convertidos acorde a la invención no pertenecen a los catalizadores ácidos orgánicos en el sentido de la presente invención.

35 Se prefiere la utilización de lipasas o esterasas. Las lipasas y esterasas adecuadas son *Candida cylindracea*, *Candida lipolytica*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geotrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor mihei*, *Pig pancreas*, *Pseudomonas* spp., *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii* o esterasas de *Bacillus* spp. und *Bacillus thermoglucosidasius*. Es especialmente preferida la lipasa B de *Candida antarctica*. Las enzimas presentadas se pueden adquirir comercialmente, por ejemplo, en Novozymes Biotech Inc., Dinamarca.

40 Preferentemente, se utiliza la enzima en forma inmovilizada, por ejemplo, en gel de sílice o Lewatit®. Los procedimientos para la inmovilización de enzimas son en sí conocidos, por ejemplo, por Kurt Faber, "Biotransformations in organic chemistry" (Biotransformaciones en química orgánica), 3ª edición, 1997, Editorial Springer, capítulo 3.2 "Immobilization" (Inmovilización) páginas 345-356. Las enzimas inmovilizadas se pueden adquirir comercialmente, por ejemplo, en Novozymes Biotech Inc., Dinamarca.

45 La cantidad de la enzima inmovilizada utilizada es de 0,1 a 20 % en peso, especialmente, de 10 a 15 % en peso, en relación a la masa de los materiales iniciales utilizados por convertir.

El procedimiento acorde a la invención se realiza a temperaturas superiores a 60 °C. Preferentemente, se trabaja a temperaturas de 100 °C o por debajo de ello. Se prefieren las temperaturas de hasta 80 °C, de modo especialmente preferido, de 62 a 75 °C y más aún, de 65 a 75 °C.

- 5 El procedimiento acorde a la invención se realiza en presencia de un disolvente. Son adecuados, por ejemplo, los hidrocarburos como las parafinas o las sustancias aromáticas. Las parafinas especialmente adecuadas son n-heptano y ciclohexano. Las sustancias aromáticas especialmente adecuadas son tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno como mezcla isómera, etilbenceno, clorobenceno y orto y meta-diclorobenceno. Además, son especialmente adecuados: Los éteres, por ejemplo, dioxano o tetrahidrofurano y cetonas, por ejemplo, metiletilcetona y metilisobutilcetona.
- 10 La cantidad de disolvente agregado es de, al menos, 5 partes en peso, en relación a la masa de los materiales iniciales utilizados por convertir, preferentemente, al menos, 50 partes en peso y, de modo especialmente preferido, al menos 100 partes en peso. Cantidades de más de 10 000 partes en peso de disolvente no son deseadas, porque en el caso de concentraciones notablemente más bajas baja notablemente la velocidad de reacción, lo cual provoca una duración de conversión de un tamaño no económico.
- 15 El procedimiento acorde a la invención se realiza a presiones por encima de 500 mbar. Se prefiere la conversión a presión atmosférica o ligeramente elevada, por ejemplo, a 1200 mbar. También se puede trabajar con una presión notablemente elevada, por ejemplo, a presiones de hasta 10 bar. Es preferida la conversión a presión atmosférica.
- 20 La duración de la conversión del procedimiento acorde a la invención usualmente es de 4 minutos a 6 horas, preferentemente, de 5 minutos a 5 horas y de modo especialmente preferido, de 8 horas a 4 días.
- Tras finalizar la reacción se pueden aislar fácilmente los poliésteres hiperramificados de alta funcionalidad, por ejemplo, por extracción por filtrado de la enzima y concentración, asimismo, la concentración usualmente se realiza a una presión reducida. Otros métodos de procesamiento adecuados son la precipitación tras la adición de agua y el posterior lavado y secado.
- 25 Los poliésteres de alta funcionalidad hiperramificados obtenidos acorde al procedimiento acorde a la invención se caracterizan por proporciones muy reducidos de decoloración y de resinificaciones. Para la definición de polímeros hiperramificados, véase también: P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y A. Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No.1, 1-8. Sin embargo, por "hiperramificado de alta funcionalidad" se entiende en el contexto de la presente invención que el grado de ramificación (degree of branching), es decir, la cantidad media de enlaces dendríticos más la cantidad media de grupos terminales por molécula es de 10 - 99,9 %, preferentemente, 20 - 99 %, de modo especialmente preferido, 30 - 90 % (véase para ello, H. Frey et al. Acta Polym. 1997, 48, 30).
- 30 Los poliésteres acordes a la invención presentan un peso molecular Mw de 500 a 50 000 g/mol, preferentemente, de 1000 a 20 000, de modo especialmente preferido, de 1000 a 19 000. La polidispersidad es de 1,2 a 50, preferentemente, 1,4 a 40, de modo preferido, de 1,5 a 30 y especialmente, de 1,5 a 10. Usualmente presentan una buena solubilidad, es decir, se pueden representar soluciones claras con hasta 50 % en peso, en algunos casos, incluso, hasta 80 % en peso del poliéster acorde a la invención en tetrahidrofurano (THF), n-butilacetato, etanol y numerosos otros disolventes, sin detectar partículas de gel a simple vista.
- 35 Los poliésteres acordes a la invención de alta funcionalidad, hiperramificados presentan una terminación carboxi, una terminación de grupo carboxi y grupo hidroxilo y, preferentemente, una terminación de grupo hidroxilo.
- Las relaciones entre los componentes B1) y B2) son, preferentemente, de 1 : 20 a 20 : 1, especialmente, de 1 : 15 a 15 : 1, y, especialmente, de 1 : 5 a 5 : 1, si se los utiliza en mezcla.
- 40 En el caso de los policarbonatos hiperramificados B1) / poliésteres B2) se trata de nanopartículas. El tamaño de las partículas en el compuesto es de 20 a 500 nm, preferentemente, de 50 - 300 nm.
- Dichos compuestos se pueden obtener en el comercio como Ultradur® high speed.
- Como componente C) las materias moldeables acordes a la invención pueden contener 0 a 60, especialmente, hasta 50 % en peso de otras sustancias adicionales y medios auxiliares para el procesamiento.
- 45 Como componente C), las materias moldeables acordes a la invención pueden contener 0 a 5, preferentemente, 0,05 a 3 y de modo especialmente preferido, 0,1 a 2 % en peso de, al menos, un éster o una amida de ácidos carboxílicos saturados o insaturados alifáticos con 10 a 40, preferentemente, 16 a 22 átomos de C con alcoholes, o aminas, alifáticos saturados con 2 a 40, preferentemente, 2 a 6 átomos de C.
- 50 Los ácidos carboxílicos pueden tener una valencia de 1 o 2. A modo ejemplo, mencionaremos el ácido pelargónico, el ácido palmítico, el ácido laurínico, el ácido margárico, el ácido dodecanodioico, el ácido behénico y, de modo especialmente preferido, el ácido esteárico, el ácido caprínico, así como el ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 a 40 átomos de C).

