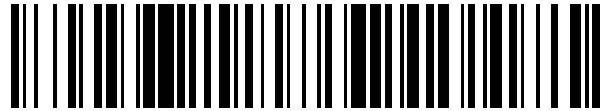


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 343**

51 Int. Cl.:

**D01F 6/62** (2006.01)

**D01D 10/02** (2006.01)

**D01F 1/10** (2006.01)

**C08L 101/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2009 E 09783968 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 2337883**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de un monofilamento, un monofilamento, así como empleo del monofilamento**

30 Prioridad:

**13.10.2008 EP 08166427**

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

**10.01.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**VÖLKEL, MARK;  
BENTEN, REBEKKA VON y  
JAIN, SACHIN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 437 343 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).

**DESCRIPCION**

Procedimiento para la obtención de un monofilamento, un monofilamento, así como empleo del monofilamento

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de al menos un monofilamento a partir de un material polímero termoplástico. La invención se refiere además a un empleo del monofilamento.

5 Monofilamentos se emplean por ejemplo para la obtención de césped artificial. Otras aplicaciones son, por ejemplo, también pelo artificial para pelucas, así como cerdas para pinceles o cepillos.

Se emplea césped artificial, por ejemplo, en zonas exteriores de instalaciones hoteleras o en campos deportivos. Dependiendo del tipo de deporte ejercido en los campos deportivos son significativas sobre todo la capacidad de nuevo enderezamiento, o bien las propiedades de deslizamiento de las fibras de césped sintético. Para fibras de césped artificial, actualmente se emplean poliolefinas que presentan buenas propiedades de deslizamiento, pero 10 tienen apenas una baja capacidad de nuevo enderezamiento. Alternativamente es conocido el empleo de poliamidas para la obtención de césped artificial, que presentan una buena capacidad de nuevo enderezamiento. Se emplean poliamidas, por ejemplo, para césped sintético de campos de hockey. No obstante, la desventaja de las poliamidas consiste en sus malas propiedades de deslizamiento. Para garantizar valores de fricción aceptables es necesario 15 regar regularmente lugares que están equipados de césped sintético constituido por fibras de poliamida.

Para mejorar las propiedades de superficies de césped artificial, actualmente se investigan en especial diferentes geometrías de fibra, la combinación de diversas fibras en el caso de tupido, o el empleo de fibras de multipolímeros coextrusionadas. No obstante, estas soluciones apenas cubren siempre aspectos parciales del requisito principal de fricción reducida, buena capacidad de nuevo enderezamiento, y costes reducidos.

20 En el caso de césped sintético para el que se emplean poliolefinas, a pesar de geometría optimizada de los monofilamentos de césped sintético, aún no se ofrece la capacidad de nuevo enderezamiento óptimo. Por el contrario, poliamidas presentan valores de fricción elevados que pueden conducir a la lesión de los jugadores, si el campo de juego no se regó suficiente y uniformemente. Tampoco el empleo de diversas fibras para la obtención de césped sintético conduce al perfil de propiedades deseado, ya que la capacidad de nuevo enderezamiento y el comportamiento de fricción son dominados en primer término por la fibra más larga. 25

El empleo de fibras coextrusionadas para la obtención de césped sintético no es atractivo desde el punto de vista económico en la actualidad.

Es tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la obtención de monofilamentos, presentando los monofilamentos una buena capacidad de nuevo enderezamiento y buenas propiedades de deslizamiento, como son deseables, por ejemplo, para la obtención de césped sintético. 30

El problema se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de al menos un monofilamento a partir de un material termoplástico, que contiene al menos un poliéster, así como nanopartículas, y en caso dado otros aditivos, que se añaden como mezcla o por separado a una extrusora, extrusionándose el material polímero termoplástico en primer lugar para dar una barra, enfriándose y estirándose, y temperándose finalmente a una temperatura en el 35 intervalo de 40 a 120°C durante 0,01 a 10 minutos.

La ventaja de un monofilamento obtenido según la invención consiste en que éste presenta una capacidad de nuevo enderezamiento mejorada frente a una poliamida. Además, mediante las nanopartículas contenidas en el monofilamento se reduce el valor de fricción del material polímero termoplástico. Por consiguiente, los monofilamentos obtenidos se pueden emplear en especial en aplicaciones que requieren fibras que presentan una 40 buena capacidad de nuevo enderezamiento y un valor de fricción acompañante reducido.

El material polímero empleado para la obtención del monofilamento contiene preferentemente un 10 a un 99,99 % en peso de poliéster, más preferentemente un 50 a un 99,8 % en peso, y en especial un 80 a un 99,5 % en peso. Además está contenido preferentemente un 0,01 a un 50 % en peso de nanopartículas, más preferentemente un 0,2 a un 10 % en peso, y en especial un 0,5 a un 5 % en peso de nanopartículas. La fracción de otros aditivos se sitúa 45 preferentemente en el intervalo de un 0 a un 60 % en peso, más preferentemente en el intervalo de un 1 a un 40 % en peso, y en especial en el intervalo de un 2 a un 20 % en peso.

El poliéster contenido en el material polímero termoplástico es preferentemente un poliéster a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos y un dihidroxicompuesto alifático o aromático.

50 Poliésteres preferentes son tereftalatos de polialquileno, en especial aquellos con 2 a 10 átomos de carbono en la parte alcohólica.

Tales tereftalatos de polialquileno son conocidos en sí, y se describen en la literatura. Estos contienen un anillo aromático en la cadena principal, que procede del ácido dicarboxílico aromático. El anillo aromático también puede estar substituido, por ejemplo por halógeno, como cloro y bromo, o por grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como grupos metilo, etilo, i-, o bien n-propilo, y n-, i-, o bien t-butilo.

