

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 452**

51 Int. Cl.:  
**C08L 67/02** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05850382 .2**
- 96 Fecha de presentación: **31.12.2005**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1841822**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.10.2007**

54 Título: **Poliésteres con capacidad para fluir con protección frente a la hidrólisis**

30 Prioridad:  
**14.01.2005 DE 102005002044**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.06.2012**

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

72 Inventor/es:  
**SCHERZER, Dietrich;**  
**BRUCHMANN, Bernd;**  
**EIPPER, Andreas;**  
**STUMBE, Jean-francois;**  
**WEISS, Carsten;**  
**LIESE, Michaela y**  
**VÖLKEL, Mark**

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

**ES 2 383 452 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

Poliésteres con capacidad para fluir con protección frente a la hidrólisis .

La invención se refiere a una masa termoplástica moldeada que contiene

A) 10 a 98,9 % en peso de por lo menos un poliéster termoplástico,

5 B) 0,01 a 50 % en peso de

B1) por lo menos un policarbonato hiperramificado o

B2) por lo menos un poliéster hiperramificado del tipo  $A_xB_y$  con x por lo menos 1,1 y y por lo menos 2,1 o sus mezclas

10 C) 0,1 a 10 % en peso de por lo menos un aceite natural epoxidado o ésteres de ácidos grasos epoxidados o sus mezclas,

D) 0 a 60 % en peso de otros aditivos,

donde la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) a D) es 100 %.

Además, la invención se refiere al empleo de masas moldeadas acordes con la invención para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados así como los cuerpos moldeados de todo tipo obtenibles con ellos.

15 Para el mejoramiento de la capacidad para fluir, comúnmente se añaden aditivos de bajo peso molecular a los termoplásticos. Sin embargo, el efecto de tales aditivos está fuertemente limitado, puesto que por ejemplo con el aumento de la cantidad añadida de aditivo no es tolerable la disminución de las propiedades mecánicas.

20 Los polímeros dendríticos con estructura perfectamente simétrica, denominados dendrímeros, se producen partiendo de una molécula central, mediante la unión por etapas controladas de en cada caso dos o más monómeros di- o polifuncionales con cualquier monómero ya enlazado. En ello, con cada etapa de unión crece exponencialmente el número de grupos de monómero (y con ello las uniones), y se obtienen polímeros con estructuras tipo árbol, esféricas en el caso ideal, cuyas ramas contienen en cada caso exactamente el mismo número de unidades de monómero. Debido a esta estructura perfecta, son ventajosas las propiedades de los polímeros, por ejemplo se observa una viscosidad sorprendentemente baja y una reactividad sorprendentemente elevada debido al elevado número de grupos funcionales en la superficie de la esfera. No obstante, la producción se ve complicada porque en cada etapa de unión se introducen grupos protectores y tienen que ser eliminados nuevamente y se requieren operaciones de purificación, por lo cual comúnmente se producen dendrímeros sólo a escala de laboratorio.

30 Sin embargo, pueden producirse polímeros altamente no ramificados o bien hiperramificados con métodos de escala industrial. Ellos exhiben, aparte de estructuras perfectamente dendríticas también cadenas lineales de polímero y ramas de polímero no homogéneas, lo cual sin embargo no desmejora esencialmente las propiedades del polímero comparativamente con las de los dendrímeros perfectos. Los polímeros hiperramificados son producidos por dos vías de síntesis, que son conocidas como  $AB_2$  y  $A_x+B_y$ . En ellos,  $A_x$  y  $B_y$  representan diferentes monómeros y los índices x y y representan el número de grupos funcionales que están presentes en A o bien B, por consiguiente representan la funcionalidad de A o bien B. En la vía  $AB_2$  reaccionan un monómero trifuncional con un grupo reactivo A y dos grupos reactivos B hasta dar el polímero altamente o hiperramificado. En la síntesis  $A_x$  y  $B_y$ , representada en el ejemplo de la síntesis  $A_2+B_3$ , se hace reaccionar un monómero difuncional  $A_2$  con un monómero trifuncional  $B_3$ . En ello surge primero un producto de adición 1:1 de A y B con en promedio un grupo funcional A y dos grupos funcionales B, el cual entonces asimismo puede reaccionar hasta dar un polímero altamente o hiperramificado.

40 A partir de las WO-97/45474 y EP-A14 24 360 se conocen mezclas termoplásticas, las cuales como molécula  $AB_2$  contienen dendrímeros de poliéster. Para ello reacciona un alcohol polifuncional como molécula núcleo con ácido dimetilolpropiónico como molécula  $AB_2$  hasta dar un poliéster dendrímérico. Éste contiene solo grupos funcionales OH en el extremo de la cadena. Es una desventaja de estas mezclas la alta temperatura de vidrio de los poliésteres dendríméricos, la producción comparativamente costosa y sobre todo la mala solubilidad de los dendrímeros en la matriz de poliéster.

45 A partir de la US 5,314,949 se conocen polímeros similares.

Según la enseñanza de la DE-A 101 32 928, la incorporación de tales puntos de ramificación por medio de manufactura y postcondensación en fase sólida conduce a un mejoramiento de la mecánica (construcción de peso molecular). En la variante del método escrita es una desventaja el prolongado tiempo de producción así como las desventajas propiedades ya enumeradas arriba.

50 En las DE 102004 005652.8 y DE 102004 005657.9 se propusieron ya nuevos aditivos para el mejoramiento de la fluidez de poliésteres.

A partir de las DE-A 103 04 341 se conoce la adición de aceites y ésteres de ácidos grasos naturales epoxidados. Tales masas moldeadas exhiben una buena estabilidad a la hidrólisis, aunque la capacidad para fluir y la mecánica de tales poliésteres son desventajosas.

5 De allí que la presente invención basó su objetivo en poner a disposición masas moldeadas termoplásticas de poliéster, las cuales exhiban una buena capacidad para fluir y simultáneamente buenas propiedades mecánicas. En particular el aditivo (o combinación de aditivos) no debería eflorescer o tender a cubrir la forma.

Como componente (A) las formas moldeadas acordes con la invención contienen 10 a 98,9, preferiblemente 30 a 97 y en particular 30 a 95 % en peso de por lo menos un poliéster termoplástico.

10 En general se emplean poliésteres A) a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos y un dihidroxicompuesto alifático o aromático.

Un primer grupo de poliésteres preferidos son los polialquilentereftalatos, en particular aquellos con 2 a 10 átomos de C en la parte de alcohol.

15 Tales polialquilentereftalatos son de por sí conocidos y descritos en la literatura. Ellos contienen un anillo aromático en la cadena principal, de la cual sale el ácido dicarboxílico aromático. El anillo aromático puede estar sustituido también por ejemplo por halógenos como cloro y bromo o por grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> como grupos metilo, etilo, i- o bien n-propilo y n-, i- o bien t-butilo.

Estos polialquilentereftalatos pueden ser producidos de modo de por sí conocido también mediante reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos, sus ésteres u otros derivados que forman ésteres con dihidroxicompuestos alifáticos.

20 Como ácidos dicarboxílicos preferidos son de mencionar ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido tereftálico y ácido isoftálico o sus mezclas. Hasta 30 % molar, preferiblemente no más del 10 % molar de los ácidos dicarboxílicos aromáticos pueden ser reemplazados por ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos como ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico y ácidos ciclohexandicarboxílicos.

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

30 Como poliésteres particularmente preferidos (A) son de mencionar polialquilentereftalatos, que se derivan de alcanodios con 2 a 6 átomos de C,. De éstos, se prefieren particularmente polietilentereftalato, polipropilentereftalato y polibutilentereftalato o sus mezclas. Además, se prefieren PET y/o PBT, los cuales contienen como otras unidades de monómero hasta un 1 % en peso, preferiblemente hasta 0,75 % en peso de 1,6-hexanodiol y/o 2-metil-1,5-pentanodiol.

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

35 En particular se prefieren los poliésteres, cuyo contenido de grupos carboxilo terminales es de hasta 100 mval/kg, preferiblemente hasta 50 mval/kg y en particular hasta 40 mval/kg de poliéster. Tales poliésteres pueden ser producidos por ejemplo según el método de la DE-A 44 01 055. El contenido de los grupos carboxilo terminales es determinado comúnmente mediante método de titulación (por ejemplo potenciometría).

40 Las masas moldeadas preferidas contienen en particular como componente A) una mezcla de poliésteres, los cuales son diferentes de PBT, como por ejemplo polietilentereftalato (PET). Por ejemplo la proporción de polietilentereftalato en la mezcla es preferiblemente de hasta 50, en particular 10 a 35 % en peso, referido a 100 % en peso de A).

Además, es ventajoso emplear PET reciclado (también denominado desecho de PET) dado el caso en mezcla con polialquilentereftalatos como PBT.

45 Se entiende en general por reciclados:

1) el denominado reciclado postindustrial: para esto se trata de los residuos de producción en la policondensación en la manufactura, por ejemplo inyección en la manufactura de moldeo por inyección, producto generado al inicio en la manufactura de moldeo por inyección o extrusión o corte de rebordes de placas o láminas extruidas.

50 2) reciclados postconsumo: en esto son artículos de plástico, que después del empleo por el usuario final son recuperados y procesados. Los artículos ampliamente dominantes cuantitativamente son botellas sopladas de PET para agua mineral, bebidas y jugos.

Ambos tipos de reciclado pueden ser empleados bien sea como material molido o en forma de granulado. En el último caso, después de la separación y limpieza el reciclado crudo es fundido y granulado en un extrusor. Con esto se facilita mayormente la manipulación, la fluidez y la capacidad para ser dosificados en otras etapas del proceso.

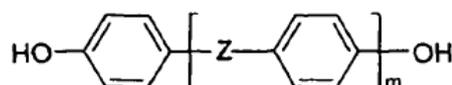
- 5 Pueden usarse los reciclados presentes tanto en forma granulada como también en forma molida, donde la longitud máxima de los bordes debería ser 10 mm, preferiblemente inferior a 8 mm.

Debido a la escisión hidrolítica de los poliésteres en el procesamiento (por trazas de humedad) se recomienda secar previamente el reciclado. Después del secado, el contenido residual de humedad es preferiblemente <0,2 %, en particular <0,05 %.

- 10 Como otros grupos son de mencionar poliésteres totalmente aromáticos, que se derivan de ácidos dicarboxílicos aromáticos y dihidroxicompuestos aromáticos.

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

- 15 Los dihidroxicompuestos aromáticos tienen preferiblemente la fórmula general



- 20 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 azufre o un enlace químico y en los cuales tiene el valor de 0 a 2. Los compuestos pueden portar como sustituyentes en los grupos fenileno también grupos alquilo o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y flúor, cloro o bromo.

Como cuerpos principales de estos compuestos se mencionan por ejemplo

dihidroxidifenilo,

di-(hidroxifenil)alcano,

di-(hidroxifenil)cicloalcano,

- 25 di-(hidroxifenil)sulfuro,

di-(hidroxifenil)éter,

di-(hidroxifenil)cetona,

di-(hidroxifenil)sulfóxido,

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

- 30 di-(hidroxifenil)sulfon,

di-(hidroxibenzoil)benceno resorcinol e

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

De éstos se prefieren

4,4'-dihidroxidifenilo,

- 35 2,4-di-(4'-hidroxifenil)-2-metilbutano

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

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

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

así como en particular

- 40 2,2-di-(4'-hidroxifenil)propano

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

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

3,4'-dihidroxibenzofenona,

4,4'-dihidroxidifenilsulfon y

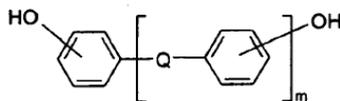
5 2,2-di(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)propano

o sus mezclas.