Los alcoholes alifáticos pueden tener una valencia de 1 a 4. Ejemplos de alcoholes son n-butanol, n-octanol, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritrita, asimismo, se prefieren la glicerina y la pentaeritrita.

5 Las aminas alifáticas pueden tener una valencia de 1 a 3. Ejemplos de ello son la estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, di(6-aminohexil)amina, asimismo, se prefieren, sobre todo, la etilendiamina y la hexametilendiamina. Los ésteres o amidas preferidos son, correspondientemente, diestearato de glicerina, tridiestearato de glicerina, estearato de etilendiamina, monopalmitrato de glicerina, trilaurato de glicerina, monobehenato de glicerina y estearato de pentaeritrito.

10 También se pueden implementar mezclas de diferentes ésteres o amidas, o ésteres con amidas en combinación, con una libre relación de mezcla.

Otras sustancias adicionales usuales C) son, por ejemplo, en cantidades de 40, preferentemente hasta 30% en peso de productos de polimerización con elasticidad de caucho (también denominados, frecuentemente, modificadores de resistencia al choque, elastómeros o cauchos).

15 En general se trata de copolimerizados que, preferentemente, están constituidos a partir de, al menos, dos de los siguientes monómeros: etileno, propileno, butadieno, isobuteno, isopreno, cloropreno, acetato de vinilo, estirolo, acrilnitrilo y éster de ácido de acrílico o metacrílico con 1 a 18 átomos de C en el componente de alcohol.

Este tipo de polímeros se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (Métodos de química orgánica), tomo. 14/1 (Editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961), páginas 392 a 406, y en la monografía de C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (plásticos endurecidos) (Applied Science Publishers, London, 1977).

20 A continuación se presentarán algunos tipos preferidos de dichos elastómeros.

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

Los cauchos de EPM en general ya no presentan dobles enlaces, mientras que los cauchos EPDM pueden presentar 1 a 20 dobles enlaces/100 átomos de C.

25 Como monómeros dieno para cauchos EPDM mencionaremos, 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 norbornenos de alqueno, como 5-etilideno-2-norborneno, 5-butilideno-2-norborneno, 2-metalil-5-norborneno; 2-isopropenil-5-norborneno y triciclodienos como 3-metiltriciclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadieno o sus mezclas. Se prefieren el hexa-1,5-dieno, 5-etilidennorborneno y dicitropentadieno. El contenido de dieno de los cauchos EPDM es, preferentemente, de 0,5 a 50, de modo especialmente preferido, de 1 a 8 % en peso, en relación al peso total del caucho.

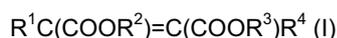
30

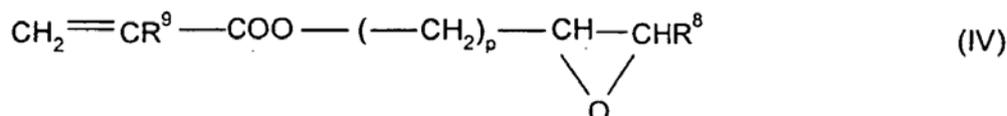
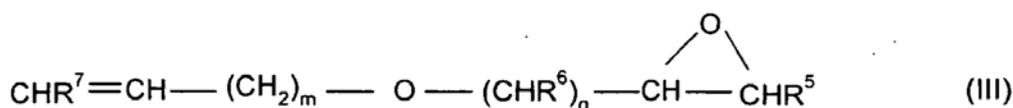
Los cauchos EPM o EPDM pueden presentar injertos, preferentemente también con ácidos carboxílicos reactivos o sus derivados. Mencionaremos aquí, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico y sus derivados, por ejemplo, glicidil(met)acrilato, así como anhídrido de ácido maleico.