- 5 Estos tereftalatos de polialquileno se pueden obtener de modo conocido en sí mediante reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos, sus ésteres u otros derivados que forman ésteres con dihidroxicompuestos alifáticos.

10 Como ácidos dicarboxílicos preferentes se deben citar ácido 2,6-naftalindicarboxílico, ácido tereftálico y ácido isoftálico, o sus mezclas. Hasta un 30 % en moles, preferentemente no más de un 10 % en moles de ácidos dicarboxílicos aromáticos, se pueden substituir por ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos, como ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebáico, diácidos dodecanoicos y ácidos ciclohexanodicarboxílicos.

De los dihidroxicompuestos alifáticos son preferentes dioles con 2 a 6 átomos de carbono, en especial 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.

15 Poliésteres especialmente preferentes son tereftalatos de polialquileno, que se derivan de alcanodiolos con 2 a 6 átomos de carbono. De estos son preferentes en especial tereftalato de polietileno, tereftalato de polipropileno y tereftalato de polibutileno, o sus mezclas. Además son preferentes tereftalato de polietileno y/o tereftalato de polibutileno, que contienen hasta un 1 % en peso, preferentemente hasta un 0,75 % en peso de 1,6-hexanodiol y/o 2-metil-1,5-pentanodiol como unidades de monómero adicionales. Es muy especialmente preferente tereftalato de polibutileno.

20 El índice de viscosidad de poliésteres se sitúa en general en el intervalo de 50 a 220, preferentemente de 80 a 160, medido en una disolución al 0,5 % en peso en una mezcla de fenol/o-diclorobenceno (proporción ponderal 1 : 1 a 25°C) según ISO 1628. En especial son preferentes poliésteres cuyo contenido en grupos carboxilo terminales asciende a hasta 100 mval/kg, preferentemente hasta 50 mval/kg, y en especial hasta 40 mval/kg de poliéster. Tales poliésteres se pueden obtener, a modo de ejemplo, según el procedimiento de la DE-A 44 01 055. El contenido en grupos carboxilo terminales se determina habitualmente mediante procedimientos de titración, por ejemplo mediante potenciometría.

Además es ventajoso emplear reciclados PET, que se denominan también Scrap-PET, en caso dado en mezclas con tereftalatos de polialquileno, como tereftalato de polibutileno.

En general se entiende por reciclados:

30 1) el denominado reciclado post-industrial: en este caso se trata de residuos de producción en la policondensación o en la elaboración, por ejemplo restos de inyección en el caso de elaboración por moldeo por inyección, productos de arranque en el caso de elaboración por moldeo por inyección o extrusión, o secciones marginales de placas o láminas extrusionadas.

35 2) reciclado post-consumo: en este caso se trata de artículos de material sintético, que se reúnen y elaboran tras la utilización por el consumidor final. El artículo absolutamente dominante desde el punto de vista cuantitativo son botellas de PET moldeadas por soplado para agua mineral, refrescos y zumos.

40 Ambos tipos de reciclado se pueden presentar como material molturado, o bien en forma de granulado. En el último caso, los reciclados crudos se funden y se granulan en una extrusora tras separación y purificación. De este modo se facilita casi siempre el manejo, la susceptibilidad de corrimiento y la aptitud para dosificación para otros pasos de elaboración.

Se pueden emplear tanto reciclados granulados, como también reciclados que se presentan como producto molturado, debiendo ascender la longitud de cantos máxima a 10 mm, preferentemente a menos de 8 mm.

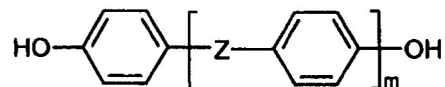
45 Debido a la disociación hidrolítica de poliésteres en la elaboración (debida a trazas de humedad) se recomienda secar previamente el reciclado. El contenido en humedad restante tras el secado asciende preferentemente a < 0,2 %, en especial < 0,05 %.

Como grupo adicional se deben citar poliésteres completamente aromáticos, que se derivan de ácidos dicarboxílicos aromáticos y dihidroxicompuestos aromáticos.

Como ácidos dicarboxílicos aromáticos son apropiados los compuestos ya descritos en el caso de tereftalatos de polialquileno. Son preferentes mezclas constituidas por un 5 a un 100 % en moles de ácido isoftálico y un 0 a un 95

% en moles de ácido tereftálico, en especial mezclas de aproximadamente un 80 % de ácido tereftálico con un 20 % de ácido isoftálico, hasta mezclas aproximadamente equivalentes de estos dos ácidos.

Los dihidroxipuestos aromáticos tienen preferentemente la fórmula general



- 5 en la que Z representa un grupo alquileo o cicloalquileo con hasta 8 átomos de carbono, un grupo arileno con hasta 12 átomos de carbono, un grupo carbonilo, un grupo sulfonilo, un átomo de oxígeno o azufre, o un enlace químico, y en la que m tiene un valor de 0 a 2. Los compuestos pueden portar también grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o alcoxi, y flúor, cloro o bromo como substituyentes en los grupos fenileno.

Como cuerpos maestros de estos compuestos cítense, a modo de ejemplo,

- 10 dihidroxidifenilo,

di-(hidroxifenil)alcano,

di-(hidroxifenil)cicloalcano,

di-(hidroxifenil)sulfuro,

di-(hidroxifenil)éter,

- 15 di-(hidroxifenil)cetona,

di-(hidroxifenil)sulfóxido,

a,a'-di-(hidroxifenildialquil)benceno,

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

resorcina, e

- 20 hidroquinona, así como derivados alquilados en el núcleo o halogenados en el núcleo.