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

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

Como poliésteres deberían entenderse también policarbonatos libres de halógeno acordes con la invención. Son policarbonatos libres de halógeno adecuados por ejemplo aquellos a base de difenoles de la fórmula general



15

donde Q es un enlace sencillo, un grupo alquileo 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> así como -O-, -S- o -SO<sub>2</sub>- y m es un número entero de 0 a 2.

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

20 Los difenoles preferidos de la fórmula son por ejemplo hidroquinona, resorcinol, 4,4'-dihidroxidifenil, 2,2- bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano. Son particularmente preferidos 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, así como 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

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

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

30 Han probado ser particularmente adecuados los policarbonatos, que exhiben viscosidades relativas  $\eta_{rel}$  de 1,10 a 1,50, en particular de 1,25 a 1,40. Esto corresponde a pesos moleculares promedio  $M_w$  (valor promedio ponderado) de 10 000 a 200 000, preferiblemente de 20 000 a 80 000 g/mol.

Los difenoles de la fórmula general son de por sí conocidos o pueden ser producidos según métodos conocidos.

35 La producción de los policarbonatos puede ocurrir por ejemplo mediante reacción de los difenoles con fosgeno según el método de límite superficial de fase o con fosgeno según el método de la fase homogénea (el denominado método de piridina), donde el peso molecular que va a ser ajustado en cada caso, es alcanzado de manera conocida mediante una cantidad correspondiente de rompedores conocidos de cadena. (Respecto a policarbonatos que contienen polidiorganosiloxano ver por ejemplo DE-OS 33 34 782).

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

45 En el sentido de la presente invención, los policarbonatos libres de halógeno significan que los policarbonatos están constituidos de difenoles libres de halógeno, rompedores de cadena libres de halógeno y dado el caso agentes de ramificación libres de halógeno, donde el contenido en cantidades subordinadas de ppm de cloro saponificable, que resulta por ejemplo en la producción de los policarbonatos con fosgeno según el método de límite superficial de fase, no es considerado como contenido de halógeno en el sentido de la invención. En el sentido de la presente invención, tales policarbonatos con contenidos de ppm de cloro saponificable son policarbonatos libres de halógeno.

Como otros componentes A) adecuados se mencionan poliéstercarbonatos amorfos, donde el fosgeno fue sustituido en la producción por unidades de ácido dicarboxílico aromático como ácido isoftálico y/o ácido tereftálico. En este punto, para mayores detalles se remite a la EP-A 711 810.

5 En la EP-A 365 916 se describen otros copolicarbonatos adecuados con radicales cicloalquilo como unidades de monómero.

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

10 Las masas moldeadas acordes con la invención contienen como componente B) 0,01 a 50, preferiblemente 0,5 a 20 y en particular 0,7 a 10 % en peso de B1) de por lo menos un policarbonato altamente o hiperramificado, preferiblemente con un número OH de 1 a 600, preferiblemente 10 a 550 y en particular de 50 a 550 mg KOH/g de policarbonato (según DINA 53240, parte 2) o por lo menos un poliéster hiperramificado como componente B2) o sus mezclas, como se ilustra a continuación.

15 En el marco de la presente invención, se entiende por policarbonatos hiperramificados B1) macromoléculas no entrelazadas con grupos hidroxilo y carbonato, las cuales son tanto estructural como también molecularmente irregulares. Por un lado, ellos pueden estar contruidos, de modo análogo a los dendrímeros, a partir de una molécula central, aunque con longitudes de cadena irregulares en las ramificaciones. Por otro lado, ellos pueden estar contruidos de modo lineal con grupos funcionales laterales o exhibir, como combinación de los dos extremos, partes de la molécula lineales y ramificadas. Para la definición de dendrímeros y polímeros hiperramificados ver también P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

20 En relación con la presente invención, se entiende por "hiperramificado" que el grado de ramificación (*Degree of Branching, DB*), es decir el número promedio de uniones dendríticas más el número promedio de grupos terminales por molécula, es de 10 a 99.9 %, preferiblemente 20 a 99 %, de modo particularmente preferido 20 - 95 %.

En relación con el marco de la presente invención, se entiende por "dendrímtero" que el grado de ramificación es de 99,9 - 100%. Para la definición del "grado de ramificación" ver H. Frey et al., Acta Polim. 1997, 48, 30.

25 El grado de ramificación DB (*degree of branching*) de los materiales en cuestión es definido como

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

(donde T significa el número promedio de unidades terminales de monómero, Z significa el número promedio de unidades ramificadas de monómero y L significa el número promedio de unidades lineales de monómero en las macromoléculas de los respectivos materiales).

30 Preferiblemente el componente B1) muestra un promedio aritmético del peso molecular  $M_n$  de 100 a 15000, preferiblemente de 200 a 12000 y en particular de 500 a 10000 g/mol (GPC, Standard PMMA).

La temperatura de transición al vidrio  $T_g$  es en particular de -80°C a +140, preferiblemente de -60 a 120°C (según DSC, DINA 53765).

35 En particular la viscosidad (mPas) a 23°C (según DINA 53019) es de 50 a 200000, en particular de 100 a 150000 y de modo muy particularmente preferido de 200 a 100000.

El componente B1) que es obtenible preferiblemente mediante un método que incluye por lo menos las siguientes etapas:

40 a) reacción de por lo menos un carbonato orgánico (A) de la fórmula general  $RO[(CO)]_nOR$  con por lo menos un alcohol alifático, alifático/aromático o aromático (B), el cual exhibe por lo menos 3 grupos OH, con eliminación de alcoholes ROH para dar uno o varios productos de condensación (K), donde R es independientemente uno de otro en cada caso un radical hidrocarburo de cadena recta o ramificada, alifático, aromático/alifático o aromático con 1 a 20 átomos de C, y donde los radicales R pueden estar unidos mutuamente también mediante formación de un anillo y n representa un número entero entre 1 y 5,

o

45 ab) reacción de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con alcoholes arriba mencionados (B) con eliminación de cloruro de hidrógeno así como

b) reacción intermolecular de los productos de condensación (K) hasta dar un policarbonato con alto número de grupos funcionales, altamente ramificado o hiperramificado, donde la relación de cantidad de los grupos a los

carbonatos en la mezcla de reacción es elegida de modo que los productos de condensación (K) exhiben en promedio bien sea un grupo carbonato y más de un grupo OH o un grupo OH y más de un grupo carbonato.

Como material de partida pueden emplearse fosgeno, difosgeno o trifosgeno, donde se prefieren los carbonatos orgánicos.

5 Los radicales R de los carbonatos orgánicos (A) de la fórmula general  $RO(CO)_nOR$  empleados como material de partida son en cada caso independientemente uno de otro radicales hidrocarburo alifáticos de cadena recta o ramificada, aromáticos/alifáticos o aromáticos con 1 a 20 átomos de C. Los radicales R pueden estar unidos también mediante la formación de un anillo. Preferiblemente es un radical hidrocarburo alifático y particularmente preferido un radical alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 5 átomos de C, o un radical fenilo sustituido o no sustituido.

10 En particular se emplean carbonatos sencillos de la fórmula  $RO(CO)_nOR$ ; n es preferiblemente 1 a 3, en particular 1.

15 Por ejemplo pueden producirse los dialquil- o diarilcarbonatos a partir de la reacción de alcoholes alifáticos, aralifáticos o aromáticos, preferiblemente monoalcoholes con fosgeno. Además ellos pueden ser producidos también mediante carbonilación oxidativa de alcoholes o fenoles por medio de CO en presencia de metales nobles, oxígeno o  $NO_x$ . Para los métodos de producción de diaril- o dialquilcarbonatos ver también "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6ª edición, 2000 entrega electrónica, editorial Wiley-VCH.

20 Los ejemplos de carbonatos adecuados incluyen 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 dicitclohexilo, carbonato de diheptilo, carbonato de dioctilo, carbonato de didecilo o carbonato de didodecilo.

Los ejemplos de carbonatos, en los cuales n es mayor a 1, incluyen dialquildicarbonatos, como di(-t-butil)dicarbonato o dialquiltricarbonatos como di(-t-butil)tricarbonato).

25 Preferiblemente se emplean carbonatos alifáticos, en particular aquellos en los cuales los radicales incluyen 1 a 5 átomos de C, como por ejemplo carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo o carbonato de diisobutilo.

Los carbonatos orgánicos reaccionan con por lo menos un alcohol alifático (B), el cual exhibe por lo menos 3 grupos OH o mezclas de dos o más diferentes alcoholes.

30 Los ejemplos de compuestos con por lo menos tres grupos OH incluyen glicerina, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, tris(hidroximetil)amina, tris(hidroxietil)amina, tris(hidroxipropil)amina, pentaeritritol, diglicerina, triglicerina, poliglicerinas, bis(tri-metilolpropano), tris(hidroximetil)isocianourato, tris(hidroxietil)isocianourato, fluoroglucinol, trihidroxitolueno, trihidroxidimetilbenceno, floroglucida, hexahidroxibenceno, 1,3,5-bencenotrimetanol, 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)metano, 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)etano o azúcares como por ejemplo glucosa, polieteroles con tres o más grupos funcionales a base de alcoholes con tres o más grupos funcionales y óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o poliésteroles. En ello, se prefieren particularmente glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butano-triol, pentaeritritol, así como sus polieteroles a base de óxido de etileno u óxido de propileno.

40 Éstos alcoholes polifuncionales puede ser empleados también en mezcla con alcoholes difuncionales (B'), con la condición de que el número promedio de grupos funcionales OH de todos los alcoholes empleados juntos sea mayor de 2. Los ejemplos de compuestos adecuados con dos grupos OH incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,5-pentanodiol, hexanodiol, ciclopentanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano, bis(4-hidroxiciclohexil)etano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-3,3'-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, resorcinol, hidroquinona, sulfuro de 4,4'-dihidroxifenilo, bis-(4-bis(hidroxifenil)), 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-hidroxifenil)ciclohexano, dihidroxibenzofenona, polieterpolioides con dos grupos funcionales a base de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, politetrahidrofurano, policaprolactona o poliésteroles a base de dioles y ácidos dicarboxílicos.

50 Los dioles sirven para el ajuste fino de las propiedades del policarbonato. En el caso de que se empleen alcoholes difuncionales, la relación de alcoholes difuncionales (B') a los alcoholes por lo menos trifuncionales (B) es determinada por el experto dependiendo de las propiedades deseadas del policarbonato. Por regla general la cantidad del o de los alcoholes (B') es de 0 a 50 % molar respecto a la cantidad total de todos los alcoholes (B) y (B') juntos. Preferiblemente la cantidad es de 0 a 45 % molar, particularmente preferido 0 a 35 % molar y muy particularmente preferido 0 a 30 % molar.

55 La reacción de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con el alcohol o mezcla de alcoholes ocurre por regla general con eliminación de cloruro de hidrógeno, la reacción de los carbonatos con el alcohol o mezcla de alcoholes hasta dar

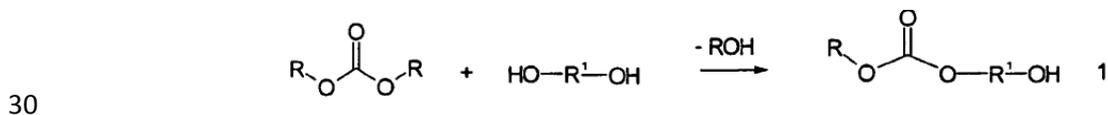
policarbonato con alto número de grupos funcionales, altamente ramificado acorde con la invención ocurre con eliminación de alcohol o fenol monofuncional desde la molécula de carbonato.