35

Otro grupo de cauchos preferidos son los copolímeros del etileno con ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o los ésteres de dichos ácidos. Adicionalmente, los cauchos pueden contener, también, ácidos dicarboxílicos, como ácido maleico y ácido fumárico, o derivados de estos ácidos, por ejemplo, éster y anhídridos y/o grupos epoxi que contienen monómeros. Estos derivados de ácidos dicarboxílicos o grupos epoxi que contiene monómeros se incorporan, preferentemente, por adición de grupos de ácido dicarboxílico o epoxi que contienen monómeros de la fórmula general I o II o III o IV, a la mezcla de monómeros en el caucho

40





5 en donde R<sup>1</sup> a R<sup>9</sup> representan hidrógeno o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C y m es un número entero de 0 a 20, g un número entero de 0 a 10 y p un número entero de 0 a 5

Los radicales R<sup>1</sup> a R<sup>9</sup> representan, preferentemente, hidrógeno, asimismo, m representa 0 o 1 y g, 1. Los compuestos correspondientes son ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, alilglicidiléter y vinilglicidiléter.

10 Los compuestos preferidos de las fórmulas I, II y IV son ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ésteres que contienen grupos epoxi, de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, como glicidilacrilato, glicidilmetacrilato y los ésteres con alcoholes terciarios, como t-butilacrilato. Aunque estos últimos no presentan grupos carboxilos libres, en su comportamiento se acercan a los ácidos libres y por ello son denominados monómeros con grupos carboxilos latentes.

15 Ventajosamente, los copolímeros consisten en 50 a 98% en peso de etileno, 0,1 a 20% en peso de grupos epoxi que contienen monómeros y/o ácido metacrílico y/o grupos de anhídrido de ácido que contienen monómeros, así como cantidades restantes de ésteres de ácido (met)acrílico.

Se prefieren especialmente los productos de copolimerización de 50 a 98, especialmente, 55 a 95% en peso de etileno, 0,1 a 40, especialmente, 0,3 a 20% en peso de glicidilacrilato y/o glicidilmetacrilato, ácido (met)acrílico y/o anhídrido de ácido maleico, y 1 a 45, especialmente, 10 a 40% en peso de n-butilacrilato y/o 2-etilhexilacrilato.

20 Otros ésteres preferidos del ácido acrílico y/o metacrílico son los metil, etil, propil e i- ó t- butilésteres.

Además, se pueden utilizar ésteres de vinilo y éteres de vinilo como comonómeros.

Los copolímeros de etileno descritos anteriormente pueden ser obtenidos según procedimientos conocidos, preferentemente, por copolimerización estadística bajo presión y a temperatura elevadas. Los procedimientos correspondientes son conocidos.

25 Los elastómeros preferidos también son productos de polimerización por emulsión, cuya elaboración se describe, por ejemplo, en la monografía de Blackley "Emulsion Polymerization" (Polimerización por emulsión). Los emulsionantes y catalizadores aplicables son conocidos.

30 En principio, se pueden utilizar elastómeros constituidos de modo homogéneo pero también aquellos con una estructura en estratos. La construcción en estratos se determina por el orden de adición de cada monómero individual; también la morfología de los polímeros es influenciada por este orden de adición.



Como otro ejemplo mencionaremos también acrilamida, metacrilamida y ésteres sustituidos del ácido acrílico o del ácido metacrílico como (N-t-butilamino)-etilmetacrilato, (N,N-dimetilamino)etilacrilato, (N,N-dimetilamino)-metilacrilato y (N,N-dietilamino)etilacrilato.

5 Además, las partículas de la fase de caucho también pueden estar reticuladas. Como monómeros de efecto reticulado mencionaremos, por ejemplo buta-1,3-dieno, divinilbenceno, dialilftalato y dihidrociclopentadienilacrilato, así como los compuestos descritos en la memoria EP-A 50 265.

10 Además, se pueden utilizar los denominados monómeros reticulados por injerto (graft-linking monomers), es decir, monómeros con dos o más dobles enlaces polimerizables que reaccionan con diferentes velocidades durante la polimerización. Preferentemente se utilizan los compuestos en los que al menos un grupo reactivo polimeriza con aproximadamente la misma velocidad que los demás monómeros, mientras que el otro grupo reactivo (o grupos reactivos) polimeriza o polimerizan notablemente más lento. Las diferentes velocidades de polimerización tienen como consecuencia una proporción de dobles enlaces insaturados en el caucho. Si posteriormente se injerta otra fase sobre este caucho, los dobles enlaces presentes en el caucho reaccionan, al menos parcialmente, con el injerto de monómero, conformando enlaces químicos, es decir, la fase injertada está enlazada, al menos parcialmente, a través de enlaces químicos, a la base del injerto.

20 Ejemplos de tales monómeros reticulados por injerto son los monómeros que contienen grupos alil, especialmente, ésteres de alil de ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente como alilacrilato, alilmetacrilato, dialilmaleato, dialilfumarato, dialilitaconato o los correspondientes enlaces monoalil de estos ácidos dicarboxílicos. Además, existe una gran cantidad de otros monómeros reticulados por injerto adecuados; para mayores detalles se refiere, por ejemplo, a la memoria US-PS 4 148 846.

En general, la proporción de estos monómeros reticulados en el polímero modificado para alto impacto es de hasta 5 % en peso, preferentemente, no más de 3 % en peso en relación al polímero modificado para alto impacto.