De éstos son especialmente preferentes

4,4'-dihidroxidifenilo,

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

a,a'-di-(4-hidroxifenil)diisopropilbenceno,

- 25 2,2-di-(3'-metil-4'-hidroxifenil)propano, y

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

así como, en especial,

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

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

- 30 1,1-di-(4'-hidroxifenil)ciclohexano,

3,4'-dihidroxibenzofenona,

4,4'-dihidroxidifenilsulfona, y

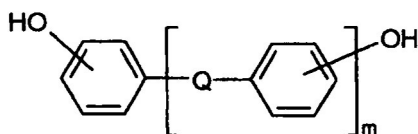
2,2-di(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)propano,

o sus mezclas.

5 Naturalmente, también se puede emplear mezclas de tereftalatos de polialquileno y poliésteres completamente aromáticos. Estos contienen en general un 20 a un 98 % en peso de tereftalato de polialquileno, y un 2 a un 80 % en peso de poliéster completamente aromático.

Naturalmente, también se pueden emplear copolímeros en bloques de poliéster, como ésteres de copoliéster. Tales productos son conocidos en sí, y se describen en la literatura, por ejemplo en la US-A 3 651 014. También en el comercio se pueden adquirir productos correspondientes, por ejemplo HytreIR (DuPont).

10 Según la invención se debe entender por poliésteres también policarbonatos exentos de halógeno. Policarbonatos exentos de halógeno apropiados son, a modo de ejemplo, aquellos a base de difenoles de la fórmula general



donde Q es un enlace sencillo, un grupo alquileo con 1 a 8 átomos de carbono, alquilideno con 2 a 3 átomos de carbono, cicloalquilideno con 3 a 6 átomos de carbono, arileno con 6 a 12 átomos de carbono, así como -O-, -S- o -SO<sub>2</sub>-, y m es un número entero de 0 a 2.

15 Los difenoles pueden tener también sustituyentes en los restos fenileno, como alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono.

20 Difenoles de la fórmula preferentes son, a modo de ejemplo, hidroquinona, resorcina, 4,4'-dihidroxdifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano. Son especialmente preferentes 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, así como 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

25 Como nanopartículas que están contenidas en el material polímero termoplástico se emplean preferentemente policarbonatos altamente ramificados o hiper-ramificados, con un índice de OH de 1 a 600 mg de KOH/g de policarbonato (según DIN 53240, parte 2), poliésteres altamente ramificados o hiper-ramificados de tipo A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>, con x al menos 1,1 e y al menos 2,1, óxidos metálicos, óxidos semimetálicos o mezclas de los mismos. Las nanopartículas pueden contener además otros aditivos.

30 En el ámbito de esta invención se entiende por policarbonatos altamente ramificados o hiper-ramificados macromoléculas no reticuladas con grupos hidroxilo y carbonato, que no son homogéneas desde el punto de vista estructural, ni molecular. En un lado, partiendo de una molécula central, pueden presentar estructura análoga a dendrímeros, pero con longitud de cadena de ramas inhomogénea. En el otro lado pueden presentar también estructura lineal, con grupos laterales funcionales, o bien presentar partes moleculares lineales y ramificadas, como combinación de ambos extremos. Para la definición de polímeros dendrímeros e hiper-ramificados véase también P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, nº 14, 2499.

35 En relación con la presente invención, se entiende por "hiper-ramificado" que el grado de ramificación (Degree of Branching, DB), es decir, el número medio de enlaces dendríticos más el número medio de grupos terminales por molécula, asciende a un 10 hasta un 99,9 %, preferentemente un 20 a un 99 %, de modo especialmente preferente un 20 a un 95 %.

En relación con la presente invención, se entiende por "dendrímico" que el grado de ramificación asciende a un 99,9 hasta un 100 %. Para la definición de "Degree of Branching" véase H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30.

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

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

40

(significando T el número medio de unidades de monómero terminales, Z el número medio de unidades de monómero ramificadas, y L el número medio de unidades de monómero lineales en las macromoléculas de las sustancias en cuestión).

5 El policarbonato altamente ramificado o hiper-ramificado presenta preferentemente una media numérica de peso molecular  $M_n$  de 100 a 15000, preferentemente de 200 a 12000, y en especial de 500 a 10000 g/mol (GPC, Standard PMMA).

La temperatura de transición vítrea asciende en especial de  $-80^{\circ}\text{C}$  a  $+140^{\circ}\text{C}$ , preferentemente de  $-60$  a  $120^{\circ}\text{C}$  (según DSC, DIN 53765).

10 La viscosidad (mPas) a  $23^{\circ}\text{C}$  (según DIN 53019) asciende en especial de 50 a 200000, especialmente de 100 a 150000, y de modo muy especialmente preferente de 200 a 100000.

El policarbonato altamente ramificado o hiper-ramificado es accesible preferentemente mediante un procedimiento que comprende al menos los siguientes pasos:

15 a) reacción de al menos un carbonato orgánico (A) de la fórmula general  $\text{RO}(\text{CO})_n\text{OR}$  con al menos un alcohol alifático, alifático/aromático o aromático (B), que presenta al menos 3 grupos OH, bajo eliminación de alcoholes ROH para dar uno o varios productos de condensación (K), tratándose en el caso de R, respectivamente de modo independiente entre sí, de un resto hidrocarburo de cadena lineal o ramificado, alifático, aromático/alifático o aromático con 1 a 20 átomos de carbono, y pudiendo estar unidos los restos R entre sí también bajo formación de un anillo, y representando n un número entre 1 y 5, o

20 ab) reacción de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con el alcohol (B) citado anteriormente, bajo eliminación de cloruro de hidrógeno, así como

b) reacción intermolecular de los productos de condensación (K) para dar un policarbonato altamente funcional, altamente ramificado o hiper-ramificado,

25 seleccionándose la proporción cuantitativa de grupos OH respecto a los carbonatos en la mezcla de reacción de modo que los productos de condensación (K) presentan en media un grupo carbonato o más de un grupo OH, o un grupo OH y más de un grupo carbonato.