Los policarbonatos con alto número de grupos funcionales altamente ramificados formados según el método acorde con la invención están terminados después de la reacción, por consiguiente sin otra modificación, con grupos hidroxilo y/o con grupos carbonato. Ellos se disuelven bien en diferentes solventes, por ejemplo en agua, alcoholes, como metanol, etanol, butanol, mezclas de alcohol/agua, acetona, 2-butanon, acetatos, butilacetato, metoxipropilacetato, metoxietilacetato, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, carbonato de etileno o carbonato de propileno.

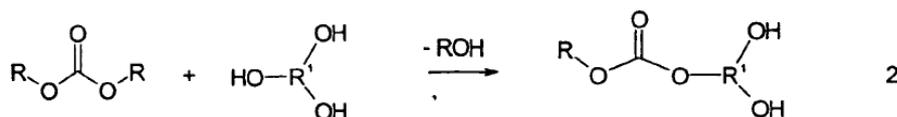
En el marco de la presente invención, se entiende por un policarbonato de alto número de grupos funcionales, un producto que aparte de los grupos carbonato, que forman la estructura del polímero, exhibe además por lo menos tres, preferiblemente por lo menos seis, mas preferiblemente por lo menos 10 grupos funcionales terminales o laterales. Los grupos funcionales son grupos carbonato y /o grupos OH. En principio, el número de los grupos funcionales terminales o laterales no está limitado según lo dicho arriba, aunque productos con números muy altos de grupos funcionales pueden exhibir propiedades indeseadas como por ejemplo elevada viscosidad o mala solubilidad. Los policarbonatos con elevado número de grupos funcionales de la presente invención exhiben la mayoría de las veces como máximo 500 grupos funcionales terminales o laterales, preferiblemente no más de 100 grupos funcionales terminales o laterales.

Para la producción de los policarbonatos con elevado número de grupos funcionales B1) es necesario ajustar la relación de los compuestos que contienen grupos OH a fosgeno o carbonato, de modo que el producto de condensación más simple resultante (en lo sucesivo denominado producto de condensación (K)) contiene en promedio bien sea un grupo carbonato o grupo carbamoilo y más de un grupo OH o un grupo OH y más de un grupo carbonato o grupo carbamoilo. La estructura más simple del producto de condensación (K) de un carbonato (A) y un di o polialcohol (B) genera en ello la disposición  $XY_n$  o  $Y_nX$ , donde X representa un grupo carbonato, Y representa un grupo hidroxilo y n representa por regla general un número entre 1 y 6, preferiblemente entre 1 y 4, de modo particularmente preferido entre 1 y 3. Los grupos reactivos, que resultan en ello como grupos individuales, son denominados en lo que sigue generalmente "grupos focales".

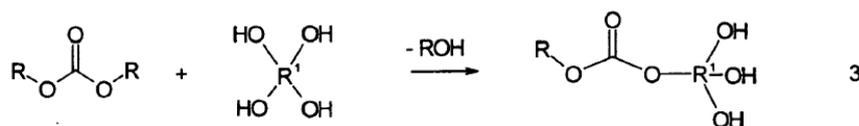
Por ejemplo en la producción del producto de condensación más simple (K) a partir de un carbonato y un alcohol divalente, la relación de reacción esta en 1:1, de modo que resulta en promedio una molécula del tipo XY, ejemplificado por la fórmula general 1.



En la producción del producto de condensación (K) a partir de un carbonato y un alcohol trivalente, para una relación de reacción de 1 : 1 resulta en promedio una molécula del tipo  $XY_2$ , ejemplificada por la fórmula general 2. El grupo focal es aquí un grupo carbonato.

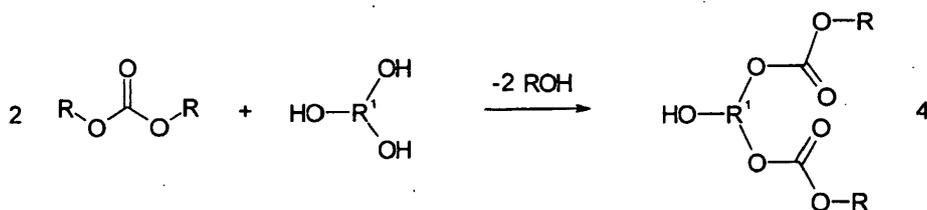


En la producción del producto de condensación (K) a partir de un carbonato y un alcohol tetravalente así mismo con la relación de reacción 1 : 1 resulta en promedio una molécula del tipo  $XY_3$ , ejemplificada mediante la fórmula general 3. Aquí el grupo focal es un grupo carbonato.

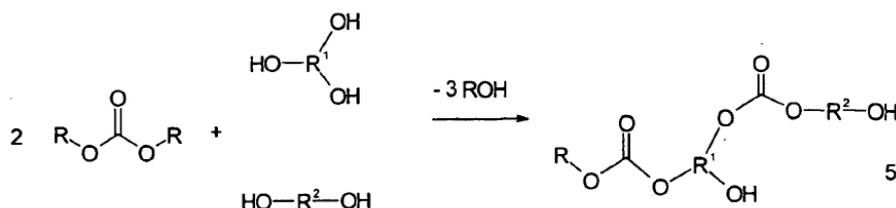


En las fórmulas 1 a 3, R tiene el significado definido al principio y  $R^1$  representa un radical alifático o aromático.

Además, la producción del producto de condensación (K) puede ocurrir por ejemplo también a partir de un carbonato y un alcohol trivalente, ejemplificado por la fórmula general 4, donde la relación de reacción está en 2:1 molar. Aquí resulta en promedio una molécula del tipo  $X_2Y$ , el grupo focal aquí es un grupo OH. En la fórmula 4 R y  $R^1$  tienen los mismos significados que las fórmulas 1 a 3.



Si a los componentes se añaden adicionalmente compuestos difuncionales, por ejemplo un dicarbonato o un diol, entonces esto causa un alargamiento de las cadenas, como se ejemplifica por ejemplo en la fórmula general 5. Resulta entonces nuevamente en promedio una molécula del tipo  $XY_2$ , el grupo focal es un grupo carbonato.



5

En la fórmula 5,  $R^2$  significa un radical orgánico, preferiblemente alifático, R y  $R^1$  son definidos como se describió previamente.

Para la síntesis pueden emplearse también varios productos de condensación (K). Con ello, pueden emplearse por un lado varios alcoholes o bien varios carbonatos. Además, mediante la elección de la relación de los alcoholes y los carbonatos o bien las mezclas de fosgenos empleados pueden obtenerse diferentes productos de condensación de diferente estructura. Esto es ilustrado a modo de ejemplo en el ejemplo de la reacción de un carbonato con un alcohol trivalente. Si se emplean los productos de partida en la relación 1:1, como se representa en (II), entonces se obtiene una molécula  $XY_2$ . Si se emplean los productos de partida en la relación 2:1, como se representa en (IV), entonces se obtiene una molécula  $X_2Y$ . En una relación entre 1:1 y 2:1 se obtiene una mezcla de moléculas  $XY_2$  y  $X_2Y$ .

10

15

Los productos simples de condensación (K) descritos como ejemplo en las fórmulas 1 - 5 reaccionan de acuerdo con la invención preferiblemente vía intermolecular formando los productos de policondensación con alto número de grupos funcionales, denominados en lo que sigue productos de policondensación (P). La reacción para dar productos de condensación (K) y para dar productos de policondensación (P) ocurre comúnmente a una temperatura de 0 a 250 °C, preferiblemente a 60 a 160 °C en ausencia de solvente o en solución. En ello pueden emplearse en general todos los solventes que son inertes frente a los respectivos productos de reacción. Se emplean preferiblemente solventes orgánicos, como por ejemplo decano, dodecano, benceno, tolueno, clorobenceno, xileno, dimetilformamida, dimetilacetamida o nafta solvente.

20

25

En una forma preferida de operar, se ejecuta la reacción de condensación en ausencia de solvente. El alcohol ROH o fenol monofuncionales liberados en la reacción, pueden ser eliminados del equilibrio de reacción para acelerar la reacción, mediante destilación, dado el caso bajo presión reducida.

En caso de que esté previsto separar por destilación, regularmente es recomendable emplear aquellos carbonatos que en la reacción liberan alcoholes ROH con un punto de ebullición menor a 140 °C.

30

Para acelerar la reacción pueden añadirse también catalizadores o mezclas de catalizadores. Son catalizadores adecuados los compuestos que catalizan reacciones de esterificación o transesterificación, por ejemplo hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos, hidrogenocarbonatos alcalinos, preferiblemente de sodio, potasio o cesio, aminas terciarias, guanidina, compuestos de amonio, compuestos de fosfonio, compuestos orgánicos de aluminio, estaño, zinc, titanio, zirconio o bismuto, además de los denominados catalizadores de cianuro de doble metal (DMC, como se describen por ejemplo en la DE 10138216 o en la DE 10147712.

35

Preferiblemente se emplean hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de potasio, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononas (DBN), diazabicycloundeceno (DBU), imidazoles, como imidazol, 1-metilimidazol o 1,2-dimetilimidazol, titanotetrabutylato, titanotetraisopropilato, óxido de dibutylestaño, dilaurato de dibutylestaño, dioctoato de estaño, acetilacetato de zirconio o mezclas de ellos.

40

La adición del catalizador ocurre en general en una cantidad de 50 a 10000, preferiblemente de 100 a 5000 ppm en peso referido a la cantidad del alcohol o mezcla de alcohol empleados.

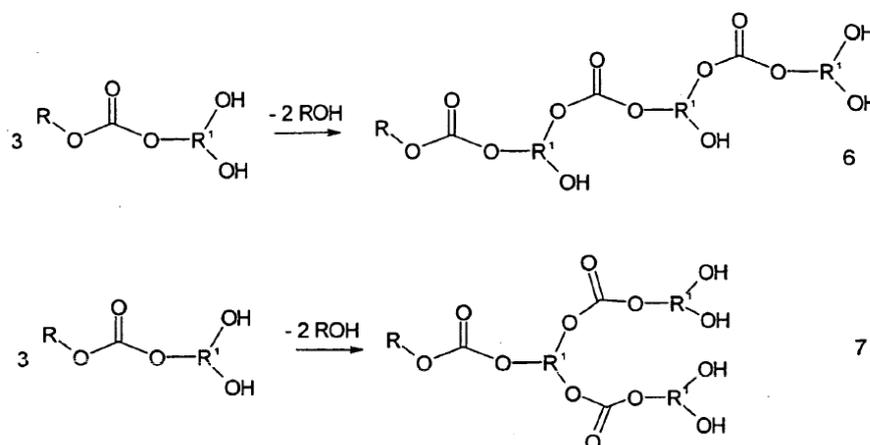
Además, es posible también regular la reacción intermolecular de policondensación, tanto mediante la adición del catalizador adecuado, como también mediante la elección de una temperatura adecuada. Además, se ajusta el peso

molecular promedio del polímero (P) mediante la combinación de componentes de partida y el tiempo de permanencia.

Los productos de condensación (K) o bien los productos de policondensación (P), que fueron producidos a elevada temperatura, comúnmente son estables a temperatura ambiente por un largo periodo de tiempo.

- 5 Debido a la naturaleza de los productos de condensación (K) es posible que a partir de la reacción de condensación puedan resultar productos de policondensación (P) con diferentes estructuras, que exhiben ramificaciones pero ningún entrelazamiento. Además, en el caso ideal los productos de policondensación (P) exhiben bien sea un grupo carbonato como grupo focal y más de dos grupos OH, o un grupo OH como grupo focal y más de dos grupos carbonato. En ello, el número de grupos reactivos surge de la naturaleza de los productos de condensación (K) empleados y del grado de policondensación.