25 A continuación se presentan algunos productos de polimerización por emulsión preferidos. En primer lugar deben mencionarse los productos de polimerización por injerto con un núcleo con, al menos, una envoltura exterior, con la siguiente construcción:

Tipo	monómero para el núcleo	monómero para la envoltura
I	Buta-1,3-dieno, isopreno, n-butilacrilato, etilhexilacrilato o sus mezclas	estireno, acrilnitrilo, metilmetacrilato
II	Como en I pero utilizando asimismo reticuladores	como I
III	como I o II	n-butilacrilato, etilacrilato, metilacrilato, buta-1,3-dieno, isopreno, etilhexilacrilato
IV	como en I o II	como I o III pero utilizando, asimismo, monómeros con grupos reactivos, como descrito en este caso
V	estireno, acrilnitrilo, metilmetacrilato o sus mezclas	Primera envoltura de monómeros como descrito en I y II para el núcleo segunda envoltura como descrito en I y IV para la envoltura

30 Estos productos de polimerización, especialmente, polímeros ABS y/o ASA, en cantidades de hasta 40 % en peso, se utilizan preferentemente para la modificación para alto impacto de PBT, eventualmente, en mezclas con hasta 40 % en peso de polietilentereftalato. Los productos de mezcla correspondientes se pueden adquirir bajo la denominación comercial Ultradur®S (anteriormente Ultrablend®S de BASF AG).

35 En lugar de productos de polimerización por injerto con una construcción de múltiples envolturas también se pueden utilizar elastómeros homogéneos, es decir, de una capa, de buta-1,3-dieno, isopreno y n-butilacrilato o sus copolímeros. También estos productos pueden ser elaborados mediante aplicación conjunta de monómeros reticulados o monómeros con grupos reactivos.

Ejemplos para productos de polimerización por emulsión son n-butilacrilato/(copolímeros de ácido (met)acrílico, copolímeros n-butilacrilato/ glicidilacrilato o n-butilacrilato/glicidilmetacrilato, productos de polimerización por injerto con un núcleo interno de n-butilacrilato o en base a butadieno y una envoltura exterior de los copolímeros mencionados anteriormente y copolímeros de etilenos con comonómeros que producen grupos reactivos.

- 5 Los elastómeros descritos también pueden ser elaborados según otros procedimientos usuales, por ejemplo, por polimerización por suspensión.

También se prefieren los cauchos siliconados, como los descritos en las memorias DE-A 37 25 576, EP-A 235 690, DE-A 38 00 603 y EP-A 319 290.

Naturalmente, también se pueden utilizar las mezclas de los tipos de caucho presentados.

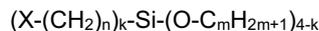
- 10 Como material de relleno C) de fibras o en forma de partículas, se mencionan fibras de carbono, fibras de vidrio, esferas de vidrio, ácido silícico amorfo, asbesto, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, tiza, cuarzo pulverizado, mica, sulfato de bario y feldespato, que se utilizan en cantidades de hasta 50 % en peso, especialmente, hasta 40 %.

- 15 Como material de relleno preferido, en forma de fibra, mencionamos fibras de carbono, fibras de aramida y fibras de titanato de potasio, asimismo, se prefieren especialmente las fibras de vidrio de vidrio tipo E. Éstas pueden ser implementadas como rovings o vidrio de corte en las formas usuales en el mercado.

Se prefieren especialmente las mezclas de fibra de vidrio C) con componente B) en una proporción de 1 : 100 a 1 : 2, y, preferentemente, de 1 : 10 a 1 : 3.

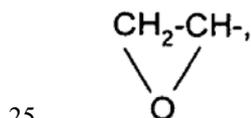
- 20 El material de relleno fibroso puede ser previamente tratado superficialmente con un compuesto de silano, para una mejor compatibilidad con los termoplásticos.

Ejemplos de compuestos de silano son aquellos de la fórmula general



en la cual los sustituyentes tienen el siguiente significado:

X NH<sub>2</sub>-,



HO-,

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

m es un número entero de 1 a 5, preferentemente, 1 a 2

k es un número entero de 1 a 3, preferentemente, 1

- 30 Los compuestos de silano preferidos son aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano y los correspondientes silanos que contienen, como sustituyente x, un grupo glicídilo.

Los compuestos de silano se utilizan, en general, en cantidades de 0,05 a 5, preferentemente, 0,5 a 1,5, y de manera especialmente preferida, de 0,8 a 1 % en peso (respecto de C) para el revestimiento de superficie.

- 35 También son adecuados los materiales de relleno minerales, en forma de aguja.

En el sentido de la invención, entendemos por material de relleno mineral en forma de aguja, un material de relleno mineral con una forma de aguja muy marcada. A modo de ejemplo, mencionamos la wollastonita en forma de aguja. El mineral presenta, preferentemente, una relación de longitud-diámetro (L/D) de 8 : 1 a 35 : 1, preferentemente de 8

: 1 a 11 : 1. El material de relleno mineral puede, eventualmente, ser tratado previamente con el compuesto de silano mencionado anteriormente; pero el tratamiento previo no es un requisito necesario.

Como otro material de relleno mencionaremos el caolín, el caolín calcinado, la wollastonita, el talco y la tiza.

5 Como componente C), los materiales moldeables termoplásticos acordes a la invención pueden contener elementos auxiliares de procesamiento, como estabilizadores, retardadores de oxidación, medios contra la disolución por calor y descomposición por luz ultravioleta, agentes deslizantes y desmoldantes, agentes tintóreos como colorantes y pigmentos, agentes formadores de gérmenes cristalinos, ablandantes, etc.

10 Como ejemplo de retardadores de oxidación y de estabilizadores de calor mencionaremos fenoles con impedimento estérico y/o fosfitas, hidroquinonas, aminas aromáticas secundarias como difenilaminas, diferentes representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta 1 % en peso, en relación al peso de los materiales moldeables termoplásticos.