Como material de partida se puede emplear fosgeno, difosgeno o trifosgeno, siendo preferentes carbonatos orgánicos.

30 En el caso de restos R de los carbonatos orgánicos (A) de la fórmula general  $\text{RO}(\text{CO})\text{OR}$  empleados como material de partida se trata, respectivamente de modo independiente entre sí, de un resto hidrocarburo de cadena lineal o ramificado, alifático, aromático/alifático o aromático, con 1 a 20 átomos de carbono. Ambos restos R pueden estar unidos entre sí también bajo formación de un anillo. Preferentemente se trata de un resto hidrocarburo alifático, y de modo especialmente preferente de un resto alquilo de cadena lineal o ramificado, con 1 a 5 átomos de carbono, o de un resto fenilo sustituido o no sustituido.

35 En especial se emplean carbonatos simples de la fórmula  $\text{RO}(\text{CO})_n\text{OR}$ ; n asciende preferentemente a 1 hasta 3, en especial a 1.

40 Se pueden obtener carbonatos de dialquilo o diarilo, por ejemplo, a partir de la reacción de alcoholes alifáticos, aralifáticos o aromáticos, preferentemente monoalcoholes con fosgeno. Además, también se pueden obtener a través de carbonilación por oxidación de alcoholes o fenoles por medio de CO en presencia de metales nobles, oxígeno o  $\text{NO}_x$ . Respecto a métodos de obtención de carbonatos de diarilo o dialquilo véase también "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6ª edición, 2000 Electronic Release, editorial Wiley-VCH.

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

Los ejemplos de carbonatos en los que n es mayor que 1 comprenden carbonatos de dialquilo, como dicarbonato de di(t-butilo) o tricarbonato de dialquilo, como tricarbonato de di(t-butilo).

Preferentemente se emplean carbonatos alifáticos, en especial aquellos en los que los restos 1 a 5 comprenden 1 a 5 átomos de carbono, como por ejemplo carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dietilo, carbonato de dibutilo o carbonato de diisobutilo.

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

10 Los ejemplos de compuestos con al menos tres grupos OH comprenden glicerina, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, tris(hidroximetil)amina, tris(hidroxietyl)amina, tris(hidroxipropil)amina, pentaeritrita, diglicerina, triglicerina, poliglicerinas, isocianurato de tris(hidroximetilo), isocianurato de tris(hidroxietyl), floroglucinol, trihidroxitolueno, trihidroxidimetilbenceno, floroglucidas, hexahidroxibenceno, 1,3,5-benzoltrimetanol, 1,1,1-tris(4'-hidroxi-fenil)metano, 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)etano, bis(tri-metilolpropano) o azúcares, como por ejemplo glucosa, polieteroles trifuncionales o de funcionalidad más elevada a base de alcoholes trifuncionales o de funcionalidad elevada, y óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o poliesteroles. En este caso son especialmente preferentes glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritrita, así como sus polieteroles a base de óxido de etileno u óxido de propileno.

15 Estos alcoholes polifuncionales se pueden emplear también en mezcla con alcoholes difuncionales (B'), con la condición de que la funcionalidad de OH media de todos los alcoholes empleados es conjuntamente mayor que 2. Los ejemplos de compuestos apropiados con dos grupos OH comprenden 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-3,3,5-trimetil)ciclohexano, resorcina, hidroquinona, 4,4'-dihidroxifenilo, bis-(4-bis(hidroxifenil))sulfuro, bis-(4-hidroxifenil)sulfona, bis(hidroximetil)benceno, bis(hidroximetil)tolueno, bis(p-hidroxifenil)metano, bis(p-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(p-hidroxifenil)ciclohexano, dihidroxibenzofenona, polieterpolioles difuncionales o poliesteroles a base de dioles y ácidos dicarboxílicos.

25 Los dioles sirven para el ajuste fino de las propiedades del policarbonato. Si se emplean alcoholes difuncionales, la proporción de alcoholes difuncionales (B') respecto a los alcoholes al menos trifuncionales (B) se determina por el especialista según las propiedades de policarbonato deseadas. En el caso normal, la cantidad de alcohol o de alcoholes (B') asciende a un 0 hasta un 39,9 % en moles, respecto a la cantidad total de todos los alcoholes (B) y (B') conjuntamente. La cantidad asciende preferentemente a un 0 hasta un 35 % en moles, de modo especialmente preferente a un 0 hasta un 25 % en moles, y de modo muy especialmente preferente a un 0 hasta un 10 % en moles.

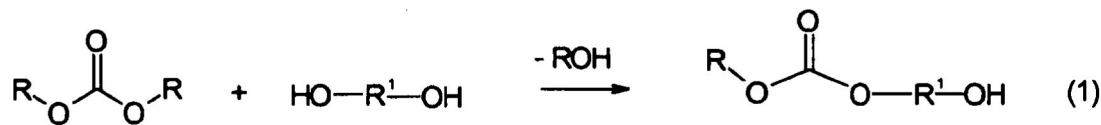
30 La reacción de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con el alcohol o la mezcla de alcoholes se efectúa generalmente bajo eliminación de cloruro de hidrógeno, la reacción de carbonatos con el alcohol o la mezcla de alcoholes para dar el policarbonato altamente funcional altamente ramificado según la invención se efectúa bajo eliminación de alcohol o fenol monofuncional a partir de la molécula de carbonato.

35 Los policarbonatos altamente funcionales, altamente ramificados, formados conforme al procedimiento según la invención están terminados con grupos hidroxilo y/o con grupos carbonato tras la reacción, es decir, sin modificación adicional. Estos se disuelven bien en diversos disolventes, por ejemplo en agua, alcoholes, como metanol, etanol, butanol, mezclas de alcohol/agua, acetona, 2-butanona, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, acetato de metoxietilo, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, carbonato de etileno o carbonato de propileno.