Por ejemplo, puede hacerse reaccionar un producto de condensación (K) según la fórmula general 2 mediante condensación intermolecular triple para dar dos diferentes productos de policondensación (P), los cuales son reproducidos en las fórmulas generales 6 y 7.



- 15 En las fórmulas 6 y 7 R y R<sup>1</sup> son como se definió previamente.

Para la interrupción de las reacciones intermoleculares de policondensación existen diferentes posibilidades. Por ejemplo, puede reducirse la temperatura hasta un rango en el cual se detiene la reacción y el producto (K) o el producto de policondensación (P) es estable al almacenamiento.

- 20 Además puede desactivarse el catalizador, en alcalino por ejemplo mediante adición de ácidos Lewis o ácidos protónicos.

- 25 En otra forma de operar, para interrumpir la reacción puede, cuando debido a la reacción intermolecular del producto de condensación (K) esté presente un producto de policondensación (P) con el grado deseado de policondensación, añadirse al producto (P) un producto con grupos reactivos frente a los grupos focales de (P). De este modo, para un grupo carbonato como grupo focal por ejemplo puede añadirse por ejemplo una mono, di o poliamina. Para un grupo hidroxilo como grupo focal, puede añadirse al producto (P) por ejemplo un mono, di o poliisocianato, un compuesto que contiene grupos epóxido o un derivado ácido reactivo con grupos OH.

La producción de los policarbonatos con elevado número de grupos funcionales acordes con la invención ocurre la mayoría de las veces en un rango de presión de 0,1 mbar a 20 bar, preferiblemente a 1 mbar a 5 bar, en reactores o cascada de reactores que son operados en modo de lote, de modo semicontinuo o continuamente.

- 30 Mediante el ajuste mencionado de las condiciones de reacción y dado el caso mediante la elección del solvente adecuado pueden procesarse los productos acordes con la invención después de la producción, sin purificación adicional.

- 35 En otra forma preferida de operar, se realiza arrastre con vapor al producto, es decir se libera de compuestos volátiles de bajo peso molecular. Para ello, después de alcanzar el grado deseado de reacción, se desactiva opcionalmente el catalizador y se eliminan los componentes volátiles de bajo peso molecular, por ejemplo monoalcoholes, fenoles, carbonatos, cloruro de hidrógeno u oligómeros o compuestos cíclico fácilmente volátiles mediante destilación, dado el caso mediante introducción de un gas, preferiblemente nitrógeno, dióxido de carbono o aire, dado el caso bajo presión reducida.

- 40 En otra forma preferida de operar, los policarbonatos acordes con la invención pueden contener otros grupos funcionales, aparte de los grupos funcionales ya obtenidos mediante la reacción. En ello, la adición de grupos

funcionales puede ocurrir durante la construcción del peso molecular o también después, es decir luego de terminada la verdadera policondensación.

5 Si antes o durante la construcción del peso molecular se añaden componentes, que aparte de grupos hidroxilo o carbonato exhiben otros grupos o elementos funcionales, entonces se obtiene un polímero de policarbonato con grupos funcionales diferentes de grupos carbonato o hidroxilo, distribuidos aleatoriamente.

10 Se obtienen tales efectos durante la policondensación por ejemplo mediante la adición de compuestos que aparte de grupos hidroxilo, grupos carbonato o grupos carbamilo, portan otros grupos funcionales o elementos funcionales como grupos mercapto, grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos éter, derivados de ácidos carboxílicos, derivados de ácidos sulfónicos, derivados de ácidos fosfónicos, grupos silano, grupos siloxano, radicales arilo por radicales alquilo de cadena larga. Para la modificación por medio de grupos carbamato se emplean por ejemplo etanolamina, propanolamina, isopropanolamina, 2-(butilamino)etanol, 2-(ciclohexilamino)etanol, 2-amino-1-butanol, 2-(2'-aminoetoxi)etanol o productos mayores de alcoxilación de amoníaco, 4-hidroxi-piperidina, 1-hidroxiethylpiperazina, dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanol-amina, tris(hidroxiometil)aminometano, tris(hidroxiethyl)aminometano, etilen-diamina, propilendiamina, hexametilendiamina o isoforondiamina.

20 Para la modificación con grupos mercapto se emplea por ejemplo mercaptoetanol. Se generan grupos amino terciarios por ejemplo mediante incorporación de N-metildietanolamina, N-metildipropanolamina o N,N-dimetiletanolamina. Los grupos éter pueden ser generados por ejemplo mediante condensación de polieteroles con dos o más grupos funcionales. Mediante reacción con alcanodiolos de cadena larga se incorporan radicales alquilo de cadena larga, la reacción con alquil o arildisocianatos genera policarbonatos que contienen grupos alquilo, arilo y uretano o grupos urea.

Mediante adición de ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, por ejemplo tereftalato de dimetilo o ésteres de ácidos tricarboxílicos se generan grupos éster.

25 Puede obtenerse una introducción posterior de grupos funcionales mediante reacción del policarbonato altamente ramificado o hiperramificado obtenido en una etapa adicional del método (etapa c)) con un reactivo adecuado para la introducción de grupos funcionales, el cual pueden reaccionar con los grupos OH y/o carbonato o grupos carbamilo del policarbonato.

30 Los policarbonatos altamente ramificados o hiperramificados con elevado número de grupos funcionales, que contienen grupos hidroxilo pueden ser modificados por ejemplo mediante adición de moléculas que contienen grupos ácido o grupos isocianato. Por ejemplo se obtienen policarbonatos que contienen grupos ácidos mediante reacción con compuestos que contienen grupos anhídrido.

Además, los policarbonatos con elevado número de grupos funcionales que contienen grupos hidroxilo pueden ser transformados también en policarbonatos-polieterpoliololes con elevado número de grupos funcionales, mediante reacción con óxidos de alquilenos, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno.

35 Una gran ventaja del método radica en su economía. Tanto la reacción para dar un producto de condensación (K) o un producto de policondensación (P) como también la reacción de (K) o (P) hasta dar policarbonatos con otros grupos o elementos funcionales pueden ocurrir en un dispositivo de reacción que es técnica y económicamente ventajoso.

40 Como componentes B2) las masas moldeadas acordes con la invención pueden contener por lo menos un poliéster hiperramificado del tipo  $A_xB_y$  donde

x es por lo menos 1,1 preferiblemente por lo menos 1,3, en particular por lo menos 2

y es por lo menos 2,1, preferiblemente por lo menos 2,5, en particular por lo menos 3.

Evidentemente, como unidades A o bien B pueden emplearse también mezclas.

45 Se entiende por un poliéster del tipo  $A_xB_y$ , un condensado que está constituido de una molécula A con x número de grupos funcionales y una molécula B con y número de grupos funcionales. Se menciona como ejemplo un poliéster de ácido adípico como molécula A (x = 2) y glicerina como molécula B (y = 3).

50 En el marco de la presente invención se entienden como poliésteres hiperramificados B2) macromoléculas no ramificadas con grupos hidroxilo y carboxilo, las cuales son irregulares tanto estructural como también molecularmente. Ellas pueden estar constituidas, por un lado, partiendo de una molécula central de modo análogo a los dendrímeros, aunque con longitudes irregulares de cadena en las ramificaciones. Por otro lado, ellas pueden estar constituidas también de manera lineal, con grupos funcionales laterales o, como combinación de los dos extremos, exhibir partes de molécula lineales y ramificadas. Para la definición de dendrímeros y polímeros hiperramificados ver también P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

- En relación con la presente invención, se entiende por "hiperramificado" que el grado de ramificación (*Degree of Branching, DB*), es decir el número promedio de uniones dendríticas más el número promedio de grupos terminales por molécula es de 10 a 99.9 %, preferiblemente 20 a 99 %, particularmente preferido 20 - 95 %. En relación con la presente invención, se entiende por "dendrímico" que el grado de ramificación es de 99,9 -100%. Para la definición del "grado de ramificación" ver H. Frey et al., Acta Polim. 1997, 48, 30 y fórmulas enumeradas previamente bajo B1).
- 5 El componente B2) exhibe preferiblemente un  $M_n$  de 300 a 30 000, en particular de 400 a 25000 y muy particularmente de 500 a 20000 g/mol, determinado por medio de GPC, estándar PMMA, dimetilacetamida como fase móvil.
- 10 Preferiblemente B2) exhibe un número OH de 0 a 600, preferiblemente 1 a 500, en particular de 20 a 500 mg KOH/g de poliéster según DINA 53240 así como preferiblemente un número COOH de 0 a 600, preferiblemente de 1 a 500 y en particular de 2 a 500 mg KOH/g de poliéster.
- La  $T_g$  es preferiblemente de  $-50^\circ\text{C}$  a  $140^\circ\text{C}$  y en particular de  $-50$  a  $100^\circ\text{C}$  (por medio de DSC, según DIN 53765).
- En particular se prefieren los componentes B2) en los cuales por lo menos un número OH o bien COOH es mayor a 0, preferiblemente mayor a 0,1 y en particular mayor a 0,5.
- 15 En particular, el componente B2) acorde con la invención es obtenible mediante el método descrito a continuación, en lo cual reaccionan
- (a) uno o varios ácidos dicarboxílicos o uno o varios derivados de los mismos con uno o varios alcoholes por lo menos trifuncionales
- o
- 20 (b) uno o varios ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos superiores o uno o varios derivados de los mismos con uno o varios dioles
- en presencia de un solvente y opcionalmente en presencia de un catalizador inorgánico, organometálico u orgánico de bajo peso molecular o una enzima. El método preferido es la transformación en el solvente.
- 25 En el sentido de la presente invención, los poliésteres B2) hiperramificados con elevado número de grupos funcionales son irregulares molecular y estructuralmente. Ellos se diferencian de los dendrímeros por su irregularidad molecular y por ello se producen con un costo considerablemente menor.
- 30 A los ácidos dicarboxílicos que pueden reaccionar según la variante (a) pertenecen por ejemplo ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecano- $\alpha,\omega$ -dicarboxílico, ácido dodecano-  $\alpha,\omega$  -dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,3-dicarboxílico, cis- y ácido trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,2-dicarboxílico así como ácido cis y trans-ciclopentano-1,3-dicarboxílico, donde los ácidos dicarboxílicos arriba mencionados pueden estar sustituidos con uno o varios radicales elegidos de entre 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, ciclodecil-, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo; grupos alquilenos como metileno o etilideno o grupos arilo  $C_6$ - $C_{14}$  como por ejemplo fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferiblemente fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, particularmente preferido fenilo.
- 40 Como representantes que sirven de ejemplo de ácidos dicarboxílicos sustituidos se mencionan: 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, pertenecen a los ácidos dicarboxílicos que pueden reaccionar según la variante (a) ácidos etilénicamente insaturados como por ejemplo ácido maleico y ácido fumárico así como ácidos dicarboxílicos aromáticos como por
- 45 ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico.
- Además, se emplean mezclas de dos o más de los representantes previamente mencionados.
- Los ácidos dicarboxílicos son empleados bien sea como tales o en forma de derivados.
- Se entienden por derivados preferiblemente
- los anhídridos en cuestión en forma de monómero o también del polímero,

- mono- o dialquilésteres, preferiblemente mono- o dimetilésteres o los correspondientes mono- o dietilésteres, pero también los mono- y dialquilésteres derivados de alcoholes superiores como por ejemplo n-propanol, iso-propanol, n-butanol, isobutanol, tert.-butanol, n-pentanol, n-hexanol,

- además mono- y divinilésteres así como

5 - ésteres mixtos preferiblemente, metiletilésteres.