Como estabilizadores UV, utilizados, en general, en cantidades de hasta 2% en peso en relación con la materia moldeable, mencionaremos diferentes resorcinas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas sustituidos.

15 Se pueden agregar, como agentes de teñido, pigmentos inorgánicos como óxido de titanio, azul ultramar, óxido de hierro y negro de carbono, además, pigmentos orgánicos como ftalocianina, quinacridona, perileno, así como colorantes como nigrosina antraquinona.

Como agentes formadores de gérmenes cristalinos se puede utilizar óxido de aluminio, dióxido de silicio y, preferentemente, talco.

20 Otros agentes deslizantes y desmoldantes se utilizan, en general, en cantidades de hasta un 1 % en peso. Se prefieren los ácidos grasos de cadena larga (por ejemplo, ácido esteárico o ácido behénico), sus sales (por ejemplo, estearato de Ca o de Zn) o ceras montana (mezclas de ácidos carboxílicos insaturados de cadena lineal, con longitudes de cadena de 28 a 32 átomos de C) así como montanato de Ca o de Na, así como ceras de polietileno o polipropileno de bajo peso molecular.

25 Como ejemplo de ablandantes mencionaremos dioctiléster de ácido ftálico, éster de dibencilo de ácido ftálico, éster de butilbencilo de ácido ftálico, aceites de hidrocarburos, N-(n-butil)bencenosulfonamida.

Las materias moldeables acordes a la invención aún pueden contener 0 a 2 % en peso de productos de polimerización de etileno que contienen flúor. En este caso se trata de productos de polimerización del etileno con un contenido de flúor de 55 a 76 % en peso, preferentemente, 70 a 76 % en peso.

30 Ejemplos de ello son el politetrafluoretileno (PTFE), copolímero de tetrafluoretilenhexafluorpropileno o productos de copolimerización de tetrafluoretileno con cantidades reducidas (en general de hasta 50% en peso) de monómeros polimerizables, insaturados etilénicamente. Estos son descritos, por ejemplo, por Schildknecht en "Vinyl and Related Polymers" (Vinilo y polímeros relacionados), Editorial Wiley, 1952, páginas 484 a 494, y por Wall en "Fluoropolymers" (fluoropolímeros) (Wiley Interscience, 1972).

35 Estos productos de polimerización de etileno que contienen flúor se hallan distribuidos de manera homogénea en la materia moldeable y presentan, preferentemente, un tamaño de partículas  $d_{50}$  (valor medio) en el área de 0,05 a 10 mm, especialmente, de 0,1 a 5 mm. Estos tamaños de partículas reducidas se pueden obtener de manera especialmente preferida utilizando dispersiones acuosas de productos de polimerización de etileno que contienen flúor, y lograr su incorporación en una masa fundida de poliéster.

40 Los materiales moldeables termoplásticos acordes a la invención pueden ser obtenidos según procesos conocidos en los que los componentes iniciales son mezclados en dispositivos de mezcla usuales como extrusionadoras de tornillo sinfín, molinos Brabender o molinos Banbury y luego son extrusionados. Tras la extrusión, el producto de extrusión puede ser refrigerado y triturado. También se pueden mezclar previamente componentes individuales y luego agregar el resto de las materias iniciales, una a una y/o también mezcladas. Las temperaturas de mezcla se encuentran, en general, entre los 230 y 290 °C.

45 En una variante preferida de la mezcla previa de los componentes, previamente se mezclan entre sí los granulados o chips PET en, por ejemplo, un mezclador de movimiento asimétrico y posteriormente se procesa, por ejemplo, en una extrusionadora de hilado. El procesamiento para obtener fibras sintéticas es muy conocido (ver, por ejemplo, F. Fourne, "Synthetische Fasern" (Fibras sintéticas), Ed. Carl Hanser 1995, capítulos 2.3.6 y 2.3.7).

50 Según otro un modo de trabajo preferido, los componentes B) así como los componentes C) pueden ser mezclados, confeccionados y granulados con un prepolímero. A continuación, en una fase sólida bajo gas inerte, el granulado

obtenido es condensado de modo continuo o discontinuo a una temperatura inferior al punto de fusión del componente A) hasta alcanzar la viscosidad deseada.

Los materiales moldeables termoplásticos PET acordes a la invención se caracterizan por una buena estabilidad dimensional y, al mismo tiempo, una buena mecánica y un comportamiento de procesamiento mejorado.

- 5 Sobre todo, no es problemático el procesamiento de los componentes individuales (sin aglomeraciones ni adhesiones masivas) y es posible en tiempos breves de ciclo, de modo que se pueden utilizar, especialmente, componentes de pared delgada, asimismo, la sedimentación en el molde es muy reducida.

10 Los aditivos provocan un notable incremento de la fluidez de la masa fundida del polímero de fibras PET. Dicha mejora de la fluidez se puede aprovechar para el proceso de hilado, por ejemplo, para intensificar la filtración de la masa fundida o para una reducción de las temperaturas de la masa fundida. El comportamiento de procesamiento (cantidad de cortes de filamentos, etc.) fue normal para los productos PET aditivados. Las características físicas básicas de los filamentos de los productos aditivados en parte permanecieron bastante invariables (alargamiento, encogimiento por coacción). Las características de teñido de las muestras aditivadas se modificaron favorablemente, en tanto estos productos produjeron un teñido más profundo; por ello, se puede esperar una profundidad de teñido determinada a temperaturas de teñido más bajas que con polímeros no aditivados (ventaja: Menor daño térmico al teñir otros tipos de fibras en el tejido, por ejemplo, filamentos de elastano). También la humectabilidad (hidrofilia) de los filamentos se vio incrementada por la aditivación (transporte mejorado de humedad en el tejido).