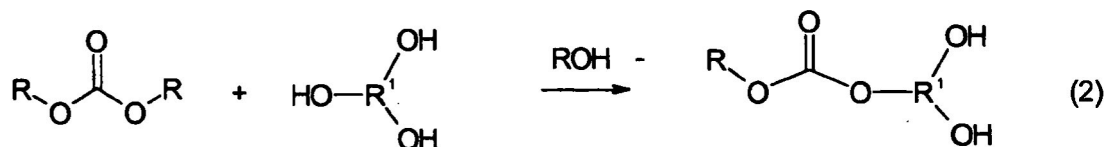
40 En el ámbito de esta invención se entiende por un policarbonato altamente funcional un producto que, además de los grupos carbonato que forman el esqueleto de polímero, presentan en posición terminal o lateral al menos otros tres, preferentemente al menos seis, de modo más preferente al menos diez grupos funcionales. En el caso de los grupos funcionales se trata de grupos carbonato o de grupos OH. El número de grupos funcionales en posición lateral o terminal no tiene límite superior en principio, pero los productos con número de grupos funcionales muy elevados pueden presentar propiedades indeseables, como por ejemplo viscosidad elevada o mala solubilidad. En la mayor parte de los casos, los policarbonatos altamente funcionales de la presente invención no presentan más de 500 grupos funcionales en posición terminal o lateral, preferentemente no más de 100 grupos funcionales en posición terminal o lateral.

50 En la obtención de policarbonatos altamente funcionales es necesario ajustar la proporción de compuestos que contienen grupos OH respecto a fosgeno o carbonato de modo que el producto de condensación más sencillo resultante (a continuación llamado producto de condensación (K)) contiene en media 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 sencilla del producto de condensación (K) a partir de un carbonato (A) y un di- o polialcohol (B) proporciona en este caso la disposición  $XY_n$  o  $X_nY$ , representando X un grupo carbonato, Y un grupo hidroxilo, y n por regla general un número entre 1 y 6, preferentemente entre 1 y 4, de modo especialmente preferente entre 1 y 3. El grupo reactivo, que resultan en este caso como grupo aislado, se llama generalmente "grupo focal" a continuación.

A modo de ejemplo, si en la obtención del producto de condensación más sencillo (K) a partir de un carbonato y un alcohol divalente la proporción de reacción se sitúa en 1 : 1, en media resulta una molécula de tipo XY, ilustrada mediante la fórmula general (1).



- 5 En la obtención del producto de condensación (K) a partir de un carbonato y un alcohol trivalente con una proporción de reacción de 1 : 1 resulta en media una molécula de tipo XY<sub>2</sub>, ilustrada mediante la fórmula general (2). En este caso, el grupo focal es un grupo carbonato.

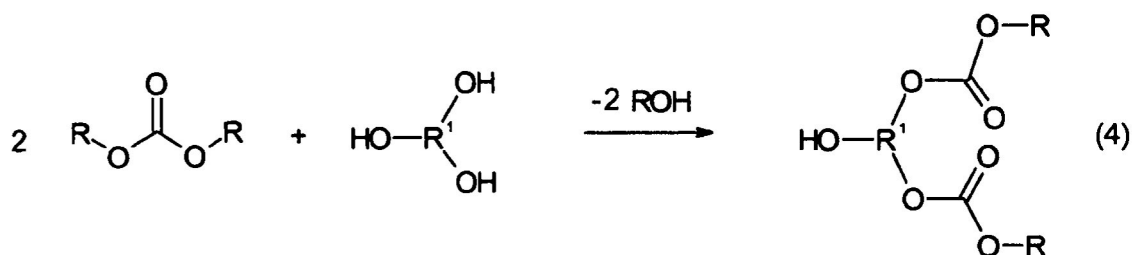


- 10 En la obtención del producto de condensación (K) a partir de un carbonato y un alcohol tetravalente con una proporción de reacción de 1 : 1 resulta en media una molécula de tipo XY<sub>3</sub>, ilustrada mediante la fórmula general (3). En este caso, el grupo focal es un grupo carbonato.

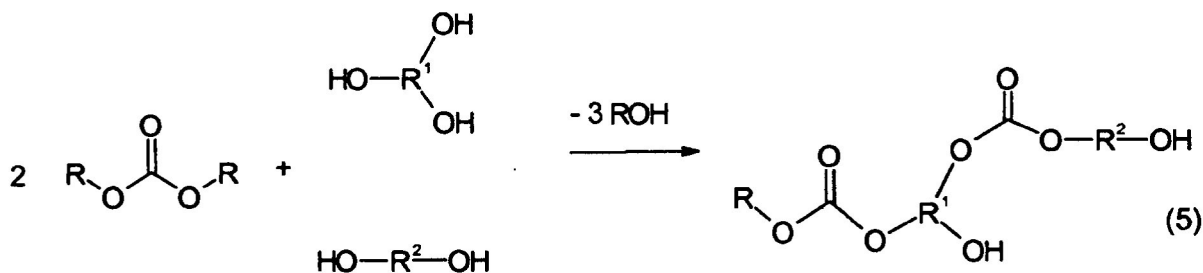


En las fórmulas 1 a 3, R tiene el significado definido al inicio, y R<sup>1</sup> representa un resto alifático o aromático.

- 15 Además, la obtención del producto de condensación (K) se puede efectuar, por ejemplo, también a partir de un carbonato y un alcohol trivalente, ilustrada mediante la fórmula general (4), situándose la proporción de reacción en 2 : 1 molar. En este caso resulta en media una molécula de tipo X<sub>2</sub>Y, en este caso el grupo focal es un grupo OH. En la fórmula (4), R y R<sup>1</sup> tienen el mismo significado que en las fórmulas (1) a (3).