En el marco de la producción preferida es posible también emplear una mezcla de un ácido dicarboxílico y uno o varios de sus derivados. Igualmente, es posible emplear una mezcla de varios derivados diferentes de uno o varios ácidos dicarboxílicos.

10 De modo particularmente preferido se emplean ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o sus mono- o dimetil ésteres. De modo muy particularmente preferido se emplea ácido adípico.

15 Como alcoholes por lo menos trifuncionales reaccionan 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, pentaeritritol o dipentaeritritol; alcoholes de azúcares como por ejemplo mesoeritritol, treitol, sorbitol, manonitol o mezclas de los anteriores alcoholes por lo menos trifuncionales. Preferiblemente se emplean glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano y pentaeritritol.

Según la variante (b) los ácidos tricarboxílicos o policarboxílicos que pueden reaccionar son por ejemplo 1,2,4-bencenotricarboxílico, 1,3,5-bencenotricarboxílico, 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico así como ácido melítico.

20 Los ácidos tricarboxílicos o policarboxílicos son empleados en la reacción acorde con la invención bien sea como tales o también en forma de derivados.

Se entiende por derivados preferiblemente

- los anhídridos en cuestión en forma de monómero como también del polímero,

25 - mono-, di- o trialquilésteres, preferiblemente mono-, di- o trimetilésteres o los correspondientes mono-, di- o trietilésteres, pero también los mono- di- y triésteres derivados de alcoholes superiores como por ejemplo n-propanol, iso-propanol, n-butanol, isobutanol, tert.-butanol, n-pentanol, n-hexanol, además mono-, di- o trivinilésteres - así como metiletilésteres mixtos.

30 En el marco de la presente invención también es posible también emplear una mezcla de un ácido tri- o policarboxílico y uno o varios de sus derivados. Así mismo, en el marco de la presente invención para obtener el componente B2) es posible emplear una mezcla de varios derivados diferentes de uno o varios ácidos tri- o policarboxílicos.

35 Como dioles para la variante (b) de la presente invención se emplean 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-hexadien-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 precedentes, donde n es un número entero y  $n = 4$ . En ello, pueden sustituirse también uno o ambos grupos hidroxilo en los dioles previamente mencionados también por grupos SH. Se prefieren etilenglicol, propano-1,2-diol así como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol.

La relación molar de moléculas A a moléculas B en el poliéster  $A_x B_y$  en las variantes (a) y (b) es de 4: 1 a 1:4, en particular 2:1 a 1:2.

45 Los alcoholes por lo menos trifuncionales que reaccionan según la variante (a) del método pueden exhibir grupos hidroxilo con la misma reactividad en cada caso. Se prefieren también aquí alcoholes por lo menos trifuncionales, cuyos grupos OH tienen ante todo la misma reactividad, en los cuales sin embargo se induce en los grupos OH residuales un descenso de la reactividad mediante reacción con por lo menos un grupo ácido, condicionado por la influencia estérica o electrónica. Este es el caso por ejemplo en el empleo de trimetilolpropano o pentaeritritol.

50 Los alcoholes por lo menos trifuncionales que reaccionan según la variante (a) pueden exhibir también grupos hidroxilo con por lo menos dos reactividades químicas diferentes.

La diferente reactividad química de los grupos funcionales puede en ello basarse bien sea en principios químicos (por ejemplo grupos OH primarios/secundarios/terciarios) o estéricos.

Por ejemplo, el triol puede ser un triol que exhibe grupos hidroxilo primarios y secundarios, se prefiere glicerina.

En la ejecución de la reacción acorde con la invención según la variante (a) pueden añadirse al triol o la mezcla de alcoholes por lo menos trifuncionales también alcoholes difuncionales, preferiblemente hasta 50 % molar, referido a la totalidad de la mezcla de alcohol, aunque se trabaja preferiblemente en ausencia de dioles y alcoholes monofuncionales.

En la ejecución de la reacción acorde con la invención según la variante (b) puede mezclarse el ácido tricarbóxico o la mezcla de ácidos carboxílicos por lo menos trifuncionales también con ácidos carboxílicos difuncionales, preferiblemente hasta 50 % molar, referido a la mezcla de ácidos, aunque se trabaja preferiblemente en ausencia de ácidos mono o dicarbóxicos.

El método acorde con la invención es ejecutado en presencia de un solvente. Son adecuados por ejemplo hidrocarburos como parafinas o compuestos aromáticos. Son parafinas particularmente adecuadas n-heptano y ciclohexano. Son compuestos aromáticos particularmente adecuados tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno como mezcla de isómeros, etilbenceno, clorobenceno y orto- y meta-diclorobenceno. Además son muy particularmente adecuados como solvente, en ausencia de catalizadores ácidos: éteres como por ejemplo dioxano o tetrahidrofurano y cetonas como por ejemplo metiletilcetona y metilisobutylcetona.

De acuerdo con la invención, la cantidad de solvente añadido es por lo menos 0,1 % en peso referido a la masa de los materiales de partida empleados que van a reaccionar, preferiblemente por lo menos 1 % en peso y de modo particular preferiblemente por lo menos 10 % en peso. Puede emplearse también un exceso de solvente, referido a la masa de los materiales de partida empleados que van a reaccionar, por ejemplo 1,01 a 10 veces. No son ventajosas cantidades de solvente superiores a 100 veces, referido a la masa de los materiales de partida empleados que van a reaccionar, porque claramente con concentraciones reducidas de los participantes en la reacción, baja evidentemente la velocidad de reacción, lo cual conduce a duraciones de la reacción prolongadas y no económicas.

Para la ejecución del método preferido acorde con la invención, puede trabajarse en presencia de un agente deshidratante como aditivo, el cual es añadido al principio de la reacción. Son adecuados por ejemplo tamices moleculares, en particular tamiz molecular de 4A,  $MgSO_4$  y  $Na_2SO_4$ . También puede añadirse durante la reacción otro agente deshidratante o reemplazar el agente deshidratante por agua fresca. También puede separarse por destilación el agua o bien alcohol formados durante la reacción y emplear por ejemplo un separador de agua.

Puede ejecutarse el método en ausencia de catalizadores ácidos. Se trabaja preferiblemente en presencia de un catalizador inorgánico ácido, organometálico u orgánico o mezclas de varios catalizadores ácidos inorgánicos, organometálicos u orgánicos.

En el sentido de la presente invención, son de mencionar como catalizadores ácidos inorgánicos por ejemplo ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, hidrato de sulfato de aluminio, alumbre, sílica gel ácida (pH = 6, en particular = 5) y óxido ácido de aluminio. Además pueden utilizarse como catalizadores ácidos inorgánicos por ejemplo compuestos de aluminio con la fórmula general  $Al(OR)_3$  y titanatos de la fórmula general  $Ti(OR)_4$ , donde los radicales R pueden ser en cada caso iguales o diferentes y son elegidos independientemente unos de otro de entre radicales 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, radicales cicloalquilo  $C_3-C_{12}$ , por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

Se prefieren los radicales R en  $Al(OR)_3$  o bien  $Ti(OR)_4$  en cada caso iguales y elegidos de entre isopropilo o 2-etilhexilo.

Los catalizadores ácidos organometálicos preferidos son elegidos por ejemplo de entre óxidos de dialquilestaño  $R_2SnO$ , donde R es como se definió arriba. Un representante particularmente preferido para catalizadores ácidos organometálicos es óxido de di-n-butilestaño, el cual es obtenible comercialmente como el denominado oxo-estaño, o laurato de di-n-butilestaño.

Son catalizadores orgánicos ácidos preferidos los compuestos con por ejemplo grupos fosfato, grupos ácido sulfónico, grupos sulfato o grupos ácido fosfónico. Son particularmente preferidos de los ácidos sulfónicos como por ejemplo ácido para-toluensulfónico. También pueden emplearse como catalizadores orgánicos ácidos, intercambiadores ácidos de iones, por ejemplo resinas de poliestireno que contienen grupos ácido sulfónico, que están entrelazados con aproximadamente 2 % molar de divinilbenceno.

Pueden emplearse también combinaciones de dos o varios de los catalizadores previamente mencionados. También es posible emplear tales catalizadores orgánicos u organometálicos o también inorgánicos, que están presentes en forma de moléculas discretas, en forma inmovilizada.

Si se desea emplear catalizadores inorgánicos ácidos, organometálicos u orgánicos, entonces de acuerdo con la invención se emplea 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente 0,2 a 2 % en peso de catalizador.

El método acorde con la invención es ejecutado bajo atmósfera de gas inerte, es decir por ejemplo bajo dióxido de carbono, nitrógeno o gases nobles, entre los cuales es de mencionar particularmente argón.

- 5 El método acorde con la invención es ejecutado a temperaturas de 60 a 200°C. Se trabaja preferiblemente a temperaturas de 130 a 180, en particular a 150°C o por debajo de ella. Se prefieren particularmente temperaturas máximas de hasta 145°C, muy particularmente preferido hasta 135°C.

- 10 De por sí, las condiciones de presión del método acorde con la invención no son críticas. Puede trabajarse a presiones claramente reducidas, por ejemplo a 10 a 500 mbar. El método acorde con la invención puede ser ejecutado también a presiones por encima de 500 mbar. Por razones de facilidad se prefiere la reacción a presión atmosférica; es posible también una ejecución a presión ligeramente elevada, por ejemplo a 1200 mbar. También puede trabajarse bajo presiones claramente elevadas como por ejemplo presiones de hasta 10 bar. Se prefiere la reacción a presión atmosférica.

- 15 La duración de la reacción del método acorde con la invención es comúnmente de 10 minutos a 25 horas, preferiblemente 30 minutos a 10 horas y de modo particularmente preferido una a 8 horas.

Después de terminada la reacción, se aíslan fácilmente los poliésteres hiperramificados con elevado número de grupos funcionales, por ejemplo mediante separación del catalizador por filtración y concentración, donde se ejecuta la concentración comúnmente a presión reducida. Otros métodos bien adecuados de trabajo son la precipitación por adición de agua y subsiguientes lavado y secado.

- 20 Además pueden producirse los componentes B2) en presencia de enzimas o productos de descomposición de enzimas (según DE-A 101 63163). En ese sentido de la presente invención, los ácido dicarboxílicos que reaccionan de acuerdo con la invención no pertenecen a los catalizadores orgánicos ácidos.

- 25 Se prefiere el empleo de lipasas o esterasas. Son lipasas y esterasas bien adecuadas *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 Esterase de *Bacillus spp.* y *Bacillus thermoglucosidasius*. Se prefiere particularmente la lipasa B de *Candida antarctica*. Las enzimas enumeradas son obtenibles comercialmente, por ejemplo en Novozymes Biotech Inc., Dinamarca.

- 30 Preferiblemente la enzima es empleada en forma inmovilizada, por ejemplo sobre gel de sílice o Lewatit®. De por sí los métodos para la inmovilización de las enzimas son conocidos como por ejemplo de Kurt Faber, "Biotransformations in organic chemistry", 3ª edición 1997, editorial Springer, capítulo 3.2 "Immobilization" páginas 345-356. Las enzimas inmovilizadas son obtenibles comercialmente, por ejemplo de Novozymes Biotech Inc., Dinamarca.

- 35 La cantidad de enzima inmovilizada es de 0,1 a 20 % en peso, en particular 10 a 15 % en peso, referida a la masa de la totalidad de materiales de partida que van a reaccionar empleados.

El método acorde con la invención es ejecutado a temperaturas por encima de 60°C. Preferiblemente se trabaja a temperaturas de 100°C o por debajo de ellas. Se prefieren temperaturas hasta de 80°C, muy particularmente preferido de 62 a 75°C y aún más preferido de 65 a 75°C.