15

Dichos materiales moldeables son adecuados para la fabricación de fibras cortadas, monofilamentos, fibras compuestas, material no tejido, tejidos, esteras, textiles, botellas para bebidas, preformas, películas de capas de barrera para botellas de bebidas, alfombras, cepillos de dientes, bidones, bañaderas, tazas, vasos.

20

### Ejemplos

Componente A/1

Tereftalato de polibutileno con un índice de viscosidad VZ de 85 ml/g (VZ medido en una solución de 0,5 % en peso de fenol/o-diclorbenceno), mezcla de 1:1 a 25 °C)

- 25 Componente A/2

PET con un VZ de 69 ml/g

Normativas para la fabricación de policarbonatos B1

Normativa general de trabajo:

30 En un matraz de tres cuellos, acondicionado con mezclador, condensador de reflujo y termómetro interno se mezcló, acorde a la tabla 1, el alcohol polifuncional de manera equimolar con el dietilcarbonato y se agregó 250 ppm de catalizador (en relación a la cantidad de alcohol). La mezcla se calentó posteriormente, sin dejar de agitar, a 100 °C, en la muestra indicada con \*, a 140 °C, y se agitó durante dos horas a dicha temperatura. Con una duración de reacción progresiva se redujo, a su vez, la temperatura de la mezcla de reacción, condicionada por la refrigeración por evaporación del monoalcohol liberado que se inicia. Entonces se cambió el condensador de reflujo por un refrigerador descendiente, se destiló etanol y la temperatura de la mezcla de reacción se elevó lentamente hasta alcanzar los 160 °C.

35

El etanol extraído por destilación se juntó en matraz refrigerado de fondo redondo, se pesó y se determinó porcentualmente la conversión respecto de la conversión total teóricamente posible (véase tabla 1).

40 Los productos de reacción se analizaron posteriormente mediante cromatografía de permeación en gel, el eluyente fue dimetilacetamida, como estándar se utilizó metacrilato de polimetilo (PMMA).

Tabla 1:

	Alcohol	Catalizador	Producto de destilación Cantidad de etanol en relación a la conversión completa [% en mol]	Peso molecular $M_w$ $M_n$	Viscos. 23 °C [mPas.]	n° de OH [mg de KOH/g]
B11	TMPx1,2PO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	70	2100 1500	7200	461
B12	Glyc x 5 EO	"	90	3900 2700	1200	295
B13	TMP x 3 EO		90	4100 2500	4100	310

TMP=^ trimetilolpropano  
 PO=^ óxido de propileno  
 EO=^ óxido de etileno  
 Glyc=^ glicerina

Componente C: Fibras de vidrio con un espesor medio de 10 mm (lubricante epoxi-silanizado)

5 Los componentes A) a C) fueron mezclados en una extrusora de husillo doble a 250 a 260 °C y extrusionados en un baño de agua. Tras la granulación y el secado se inyectaron cuerpos de muestra en una máquina de moldeo por inyección, y se evaluaron.

10 El granulado se moldeó por inyección en barras de evaluación acorde a ISO 527-2 y se realizó una prueba de tracción. Además, se determinó la resistencia al impacto acorde a ISO 179-2, y se evaluó la viscosidad (disolvente para PBT acorde a DIN 53728 fenol/ 1,2-diclorbenceno (1:1) ISO 1628), MVR (ISO 1133) y la viscoelasticidad, y se determinó la protección contra llamas acorde a UL 94. La viscosidad  $\eta^*$  se determinó según DIN 53728.

Las composiciones acordes a la invención y los resultados de las mediciones se pueden tomar de las tablas.

Tabla 2:

	1V	2V	3	4	5V	6	7	8
A/1	100,00	99,00	98,50	97,00	70,00	69,00	68,50	67,00
B11		1,00	1,50	3,00		1,00	1,20	3,00
fibras de vidrio PPG 3786 C					30,00	30,00	30,00	30,00
VZ:	85	77	78	69	70	61	58	55

Tabla 2 (continuación):

	1V	2V	3	4	5V	6	7	8
MVR (275°C - 2,16 kg)	>1000	>1000	>1000	>1000	226	343	550	668
MVR (250°C-5 kg)	3,88	65,5	42,4	59,5				
Mecánica								
Tensión con max; (N/mm)	66,97	63,9	50,42	37,24	143,1	138,52	133,9	128,3
Tensión de rotura (N/mm)	25,78	63,9	50,42	37,24	143,1	138,52	133,9	128,3
Deformación por estiramiento (%)	4	2,8	1,9	1,3	1,9	1,9	1,7	1,6
Alargamiento de rotura (%)	[14]	2,8	1,9	1,3	1,9	1,9	1,7	1,6
Módulo E (N/mm)	2795	2899	2946	3083	10780	11103	11286	11699
Resiliencia +23 °C (kJ/m2)	101	47,2	23,4	27,7	59	37,6	40,8	29,7
Resiliencia 30 °C	69,4	43,8	30,4	28,2	-	-	-	-
Resiliencia entallada (kJ/m2)	2,8	1,6	1,4	1,5	-	-	-	-
Espiral de flujo 260/80 °C - 2mm(mm)	38	51	55	64	39	44	47	64

Tabla 3:

	1V	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A/2	100	99	98	96	99	98	96	99	98	96
B11		1	2	4						
B12					1	2	4			
B13								1	2	4
VZ (ml/g):	68,9	55,9	48	45,8	21	47,6	36,4	39,6	29,4	13,8
Visc. $\eta_0$	306,3	29	17,6	10	90,2	40,2	72,4	98,7	71,3	75,7
Fabricación del filamento										

Los componentes A/2 y B11 fueron mezclados a temperatura ambiente en un mezclador de movimiento asimétrico (revestimiento de superficie de los chips de PET con B11) y posteriormente se procesaron en una extrusionadora de hilado en las siguientes condiciones:

Se obtuvieron mezclas con 0,2 %, 0,5 %, 1,0 % de B11.