- 20 Si a los componentes se añaden adicionalmente compuestos difuncionales, por ejemplo un dicarbonato o un diol, esto ocasiona una prolongación de las cadenas, como se ilustra, a modo de ejemplo, en la fórmula general (5). De nuevo resulta en media una molécula de tipo XY<sub>2</sub>, el grupo focal es un grupo carbonato.





En la fórmula (5),  $R^2$  significa un resto orgánico, preferentemente alifático, R y  $R^1$  se definen como se ha descrito anteriormente.

5 También se pueden emplear varios productos de condensación (K) para la síntesis. En este caso se pueden emplear por una parte varios alcoholes, o bien varios carbonatos. Además, mediante la selección de la proporción de alcoholes empleados y de carbonatos, o bien de fosgenos, se pueden obtener mezclas de diversos productos de condensación de diferente estructura. Explíquese esto en el ejemplo de reacción de un carbonato con un alcohol trivalente. Si los productos de partida se emplean en proporción 1 : 1, como se representa en la fórmula (2), se obtiene una molécula  $XY_2$ . Si los productos de partida se emplean en proporción 2 : 2, como se representa en la fórmula (4), se obtiene una molécula  $X_2Y$ . En el caso de una proporción entre 1 : 1 y 2 : 1 se obtiene una mezcla de moléculas  $XY_2$  y  $X_2Y$ .

15 Según la invención, los productos de condensación simples (K), descritos a modo de ejemplo en las fórmulas (1) a (5) reaccionan preferentemente por vía intermolecular bajo formación de productos de policondensación altamente funcional, a continuación llamados productos de policondensación (P). La reacción para dar el producto de condensación (K) y para el producto de policondensación (P) se efectúa habitualmente a una temperatura de 0 a 250°C, preferentemente a 60 a 160°C, en substancia o en disolución. En este caso se emplean generalmente todos los disolventes que son inertes frente a los respectivos eductos. Preferentemente se emplean disolventes orgánicos, como por ejemplo decano, dodecano, benceno, tolueno, clorobenceno, xileno, dimetilformamida, dimetilacetamida o solvente nafta.

20 En una forma de ejecución preferente, la reacción de condensación se lleva a cabo en substancia. El alcohol ROH monofuncional que se libera en la reacción, o el fenol, se pueden eliminar por destilación para la aceleración de la reacción, en caso dado a presión reducida, a partir del equilibrio de reacción.

Si se ha previsto la destilación, normalmente es recomendable emplear aquellos carbonatos que liberan alcoholes ROH con un punto de ebullición de menos de 140°C en la reacción.

25 Para la aceleración de la reacción se pueden añadir también catalizadores o mezclas de catalizadores. Catalizadores apropiados son compuestos que catalizan reacciones de esterificación o transesterificación, por ejemplo hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos, hidrogenocarbonatos alcalinos, preferentemente de sodio, potasio o cesio, aminas terciarias, guanidinas, compuestos amónicos, compuestos fosfónicos, compuestos orgánicos de aluminio, estaño, cinc, titanio, circonio o bismuto, además los denominados catalizadores de cianuro metálico doble (DMC), como se describen, por ejemplo, en la DE 10138216 o en la DE 10147712.

30 Preferentemente se emplean hidróxido potásico, carbonato potásico, hidrogenocarbonato potásico, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN), diazabicycloundeceno (DBU), imidazoles, como imidazol, 1-metilimidazol o 1,2-dimetilimidazol, tetrabutolato de titanio, tetraisopropilato de titanio, óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dioctoato de estaño, acetilacetato de circonio, o mezclas de los mismos.

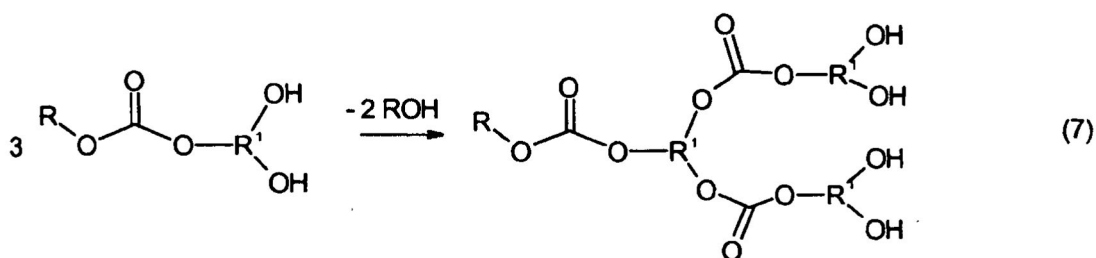
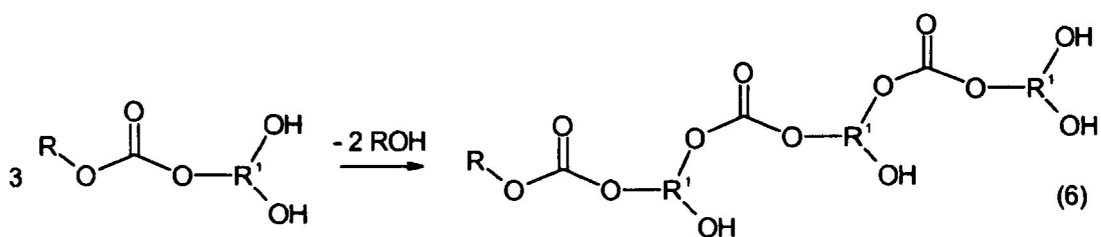
35 La adición de catalizador se efectúa en general en una cantidad de 50 a 10000, preferentemente de 100 a 5000 ppm en peso, referido a la cantidad de alcohol o mezcla de alcoholes empleada.