- 40 El método acorde con la invención es ejecutado en presencia de un solvente. Son adecuados por ejemplo hidrocarburos como parafinas o compuestos aromáticos. Son parafinas particularmente adecuadas n-heptano y ciclohexano. Son compuestos aromáticos particularmente adecuados tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno como mezcla de isómeros, etilbenceno, clorobenceno y orto- y meta-diclorobenceno. Además, son muy particularmente adecuados: Éteres como por ejemplo dioxano o tetrahidrofurano y cetonas como por ejemplo metiletilcetona y metilisobutilcetona.

- 45 La cantidad de solvente adicionado es de por lo menos 5 partes en peso, referido a la masa de los materiales de partida empleados que van a reaccionar, preferiblemente por lo menos 50 partes en peso y particularmente preferido por lo menos 100 partes en peso. No son deseables cantidades superiores a 10 000 partes en peso de solvente, porque para concentraciones claramente reducidas, se disminuye notoriamente la velocidad de reacción, lo cual conduce a duraciones de reacción largas no económicas.

- 50 El método acorde con la invención es ejecutado a presiones por encima de 500 mbar. Se prefiere la reacción a presión atmosférica o presión ligeramente elevada, por ejemplo a 1200 mbar. También puede trabajarse bajo presiones claramente elevadas, por ejemplo a presiones de hasta 10 bar. Se prefiere la reacción a presión atmosférica.

La duración de la reacción del método acorde con la invención es comúnmente de 4 horas a 6 días, preferiblemente 5 horas a 5 días y de modo particular preferiblemente 8 horas a 4 días.

5 Después de terminada la reacción, se aíslan los poliésteres hiperramificados con elevado número de grupos funcionales, por ejemplo mediante separación por filtración de la enzima y concentración, donde la concentración es ejecutada comúnmente bajo presión reducida. Otros métodos de procesamiento bien adecuados son la precipitación después de la adición de agua y subsiguientes lavado y secado.

10 Los poliésteres hiperramificados con elevado número de grupos funcionales obtenibles según el método acorde con la invención, se distinguen por una proporción particularmente pequeña de alteraciones del color y formación de resina. Para la definición de polímeros hiperramificados ver 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, en relación con la presente invención, se entiende por "hiperramificado con elevado número de grupos funcionales", que el grado de ramificación (*Degree of branching*), es decir el número promedio de uniones dendríticas más el número promedio de grupos terminales por molécula es de 10 - 99,9 %, preferiblemente 20 - 99 %, de modo particularmente preferido 30 - 90 % (para ello ver H. Frey et al. Acta Polym. 1997, 48, 30).

15 Los poliésteres acordes con la invención tienen un peso molecular  $M_w$  de 500 a 50 000 g/mol, preferiblemente 1000 a 20 000, de modo particularmente preferido 1000 a 19 000. La polidispersidad es de 1,2 a 50, preferiblemente 1,4 a 40, particularmente preferido 1,5 a 30 y muy particularmente preferido 1,5 a 10. Comúnmente ellos son bien solubles, es decir pueden describirse soluciones claras con hasta 50 % en peso, en algunos casos incluso hasta 80 % en peso, de los poliésteres acordes con la invención en tetrahidrofurano (THF), n-butylacetato, etanol y numerosos  
20 otros solventes, sin que sean detectables partículas de gel a simple vista.

Los poliésteres hiperramificados con elevado número de grupos funcionales acordes con la invención están terminados en grupos carboxi, terminados en grupos carboxi e hidroxilo y preferiblemente terminados en grupos hidroxilo.

25 Las relaciones de los componentes B1) a B2) son preferiblemente de 1 : 20 a 20 : 1, en particular de 1 : 15 a 15 : 1 y muy particularmente de 1 : 5 a 5 : 1, cuando éstos son empleados en mezcla.

Los policarbonatos B1) / poliésteres B2) hiperramificados empleados son nanopartículas. El tamaño de las partículas en la mezcla es de 20 a 500 nm, preferiblemente 50 - 300 nm. Tales mezclas son obtenibles en el comercio por ejemplo como Ultradur® high speed.

30 Las masas moldeadas acordes con la invención contienen como componente C) 0,01 a 10, preferiblemente 0,5 a 7 y en particular 1 a 5 % en peso de aceites o ésteres de ácidos grasos naturales epoxidados o sus mezclas.

Preferiblemente se emplean como componente C) los compuestos epoxidados, cuyos grupos epóxido no están enlazados de modo terminal (grupos epóxido denominados "internos" situados en la cadena de hidrocarburo).

El contenido de grupos epóxido es preferiblemente de 1 a 20, preferiblemente de 4 a 15 y en particular de 6 a 12 % en peso, referido a los respectivos componentes C).

35 Son aceites naturales preferidos aceite de oliva, aceite de lino, aceite de palma, aceite de maní, aceite de coco, aceite de tung, aceite de canola, aceite de ricino, aceite de hígado de bacalao o sus mezclas, donde se prefiere el aceite de grano de soja.

El peso molecular de tales aceites está en 500 a 1000, en particular de 600 a 900. Tales aceites de lino o de grano de soja son mezclas de triglicéridos de ácidos grasos, donde predomina la fracción de ácido carboxílico  $C_{18}$ .

40 Los ésteres de ácidos grasos epoxidados pueden ser producidos en general a partir de estos aceites naturales, según métodos corrientes para los expertos.

Preferiblemente se emplean ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados con 10 a 40, preferiblemente 16 a 22 átomos de C con alcoholes alifáticos saturados con 2 a 40, preferiblemente 2 a 6 átomos de C.

45 Los ácidos carboxílicos pueden ser mono o divalentes. Como ejemplos se mencionan ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margárico, ácido dodecanodioico, ácido behénico y de modo particularmente preferido ácido esteárico, ácido cáprico así como ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 a 40 átomos de C), ácido linoleico, ácido linolénico y ácido eleosteárico, ácido oleico.

50 Los alcoholes alifático pueden ser mono a tetra valentes. Son ejemplos de alcoholes n-butanol, n-octanol, estearilalcohol, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, miricilalcohol, cetilalcohol, donde se prefiere glicerina.

Pueden emplearse también mezclas de diferentes ésteres y/o aceites.

Preferiblemente el componente C) contiene fracciones de ácidos grasos insaturados correspondientes a un número de yodo (según DIN 53995) de 130 a 180 y en particular de 120 a 200 mg de yodo por gramo de sustancia.

5 La incorporación de la función epóxido en los aceites o/y ésteres previamente mencionados ocurre por reacción de éstos con agentes que generan epóxidos por ejemplo perácidos como ácido peracético. Tales reacciones son conocidas por los expertos, por lo cual aquí sobran otros datos.

Como componente D) las masas moldeadas acordes con la invención pueden contener 0 a 60, en particular hasta 50 % en peso de otros aditivos y agentes auxiliares de elaboración.

10 Como componente D) las masas moldeadas acordes con la invención pueden contener 0 a 5, preferiblemente 0,05 a 3 y en particular 0,1 a 2 % en peso de por lo menos un éster o amida de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados con 10 a 40, preferiblemente 16 a 22 átomos de C con alcoholes o aminas alifáticos saturados con 2 a 40, preferiblemente 2 a 6 átomos de C, los cuales son diferentes del componente C).

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

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

20 Las aminas alifáticas pueden ser mono a trivalentes. Son ejemplos de ello estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, di(6-aminoheptil)amina, donde se prefieren particularmente etilendiamina y hexametilendiamina. Los ésteres o amidas preferidas son de modo correspondiente glicerindiesterato, glicerintriesterato, etilendiamindiesterato, glicerinmonopalmitato, glicerintrilaurato, glicerinmonobehenato y pentaeritritoltetraesterato.

Pueden emplearse también mezclas de diferentes ésteres o amidas o ésteres con amidas en combinación, donde la relación de mezcla es cualquiera.

25 Son aditivos comunes D) por ejemplo polimerizados con la elasticidad del caucho en cantidades de hasta 40, preferiblemente hasta 30 % en peso (denominados frecuentemente también modificadores de impacto, elastómeros o cauchos).

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

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

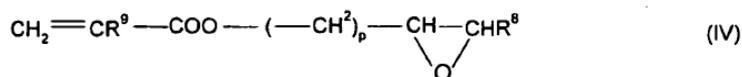
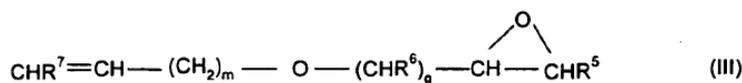
En lo que sigue se presentan algunos tipos preferidos de tales elastómeros.

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

40 Los cauchos EPM no tienen en general prácticamente ningún doble enlace, mientras que los cauchos EPDM pueden exhibir 1 a 20 dobles enlaces/100 átomos de C. Como monómeros de dieno para cauchos EPDM se mencionan por ejemplo dienos conjugados como isopreno y butadieno, dienos no conjugados con 5 a 25 átomos de C como penta-1,4-dieno, hexa-1,4-dieno, hexa-1,5-dieno, 2,5-dimetilhexa-1,5-dieno y octa-1,4-dieno, dienos cíclicos como ciclopentadienos, ciclohexadienos, ciclooctadienos y dicitropentadienos así como alqueniilnorborenos como 5-etiliden-2-norborneno, 5-butiliden-2-norborneno, 2-metalil-5-norborneno, 2-isopropenil-5-norborneno y triciclodienos como 3-metiltricyclo (5.2.1.0.2.6)-3,8-decadieno o sus mezclas. Se prefieren hexa-1,5-dieno, 5-etilidennorborneno y dicitropentadieno. El contenido de dienos del caucho EPDM es preferiblemente de 0,5 a 50, en particular 1 a 8 % en peso, referido al peso total del caucho.

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

50 Otro grupo preferido de cauchos son los copolímeros de etileno con ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o los ésteres de estos ácidos. Adicionalmente, los cauchos pueden contener aún ácidos dicarboxílicos como ácido maleico y ácido fumárico o derivados de estos ácidos, por ejemplo ésteres y anhídridos, y/o monómeros que contienen grupos epoxi. Estos monómeros que contienen derivados de ácidos dicarboxílicos o bien grupos epoxi son incorporados en el caucho preferiblemente mediante adición de monómeros que contienen ácidos dicarboxílicos o bien grupos epoxi, de las fórmulas generales I o II 11 o III o IV hasta dar mezclas de monómeros.



donde  $R^1$  a  $R^9$  representa hidrógeno o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C y m es un número entero de 0 a 20, g es un número entero de 0 a 10 y p es un número entero de 0 a 5.

- 5 Preferiblemente los radicales  $R^1$  a  $R^9$  significan hidrógeno, donde m representa 0 o 1 y g representa 1. Los compuestos correspondientes son ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, alilglicidiléter y vinilglicidiléter.

- 10 Son compuestos preferidos de las fórmulas I, II y IV ácido maleico, anhídrido maleico y ésteres del ácido acrílico y/o ácido metacrílico que contienen grupos epóxido, como glicidilacrilato, glicidilmetacrilato y los ésteres con alcoholes terciarios, como t-butilacrilato. Concretamente estos últimos no exhiben ningún grupo carboxilo libre, pero se aproximan en su comportamiento a los grupos ácido libres y por ello son definidos como monómeros con grupos carboxilo latentes.

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

- 15 Se prefieren particularmente copolimerizados de

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

0,1 a 40, en particular 0,3 a 20 % en peso de glicidilacrilato

y/o glicidilmetacrilato, ácido (met)acrílico y/o anhídrido maleico, y

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

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

Aparte de ello pueden emplearse como comonómeros también vinilésteres y viniléteres.

Los copolímeros de etileno previamente descritos pueden ser producidos mediante métodos de por sí conocidos, preferiblemente mediante copolimerización aleatoria bajo presión elevada y temperatura elevada. Los métodos correspondientes son en general conocidos.