5 Condiciones de procesamiento en pruebas de hilado

Se evaluaron los hilados de las mezclas en un procedimiento de hilado textil estándar de alta velocidad (28f7 dtex POY, 3500 m/min de velocidad de desarrollo) en comparación con el PET estándar. Las condiciones de hilado están enumeradas en la tabla 4.

10 La mayoría de los parámetros de hilado se mantuvieron constantes durante todo el procedimiento de hilado. Algunos parámetros fueron variados (temperatura de la masa, velocidad del aire de soplado), para estabilizar el proceso de hilado (reducción de la velocidad del aire de soplado para proporciones elevadas de HBP debido a la viscosidad de fundición reducida y la desviación vinculada a ello del filamento en la caja de soplado), para analizar la ventana de procesamiento en lo que respecta a la temperatura de la fundición para diferentes proporciones de HBP y para analizar la influencia de las modificaciones de la temperatura de la fundición en las características de proceso y del filamento (variación de la temperatura de fundición en el rango de 275-300 °C; la temperatura estándar para el procesamiento de PET se encuentra en, aproximadamente, 295 °C).

Condiciones de hilado:

Tabla 4:

Instalación producto proceso hilado n° A500/04/	Barmag-HOY, A500PET+ aditivo polimérico hiperramificado 28f7 dtex rd POY con cristalero 03
Hilado	
Extrusionadora	Barmag 3 E 4, helice de 3 zonas, 38 mm de diámetro, 24D, LTM
Zona de calentamiento 1 [°C]	300-320
Zona de calentamiento 2 [°C]	-
Zona de calentamiento 3 [°C]	-
Diphyl [°C]	275 - 300 (ver tabla aparte)
Temperatura de fundición antes de la tobera [°C]	275 - 300 (ver tabla aparte)
presión en la extrusionadora [bar]	80
Revoluciones por minuto de la hélice [rpm]	-
rendimiento/tobera [g/min]	12.15
Tipo de filtración	HOY 55/10 (20 mic de material no tejido, 125 - 170 mic de polvo metálico)
Tobera Nx Dx x H [mm]	7 x 0.2 x 0.6

20

25

Tabla 4 (continuación):

Instalación producto proceso hilado n° A500/04/	Barmag-HOY, A500PET+ aditivo polimérico hiperramificado 28f7 dtex rd POY con cristalero 03
Presión de tobera [bar]	(aprox.)
Caja de soplado	
Aire de soplado [m/s]	0.3 - 0.4 (ver tabla aparte)
Temp./humedad relat. [°C] / [%]	20/ -
lubricador, preparación de hilado	
Distancia lubricador - tobera [cm]	140
Preparación de hilado	Limanol ST 24 RN 8 % en vol.
cristaleros	
duo 1 [m/min]	aprox. 4530
duo 2 [m/min]	aprox. 4550
bobinador	
tipo de bobinador: Barmag CW8-900	
Cilindro palpador [m/min]	3500
Ángulo de extracción [°]	4.5-7.0-6.4
Tensión del filamento [cN]	
- antes del bobinador	aprox. 6

Hilado de granulado PET con aditivo B11

5

Tabla 5:

	0% B11	0 % B11	+0,2% B11	+0,2% B11	+0,5% B11	+0,5% B11
Parámetros de hilado	-	-	-	-		
temperatura de fundición [°C]	300	295	295	290	290	285
Aire de soplado [m/seg]	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Presión de toberas de hilado [bar]	250	260	205	195	140	145

Tabla 5 (continuación):

	0% B11	0 % B11	+0,2% B11	+0,2% B11	+0,5% B11	+0,5% B11
Nº de muestra A500/04/03/	1	2	3	4	5	6
Datos químicos del filamento						
Grupos carboxilo terminales, Índice de acidez [mg KOH/g]	2	-	-	2	-	2
Distribución del peso molecular (GPC, detector de RI)						
- M <sub>n</sub>	18400	-	-	16600	-	14200
- M <sub>w</sub>	51000	-	-	46700	-	40800
- M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	2,8	-	-	2,8	-	2,9
Datos físicos del filamento						
Título [dtex]	32,4	32,3	32,4	32,5	32,3	32,5
Alargamiento [%]	110	111	123	122	122	121
Resistencia [cN/dtex]	2,5	2,6	2,1	2,1	1,8	1,8
encogimiento por cocción (%)	56	-	-	44	-	-
<u>Prueba con Elcometer</u> (defectos capilares)						
- grumos [n/10km]	0	-	-	0	-	-
- enganche [n/10km]	25	-	-	75	-	-
- quiebres [n/10km]	20	-	-	10	-	-
teñido (*1)						
Profundidad relativa del color en coloración de la competencia a 130 °C [%]	100	-	-	107	-	-
Profundidad relativa del color en	100	-	-	142	-	-
Coloración de la competencia a 98 °C [%]						
humectabilidad						
Ángulo de contacto para agua (piezas tejidas) [°]	66	-	-	0	-	-
(*1) teñido de piezas tejidas con colorante de dispersión Palanil Br. violeta 4REL. Piezas tejidas de todos los polímeros teñidas al mismo tiempo en el mismo baño de color. Determinación de la profundidad relativa del color con medición de remisión con el fotómetro espectral Colourflash C22S.						