Además, también es posible controlar la reacción de policondensación intermolecular mediante adición del catalizador apropiado, así como mediante selección de una temperatura apropiada. Además, a través de la composición de los componentes de partida y a través del tiempo de residencia se puede ajustar el peso molecular medio del polímero (P).

40 Los productos de condensación (I), o bien los productos de policondensación (P), que se obtuvieron a temperatura elevada, son habitualmente estables a temperatura ambiente durante un intervalo de tiempo más largo.

45 Debido a la estructura de los productos de condensación (K) es posible que a partir de la reacción de condensación resulten productos de policondensación (P) con diferentes estructuras, que presentan ramificaciones, pero no puntos de reticulados. Además, en el caso ideal, los productos de policondensación (P) presentan un grupo carbonato como grupo focal y más de dos grupos OH, o bien un grupo OH como grupo focal, y más de dos grupos carbonato. En este caso, el número de grupos reactivos resulta de la estructura de los productos de condensación (K) empleados y del grado de policondensación.

50 A modo de ejemplo, un producto de condensación (K) según la fórmula general (2) puede reaccionar mediante condensación intermolecular triple para dar dos productos de condensación (P) diferentes, que se representan en las fórmulas generales (6) y (7).



En las fórmulas (6) y (7), R y R<sup>1</sup> se definen como anteriormente.

5 Para la interrupción de la reacción de policondensación intermolecular existen diversas posibilidades. A modo de ejemplo, se puede reducir la temperatura a un intervalo en el que la reacción se detiene, y el producto (K) o el producto de policondensación (P) es estable al almacenaje.

Además se puede desactivar el catalizador, en el caso de medio básico, por ejemplo, mediante adición de ácidos de Lewis o ácidos próticos.

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

15 La obtención de policarbonatos altamente funcionales según la invención se efectúa en la mayor parte de los casos en un intervalo de presión de 0,1 mbar a 20 bar, preferentemente en 1 mbar a 5 bar, en reactores o cascadas de reactores, que se accionan en régimen discontinuo, semicontinuo o continuo.

20 Mediante el ajuste de las condiciones de reacción citado anteriormente, y en caso dado mediante la selección del disolvente apropiado, los productos según la invención se pueden elaborar adicionalmente tras la obtención sin purificación subsiguiente.

25 En otra forma de ejecución preferente, el producto se somete a rectificación, es decir, se libera de compuestos volátiles de bajo peso molecular. A tal efecto, una vez alcanzado el grado de conversión deseado del catalizador se puede desactivar opcionalmente, y eliminar los componentes oligómeros o cíclicos muy volátiles mediante destilación, en caso dado bajo introducción de un gas, preferentemente nitrógeno, dióxido de carbono o aire, en caso dado a presión reducida.

30 En otra forma de ejecución preferente, los policarbonatos según la invención, además de los grupos funcionales obtenidos mediante la reacción, pueden contener otros grupos funcionales. En este caso, la funcionalización se puede efectuar durante el desarrollo de peso molecular, o también posteriormente, es decir, una vez concluida la verdadera policondensación.

Si antes o durante el desarrollo de peso molecular se añaden componentes que poseen otros grupos funcionales o elementos funcionales aparte de grupos hidroxilo o carbonato, de este modo se obtiene un polímero de policarbonato con funcionalidades diferentes a grupos carbonato o hidroxilo distribuidas estadísticamente.

35 Tales efectos se pueden conseguir, por ejemplo, mediante adición de compuestos durante la policondensación, que contienen, además de grupos hidroxilo, grupos carbonato o grupos carbamilo, otros grupos funcionales o elementos funcionales, como grupos mercapto, grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos éter,

5 derivados de ácidos carboxílicos, derivados de ácidos sulfónicos, derivados de ácidos fosfónicos, grupos silano, grupos siloxano, restos arilo o restos alquilo de cadena larga. Para la modificación por medio de grupos carbamato se pueden emplear, a modo de ejemplo, etanolamina, propanolamina, isopropanolamina, 2-(butilamino)etanol, 2-(ciclohexilamino)etanol, 2-amino-1-butanol, 2-(2'-aminoetoxi)etanol, o productos de alcoxilación superiores de amoniaco, 4-hidroxi-piperidina, 1-hidroxiethylpiperazina, dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, tris(hidroxiometil)aminometano, tris(hidroxiethyl)aminometano, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina o isoforondiamina.

10 Para la modificación con grupos mercapto se puede emplear, por ejemplo, mercaptoetanol. Los grupos amino terciarios se pueden generar, por ejemplo, mediante incorporación de N-metildietanolamina, N-metildipropanolamina o N,N-dimetiletanolamina. Se pueden generar grupos éter, por ejemplo, mediante condensación de polieteroles difuncionales o de funcionalidad más elevada. Mediante reacción con alcanodiolos de cadena larga se pueden introducir restos alquilo de cadena larga, la reacción con diisocianatos de alquilo o arilo genera policarbonatos que presentan grupos alquilo, arilo y uretano, o grupos urea.

15 Mediante adición de ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, por ejemplo tereftalato de dimetilo o tricarboxilatos, se pueden generar grupos éster.

Se puede obtener una funcionalización suplementaria haciéndose reaccionar el policarbonato obtenido, altamente funcional, altamente ramificado o hiper-ramificado en un paso de procedimiento adicional (paso c)) con un reactivo de funcionalización apropiado, que puede reaccionar con los grupos OH y/o carbonato o carbamoilo del policarbonato.

20 Policarbonatos altamente funcionales, altamente ramificados o hiper-ramificados, que contienen grupos hidroxilo, se pueden modificar, por ejemplo, mediante adición de moléculas que contienen grupos ácidos o grupos isocianato. A modo de ejemplo, se pueden obtener policarbonatos que contienen grupos ácidos mediante reacción con compuestos que contienen grupos anhídrido.