- 25 Los elastómeros preferidos corresponden también a polimerizados en emulsión, cuya producción es descrita por ejemplo por Blackley en la monografía "Emulsion Polymerization". Los emulsificantes y catalizadores que pueden ser empleados son de por sí conocidos.

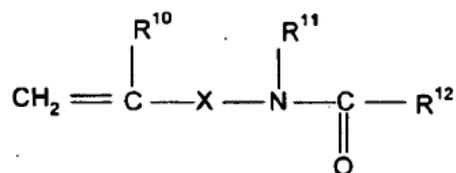
- 30 Básicamente pueden emplearse elastómeros construidos de modo homogéneo o también aquellos con una construcción por capas. La construcción por capas está determinada por el orden de adición de los monómeros individuales; también la morfología de los polímeros es influida por este orden de adición.

- 35 Sólo como representación, se mencionan aquí como monómeros para la producción de las partes de caucho de los elastómeros, acrilatos como por ejemplo n-butilacrilato y 2-etilhexilacrilato, los correspondientes metacrilatos, butadieno e isopreno así como sus mezclas. Estos monómeros pueden ser copolimerizados con otros monómeros como por ejemplo estireno, acrilonitrilo, viniléteres y otros acrilatos o metacrilatos como metilmetacrilato, metilacrilato, etilacrilato y propilacrilato.

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

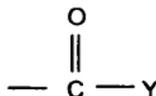
5 Si, aparte de la fase de caucho, en la construcción de los elastómeros participan aún uno o varios componentes duros (con temperatura de transición al vidrio superiores a 20°C), entonces estos son producidos como monómero principal en general mediante polimerización de estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, α-metilestireno, p-metilestireno, ésteres del ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico como metilacrilato, etilacrilato y metilmetacrilato. Aparte de ello, pueden emplearse también aquí pequeñas proporciones de otros comonómeros.

10 En algunos casos se ha probado como ventajoso producir polimerizados en emulsión, que sobre la superficie exhiben grupos reactivos. Tales grupos son por ejemplo grupos epoxi, carboxilo, carboxilo latentes, amino o amido así como grupos funcionales, que pueden ser incorporados mediante co-aplicación de monómeros de la fórmula general



donde los sustituyentes pueden tener el siguiente significado:

- 15 R<sup>10</sup> hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>- a C<sub>4</sub>,  
 R<sup>11</sup> hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>- a C<sub>8</sub> o un grupo arilo, en particular fenilo,  
 R<sup>12</sup> hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>- a C<sub>10</sub>, un grupo arilo C<sub>6</sub>- a C<sub>12</sub> o -OR<sup>13</sup>  
 R<sup>13</sup> un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> o grupo arilo C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, los cuales dado el caso pueden estar sustituidos con grupos que contienen O o N,  
 20 X un enlace químico, un grupo alquileo C<sub>1</sub>- a C<sub>10</sub> o grupo arileno C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> o



- Y O-Z o NH-Z y  
 Z un grupo alquileo C<sub>1</sub>- a C<sub>10</sub> o grupo arileno C<sub>6</sub>- a C<sub>12</sub>.

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

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

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

35 Además, pueden emplearse también los denominados monómeros injertos que entrelazan (*graft-linking monomers*), es decir monómeros con dos o más dobles enlaces que pueden ser polimerizados, los cuales en la polimerización reaccionan con diferentes velocidades. Preferiblemente se emplean aquellos compuestos en los cuales por lo menos un grupo reactivo polimeriza con aproximadamente la misma velocidad que el resto de monómeros, mientras que el otro grupo reactivo (o grupos reactivos) polimeriza(n) por ejemplo de manera clara más lentamente. Las diferentes velocidades de polimerización implican una determinada proporción de dobles enlaces insaturados en el caucho. Si a continuación se injerta sobre tal caucho otra fase, entonces los dobles enlaces presentes en el caucho reaccionan por lo menos parcialmente con los monómeros injertos con la formación de enlaces químicos, es decir la fase injerta está unida por lo menos parcialmente mediante enlaces químicos con la base injerta.

40

Son ejemplos de tales monómeros injertos que entrelazan los monómeros que contienen grupos alilo, en particular alilesteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados como alilacrilato, alilmetacrilato, dialilmaleato, dialilfumarato, dialilitaconato o los correspondientes compuestos de monoalilo de estos ácidos dicarboxílicos. Además existe una multiplicidad de otros adecuados monómeros injertos que entrelazan; para mayores detalles, se remite por ejemplo a la US-PS 4 148 846.

5

En general, la proporción de estos monómeros que entrelazan en el polímero que modifica la resistencia al impacto es de hasta 5 % en peso, preferiblemente no más de 3 % en peso, referido al polímero que modifica la resistencia al impacto.

10

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

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

Éstos polimerizados injertos, en particular polímeros ABS y/o ASA son empleados preferiblemente en cantidades de hasta 40 % en peso, para la modificación de la resistencia al impacto de PBT, dado el caso en mezcla de hasta 40 % en peso de polietilentereftalato. Los correspondientes productos de mezclas son obtenibles bajo las marcas Ultradur®S (anteriormente Ultrablend®S de la BASF AG).

15

En lugar de los polimerizados injertos con una construcción multicapa, pueden emplearse también elastómeros homogéneos, es decir de una sola capa de buta-1,3-dieno, isopreno y n-butilacrilato o sus copolímeros. También estos productos pueden ser producidos mediante coaplicación de monómeros que entrelazan o monómero con grupos reactivos.

20

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

25

Los elastómeros descritos puede ser producidos según otros métodos comunes, por ejemplo mediante polimerización en suspensión.

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

Evidentemente, pueden emplearse también mezclas de los tipos de caucho previamente enumerados.

30

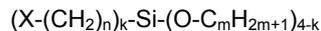
Como materiales de relleno D) en forma de fibras o partículas se mencionan fibra de carbono, fibra de vidrio, esferas de vidrio, ácido silícico amorfo, asbesto, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, tiza, cuarzo pulverizado, mica, sulfato de bario y feldespato, los cuales son empleados en cantidades de hasta 50 % en peso, en particular hasta 40 %.

35

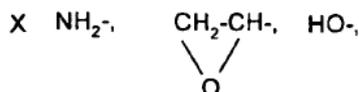
Como materiales de relleno en forma de fibras preferidos se mencionan fibras de carbono, fibras de aramida y fibras de titanato de potasio, donde se prefieren de modo particular fibras de vidrio como vidrio-E. Estos pueden ser empleados como madejas o vidrio de corte en las formas comerciales comunes.

Éstos materiales de relleno en forma de fibra pueden ser tratados superficialmente previamente con un silanocompuesto, para mejorar la tolerancia con el material termoplástico.

Son compuestos de silano adecuados aquellos de la fórmula general



en la cual los sustituyentes tienen el siguiente significado:



- 5            n            un número entero de 2 a 10, preferiblemente 3 a 4
- m            un número entero de 1 a 5, preferiblemente 1 a 2
- k            un número entero de 1 a 3, preferiblemente 1

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

Los compuestos de silano son empleados para revestimiento superficial en general en cantidades de 0,05 a 5, preferiblemente 0,5 a 1,5 y en particular 0,8 a 1 % en peso (referido a D).

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

15 En el sentido de la invención se entiende por materiales de relleno minerales en forma de agua un material mineral con carácter de aguja fuertemente pronunciado. Como ejemplos se menciona wolastonita en forma de aguja. Preferiblemente el minerales exhibe una relación UD (longitud diámetro) de 8 : 1 a 35 : 1, preferiblemente de 8 : 1 a 11 : 1. Dado el caso, el material mineral de relleno puede ser tratado previamente con los compuestos de silano mencionados previamente; sin embargo, el tratamiento previo no es necesariamente imperativo.

Como otros materiales de relleno se mencionan caolín, caolín calcinado, wolastonita, talco y tiza.

20 Como componente D), las masas moldeadas termoplásticas acordes con la invención pueden contener sustancias auxiliares comunes de procesamiento como estabilizantes, retardadores de la oxidación, agentes contra la descomposición por el calor y descomposición por luz ultravioleta, agentes lubricantes y desmoldantes, agentes colorantes como colorantes y pigmentos, agentes formadores de semilla, plastificante, etc.

25 Como ejemplos de retardadores de oxidación y estabilizantes frente al calor se mencionan fenoles y/o fosfitos, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas como difenilaminas estéricamente impedidos, diferentes representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta 1 % en peso, referido al peso de las masas moldeadas de material termoplástico.

Como estabilizantes a UV, que son empleados en general en cantidades de hasta 2 % en peso, referido a las masas moldeadas, se mencionan diferentes resorcinoles, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas.

30 Como colorantes pueden añadirse pigmentos inorgánicos como dióxido de titanio, azul ultramarino, óxido de hierro y hollín, además pigmentos orgánicos como ftalocianinas, quinacridonas, perileno así como colorantes como nigrosina y antraquinona.

Como agentes formadores de semilla pueden emplearse fenilfosfinato de sodio, óxido de aluminio, dióxido de silicio así como preferiblemente talco.

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

40 Como ejemplos de plastificantes se mencionan dioctilésteres de ácido ftálico, dibencilésteres de ácido ftálico, butilbencilésteres de ácido ftálico, aceites de hidrocarburos, N-(n-butil)bencenosulfonamida.

Las masas moldeadas acordes con la invención pueden contener aún 0 a 2 % en peso de polimerizados de etileno que contienen flúor. Para esto, son polimerizados de etileno con un contenido de flúor de 55 a 76 % en peso, preferiblemente 70 a 76 % en peso.

45 Son ejemplos para esto politetrafluoretileno (PTFE), copolímeros de tetrafluoretileno hexafluorpropileno o polimerizados de tetrafluoretileno con pequeñas proporciones (por regla general hasta 50 % en peso) de monómeros

etilénicamente insaturados que pueden ser copolimerizados. Estos son descritos por ejemplo por Schildknecht en "Vinyl and Related Polymers", editorial Wiley, 1952, páginas 484 a 494 y por Wall in "Fluoropolymers" (Wiley Interscience, 1972).

5 Éstos polimerizados de etileno que contienen flúor están presentes distribuidos de manera homogénea en las masas moldeadas y exhiben preferiblemente un tamaño de partícula  $d_{50}$  (valor promedio aritmético) en el rango de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$ , en particular de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ . Estos tamaños pequeños de partículas son alcanzados de modo particular preferiblemente mediante el empleo de dispersiones acuosas de polimerizados de etileno que contienen flúor y su incorporación en un fundido de poliéster.

10 Las masas moldeadas termoplásticas acordes con la invención pueden ser producidas de manera de por sí conocida, en lo cual se mezclan los componentes de partida en dispositivos comunes de mezcla como extrusores de tornillo sin fin, molinos Brabender o molinos Banbury y a continuación se extruyen. Después de la extrusión, el extrudido puede ser enfriado y desmenuzado. Pueden también mezclarse previamente los componentes individuales y añadirse entonces los materiales restantes de partida individualmente y/o así mismo mezclados. Las temperaturas de mezcla están por regla general en 230 a 290°C.

15 Según otra forma preferida de trabajar, los componentes B) y C) así como dado el caso D) se mezclan con un prepolímero, se procesan y se transforman en gránulos. A continuación el granulado obtenido es condensado hasta la viscosidad deseada en fase sólida bajo gas inerte, de modo continuo o discontinuo a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente A).

20 Las masas moldeadas termoplásticas acordes con la invención se distinguen por una buena capacidad para fluir, simultáneamente con una buena mecánica.