Tabla 6:

	+1,0%B11	+1,0%B11	+1,0%B11	0%B11	0%B11
Número de mezcla de chip	04/1191	04/1191	04/1191	04/1106	04/1106
Parámetros de hilado	-	-	-	-	
temperatura de fundición [°C]	285	290	275	290	295
Aire de soplado [m/seg]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Presión de toberas de hilado [bar]	80	75	105	235	-
Nº de muestra A500/04/03/	7	8	9	10	11
Datos químicos del filamento					
Grupos carboxilo terminales, Índice de acidez [mg KOH/g]	3	-	4	-	
<u>Distribución del peso molecular</u> (GPC, detector de RI)					
- M n	11700	-	12400	-	-
- Mw	35100	-	37800	-	-
- Mw/Mn	3,0	-	3,0	-	-
Datos físicos del filamento					
Título [dtex]	32,3	32,3	32,6	32,5	32,3
Alargamiento [%]	111	110	116	115	114
Resistencia [cN/dtex]	1,5	1,5	1,5	2,3	2,4
Encogimiento por cocción (%)	52	-	-	54	-
Prueba con Elcometer (defectos capilares)					
- grumos [n/10km]	-	0	-	0	-
- enganche [n/10km]	-	5	-	0	-
- quiebres [n/10km]	-	0	-	0	-
coloración (*1)					

Tabla 6 (continuación):

	+1,0%B11	+1,0%B11	+1,0%B11	0%B11	0%B11
Número de mezcla de chip	04/1191	04/1191	04/1191	04/1106	04/1106
Profundidad relativa del color en coloración de la competencia a 130°C [%] - 118 - 103 -					
Profundidad relativa del color en coloración de la competencia a 98°C [%]	-	156	-	106	-
humectabilidad					
Ángulo de contacto para agua (piezas tejidas) [°]	-	21	-	71	-
(*1) teñido de piezas tejidas con colorante de dispersión Palanil Br. violeta 4REL. Piezas tejidas de todos los polímeros teñidas al mismo tiempo en el mismo baño de color. Determinación de la profundidad relativa del color con medición de remisión con el fotómetro espectral Colourflash C22S					

**REIVINDICACIONES**

1. Utilización de materiales moldeables termoplásticos que contienen
- A) 10 a 99,9 % en peso de polietilentereftalato,
- B) 0,01 a 50 % en peso de
- 5 B1) al menos, un policarbonato altamente ramificado o hiperramificado con un índice de OH de 1 a 600 mg de KOH/g de policarbonato (acorde a DIN 53240, parte 2), o
- B2) al menos, un poliéster altamente ramificado o hiperramificado del tipo  $A_xB_y$  en el cual x tiene un valor de, al menos, 1,1 e y, de, al menos, 2,1, o sus mezclas
- C) 0 a 60 % en peso de otras sustancias adicionales,
- 10 asimismo, la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) a C) es de 100%, para la fabricación de fibras cortadas, monofilamentos, fibras compuestas, material no tejido, tejidos, esteras, textiles, botellas para bebidas, preformas, películas de capas de barrera para botellas de bebidas, alfombras, cepillos de dientes, bidones, bañaderas, tazas, vasos.
- 15 2. Utilización de materiales moldeables termoplásticos acordes a la reivindicación 1, en donde el componente B1) presenta una media numérica del peso molecular  $M_n$  de 100 a 15000 g/mol.
3. Utilización de materiales moldeables termoplásticos acordes a la reivindicación 1 o 2, en los cuales el componente B1) presenta una temperatura de transición vítrea de  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  a  $140\text{ }^\circ\text{C}$ .
4. Utilización de materiales moldeables termoplásticos acordes a las reivindicaciones 1 a 3, en los cuales su componente B1) presenta una viscosidad (mPas) a  $23\text{ }^\circ\text{C}$  de 50 a 200000 (acorde a DIN 53019).
- 20 5. Utilización de materiales moldeables termoplásticos acordes a las reivindicaciones 1 a 4, en los cuales el componente B2) presenta una media numérica del peso molecular  $M_n$  de 300 a 30 000 g/mol.
6. Utilización de materiales moldeables termoplásticos acordes a las reivindicaciones 1 a 5, en los cuales el componente B2) presenta una temperatura de transición vítrea  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  a  $140\text{ }^\circ\text{C}$ .
- 25 7. Utilización de materiales moldeables termoplásticos acordes a las reivindicaciones 1 a 6, en los cuales su componente B2) presenta un índice de OH de 0 a 600 mg de KOH/g de poliéster (acorde a DIN 53240).
8. Utilización de materiales moldeables termoplásticos acordes a las reivindicaciones 1 a 7, en los cuales su componente B2) presenta un índice de COOH de 0 a 600 mg de KOH/g de poliéster (acorde a DIN 53240).
9. Utilización de materiales moldeables termoplásticos acordes a las reivindicaciones 1 a 8, en los cuales el componente B2) presenta, al menos, un índice OH o COOH superior a 0.
- 30