En particular, es posible el procesamiento sin problema de componentes individuales (sin formación de grumos o adhesiones masivas) y en ciclos cortos de tiempo, de modo que como aplicación entran en consideración en particular elementos de construcción de pared delgada, donde el revestimiento de la forma es muy pequeño.

25 Mediante microscopía de transmisión de electrones se investigó la morfología de los compuestos elegidos. Se muestra una buena dispersión de las partículas en la mezcla. Se observaron tamaños de partícula de 20 - 500 nm. La eflorescencia típica de los aditivos fue minimizada.

30 Esto es adecuado para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados de todo tipo, en particular para aplicaciones como clavijas, interruptor, piezas de cajas, fondo de reflectores (bisel), toberas de ducha, guarniciones, planchas, interruptor giratorio, pomos de estufa, tapas roscadas para freidoras, tiradores de puerta, caja (posterior) de espejo, limpiaparabrisas (trasero), revestimientos de guía-ondas de luz.

### Ejemplos

Componente A:

35 Polibutilentereftalato con un número de viscosidad VZ de 130 ml/g y un contenido de grupos carboxilo terminales de 34 mva/kg (Ultradur® B 4500 de la BASF AG) (VZ medido en solución al 0,5 % en peso de fenol/o-diclorobenceno), mezcla 1:1 a 25°C.

Instructivo de producción para policarbonatos B1

Instructivo general de trabajo:

40 En un matraz de tres cuellos dotado con agitador, enfriador de reflujo y termómetro interno se mezcló de acuerdo con la tabla 1 de manera equimolar el alcohol polifuncional con dietilcarbonato y se añadieron 250 ppm de catalizador (referido a la cantidad de alcohol). La mezcla fue calentada a continuación bajo agitación a 100°C, para el ensayo caracterizado con \* a 140°C, y se agitó por 2 h a esta temperatura. Con el avance del tiempo de reacción se redujo en ello la temperatura de la mezcla de reacción, causado por el enfriamiento generado por la evaporación del monoalcohol liberado. Ahora se intercambié el enfriador de reflujo por un enfriador descendente, se separó por destilación el etanol y se llevó lentamente la temperatura de la mezcla de reacción a 160°C.

45 Se recolectó el etanol separado por destilación en un matraz redondo refrigerado, se pesó y se determinó porcentualmente así el rendimiento respecto al rendimiento total teórico posible (ver tabla 1).

Los productos de reacción fueron analizados a continuación por cromatografía de permeación en gel, fase móvil fue dimetilacetamida, como estándar se empleó polimetilmetacrilato (PMMA).

Tabla 1:

Alcohol	Catalizador	Destilado cantidad de etanol respecto al rendimiento total [% molar]	Peso molecular M <sub>w</sub> M <sub>n</sub>	Visc. 23 °C [m Pas]	Número OH [mg KOH/g]
TMP x 1,2 PO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	90	2136 1446	7200	461
TMP=^ Trimetilolpropano PO=^ óxido de propileno Componente C: aceite de grano de soja epoxidado (contenido de epóxido: aproximadamente 8 % en peso) (Edenol® D81 de la compañía Cognis GmbH). Componente D: fibras de vidrio con un espesor promedio de 10 mm (encolado epoxisilanizado)					

Producción de las masas moldeadas

5 Los componentes A) a D) fueron mezclados en un extrusor de doble tornillo sin fin a 250 a 260°C y extrudidos en un baño de agua. Después de la granulación y secado se inyectaron cuerpos de prueba en una máquina de moldeo por inyección y se probaron.

El granulado fue moldeado por inyección en bastones de hombros según ISO 527-2 y se ejecutó una prueba de tracción. Además se determinó la resistencia al impacto según ISO 179-2, se probó la viscosidad (solvente para PBT según DINA 53728 fenol/1,2-diclorobenceno (1:1) ISO 1628), MVR (ISO 1133) así como el comportamiento de fluidez, se determinó la protección contra la llama según UL 94.

10 En las tablas se encuentran las mezclas acordes con la invención y los resultados de las mediciones.

Tabla 2

	1V	2V	3	4	5	6
Componente A	70	68	67,5	67,25	67	66,5
Componente B			0,50	0,75	1,00	1,50
15 Componente C		2,00	2,00	2,0	2,00	2,00
Componente D	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
Granulado VZ	114	110	99	92	89	84
Material de partida VZ: Bastón	106	110	97	86	83	79
20 Almacenamiento climatizado 110°C - 4 días	60	92	85	79	75	72
Almacenamiento climatizado 110°C - 8 días	38	66	68	65	63	62
<b>Mecánica sin almacenamiento</b>						
Tensión de ruptura (N/mm) ISO 527-2	139,6	130	132,7	133,7	134,1	133,3
25 Tensión de elongación (%) ISO 527-2	3,0	3,5/3,3	3,2/3,1	3	2,9	2,7
Módulo E (N/mm) ISO 527-2	10019	9146	92988	9322	9251	9152
Resistencia al choque (kJ/m <sup>2</sup> ) ISO 179-2	71,7	71,8	69	68,1	62,3	53,5
MVR: 275°C - 2,16 Kp	34,9	28,6	47,4	59,5	79	100
Espiral de flujo (260/80°C - 2 mm)	30,3	28,4	37,2	42,9	47,9	53,9

ES 2 383 452 T3

(continuación)

<b>Mecánica Condiciones de almacenamiento 4 días a 110°C / 100 % LF</b>						
Tensión de ruptura (N/mm) ISO 527-2	84,79	121,55	119,73	118,36	115,14	112,81
Tensión de elongación (%) ISO 527-2	1,4	2,8	2,5	2,3	2,1	2
Módulo E (N/mm) ISO 527-2	9271	8702	8707	8724	8757	8682
Resistencia al choque (kJ/m <sup>2</sup> ) ISO 179-2	18,4	45,7	36,4	32,7	30,2	24,7
<b>Mecánica Condiciones de almacenamiento 8 días a 110°C / 100 % LF</b>						
Tensión de ruptura (N/mm) ISO 527-2	34,16	81,93	78,74	74,55	70,57	65,12
Tensión de elongación (%) ISO 527-2	0,6	1,2	1,1	1,1	1	0,9
Módulo E (N/mm) ISO 527-2	7440	8453	8591	8570	8624	8517
Resistencia al choque (kJ/m <sup>2</sup> ) ISO 179-2	4,8	13	13,3	12,4	10,8	11,5
V = para comparación						

Tabla 3

	1V	7V	8	9	10	11	
5	Componente A	68,5	63,5	63	62,75	62,5	62
	Componente B			0,50	0,75	1,00	1,50
	Componente C		5,00	5,00	5,0	5,00	5,00
	Componente D	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
	Granulado VZ	114	118	106	99	96	94
	Material de partida VZ: Bastón	106	119	105	102	91	87
10	Almacenamiento climatizado 110°C - 4 días	60	111	98	92	87	83
	Almacenamiento climatizado 110°C - 8 días	38	104	93	90	84	78
	<b>Mecánica sin almacenamiento</b>						
	Tensión de ruptura (N/mm) ISO 527-2	139,6	114,3	117,2	116,5	117,1	114,9
15	Tensión de elongación (%) ISO 527-2	3,0	3,6	3,3	3,1	2,9	2,8
	Módulo E (N/mm) ISO 527-2	10019	8240	8378	9388	8463	8434
	Resistencia al choque (kJ/m <sup>2</sup> ) ISO 179-2	71,7	65,7	67,6	65,6	60,9	58,6
	MVR: 275°C - 2,16 Kp	34,9	25,9	45,2	60,7	74,8	81,4
	Espiral de flujo (260/80°C - 2 mm)	30,3	28,9	39,9	45	49	53,6
	<b>Mecánica Condiciones de almacenamiento 4 días a 110°C / 100 % LF</b>						
20	Tensión de ruptura (N/mm) ISO 527-2	84,79	106,65	107,34	106,34	104,88	101,89
	Tensión de elongación (%) ISO 527-2	1,4	3	2,6	2,5	2,3	2,1
	Módulo E (N/mm) ISO 527-2	9271	7770	7953	7964	8113	8114
	Resistencia al choque (kJ/m <sup>2</sup> ) ISO 179-2	18,4	45,6	41,7	41,3	36,7	36,8
	<b>Mecánica Condiciones de almacenamiento 8 días a 110°C / 100 % LF</b>						
	Tensión de ruptura (N/mm) ISO 527-2	34,16	97,04	98,17	96,07	94,08	89,45

# ES 2 383 452 T3

(continuación)

<b>Mecánica Condiciones de almacenamiento 8 días 110 °C / 100 % LF</b>						
Tensión de ruptura (%) ISO 527-2	0,6	2,2	2,1	1,9	1,8	1,7
Módulo E (N/mm) ISO 527-2	7440	7729	7834	7895	8010	8038
Resistencia al choque (kJ/m <sup>2</sup> ) ISO 179-2	4,8	34,3	30,3	29,9	26,5	24
V = para comparación						

**REIVINDICACIONES**

1. Masas moldeadas termoplásticas, que contienen
  - A) 10 a 98,9 % en peso de por lo menos un poliéster termoplástico,
  - B) 0,01 a 50 % en peso de
    - 5 B1) por lo menos un policarbonato hiperramificado o
    - B2) por lo menos un poliéster hiperramificado del tipo  $A_xB_y$  con x por lo menos 1,1 y y por lo menos 2,1 o sus mezclas
    - C) 0,1 a 10 % en peso de por lo menos un aceite o éster de ácido graso natural epoxidado o sus mezclas,
    - D) 0 a 60 % en peso de otros aditivos,
- 10 donde la suma del porcentaje en peso de los componentes A) a D) es 100 %.
  2. Masas moldeadas termoplásticas según la reivindicación 1, en las cuales el componente B1) exhibe un promedio aritmético del peso molecular  $M_n$  de 100 a 15000 g/mol.
  3. Masas moldeadas termoplásticas según las reivindicaciones 1 o 2, en las cuales el componente B1) exhibe una temperatura de transición al vidrio  $T_g$  de  $-80^\circ\text{C}$  a  $140^\circ\text{C}$  (según DSC, DINA 53765).
  - 15 4. Masas moldeadas termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 3, en las cuales el componente B1) exhibe una viscosidad (mPas) a  $23^\circ\text{C}$  (según DINA 53019) de 50 a 200000.
  5. Masas moldeadas termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 4, en las cuales el componente B1) exhibe un número OH de 1 a 600 mg KOH/g de policarbonato (según DINA 53240, parte 2).
  - 20 6. Masas moldeadas termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 5, en las cuales el componente B2) exhibe un promedio aritmético del peso molecular  $M_n$  de 300 a 30000 g/mol.
  7. Masas moldeadas termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 6, en las cuales el componente B2) exhibe una temperatura de transición al vidrio  $T_g$  de  $-50^\circ\text{C}$  a  $140^\circ\text{C}$ .
  8. Masas moldeadas termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 7, en las cuales el componente B2) exhibe un número OH (según DINA 53240) de 0 a 600 mg KOH/g de poliéster.
  - 25 9. Masas moldeadas termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 8, en las cuales el componente B2) exhibe un número COOH (según DINA 53240) de 0 a 600 mg KOH/g de poliéster.
  10. Masas moldeadas termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 9 en las cuales el componente B2) exhibe al menos un número OH o número COOH mayor a 0.
  - 30 11. Masas moldeadas termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 10, en las cuales la relación de los componentes B1) :B2) es de 1:20 a 20: 1.
  12. Empleo de las masas moldeadas termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 10 para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados de todo tipo.
  13. Fibras, láminas y cuerpos moldeados de todo tipo obtenibles a partir de masas moldeadas termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 10.