25 Además, los policarbonatos altamente funcionales que contienen grupos hidroxilo se pueden transformar en policarbonato-polieterpolioles altamente funcionales mediante reacción con óxidos de alquileo, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno.

30 Una gran ventaja del procedimiento consiste en su economía. Tanto la reacción para dar un producto de condensación (K), o producto de policondensación (K), como también la reacción de (K) o (P) para dar policarbonatos con otros grupos o elementos funcionales, se puede efectuar en un dispositivo de reacción, lo que es ventajoso desde el punto de vista técnico y económico.

Como poliésteres altamente ramificados o hiper-ramificados, las masas de moldeo según la invención pueden contener al menos un poliéster hiper-ramificado de tipo  $A_xB_y$ , ascendiendo

x al menos a 1,1, preferentemente al menos a 1,3, en especial al menos a 2,

y al menos a 2,1, preferentemente al menos a 2,5, en especial al menos a 3.

35 Naturalmente, como unidades A, o bien B, se pueden emplear también mezclas.

Se entiende por un poliéster de tipo  $A_xB_y$  un condensado que está constituido por una molécula x-funcional A y una molécula y-funcional B. A modo de ejemplo cítese un poliéster de ácido adípico como molécula A ( $x = 2$ ) y glicerina como molécula B ( $y = 3$ ).

40 En el ámbito de esta invención se entiende por poliésteres altamente ramificados e hiper-ramificados macromoléculas no reticuladas con grupos hidroxilo y carboxilo, que son homogéneos tanto desde el punto de vista estructural, como también desde el punto de vista molecular. Estos pueden presentar una constitución análoga a dendrímeros por un lado, partiendo de una molécula central, pero con longitud de cadenas inhomogénea de las ramas. Por el otro lado, también pueden presentar estructura lineal, con grupos laterales funcionales, o bien presentar partes moleculares lineales y ramificadas como combinación de ambos extremos. Para la definición de dendrímeros y polímeros hiper-ramificados véase también P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, nº 14, 2499.

50 En relación con la presente invención, se entiende por "hiper-ramificado" que el grado de ramificación (Degree of Branching, DB), es decir, el número medio de enlaces dendríticos más el número medio de grupos terminales por molécula asciende a un 10 hasta un 99,9 %, preferentemente un 20 a un 99 %, de modo especialmente preferente un 20 a un 95 %.

En relación con la presente invención, se entiende por "dendrímero" que el grado de ramificación asciende a un 99,9 hasta un 100 %. Para la definición de "Degree of Branching" véase H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30, y anteriormente la fórmula especificada para policarbonatos altamente ramificados o hiper-ramificados.

5 El poliéster altamente ramificado o hiper-ramificado presenta preferentemente un  $M_n$  de 300 a 30 000, en especial de 400 a 25000, y de modo muy especialmente preferente de 500 a 20000 g/mol, determinado por medio de GPC, patrón PMMA, agente eluyente dimetilacetamida.

10 El poliéster altamente ramificado o hiper-ramificado presenta preferentemente un índice de OH de 0 a 600, preferentemente 1 a 500, en especial de 20 a 500 mg de KOH/g de poliéster según DIN 53240, así como preferentemente un índice de COOH de 0 a 600, preferentemente de 1 a 500, y en especial de 2 a 500 mg de KOH/g de poliéster.

La  $T_g$  asciende preferentemente de  $-50^\circ\text{C}$  a  $140^\circ\text{C}$ , y en especial de  $-50$  a  $100^\circ\text{C}$  (por medio de DSC, según DIN 53765).

15 En especial son preferentes aquellos poliésteres altamente ramificados o hiper-ramificados en los que al menos un índice de OH, o bien índice de COOH, es mayor que 0, preferentemente mayor que 0,1, y en especial mayor que 0,5.

En especial mediante el procedimiento descrito a continuación, el poliéster altamente ramificado o hiper-ramificado según la invención es accesible, entre otros modos,

(a) haciéndose reaccionar uno o varios ácidos dicarboxílicos o uno o varios derivados de los mismos con uno o varios alcoholes, al 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 disolvente, y opcionalmente en presencia de un catalizador inorgánico, organometálico u orgánico de bajo peso molecular, o de un enzima. La reacción en el disolvente es el método de obtención preferente.

25 Poliésteres altamente funcionales hiper-ramificados en el sentido de la presente invención son inhomogéneos desde el punto de vista molecular y estructural. Se diferencian de dendrímeros por su inhomogeneidad molecular, y por lo tanto se pueden obtener con gasto considerablemente más reducido.

30 A los ácidos dicarboxílicos susceptibles de reacción según la variante (a) pertenecen, a modo de ejemplo, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, 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, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,2-dicarboxílico, así como ácido cis- y trans-ciclopentano-1,3-dicarboxílico,

35 pudiendo estar substituidos los ácidos dicarboxílicos citados anteriormente con uno o varios restos seleccionados a partir de grupos alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, a modo de ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo o n-decilo,

grupos cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono, a modo de ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoñilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; son preferentes ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo;

40 grupos alquilenos, como metileno o etilideno, o

grupos arilo con 6 a 14 átomos de carbono, como por ejemplo fenilo, 1-nañilo, 2-nañilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferentemente fenilo, 1-nañilo y 2-nañilo, de modo especialmente preferente fenilo.

45 Como representantes ejemplares para ácidos dicarboxílicos substituidos cítense: ácido 2-metilmalónico, ácido 2-etilmalónico, ácido 2-fenilmalónico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido 2-fenilsuccínico, ácido itacónico, ácido isoftálico o ácido tereftálico.

Además se pueden emplear mezclas de dos o más de los representantes citados anteriormente.

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

Se entiende por derivados preferentemente

- los respectivos anhídridos en forma de monómero, o también polímero,

5 - mono- o dialquilésteres, preferentemente 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, terc-butanol, n-pentanol, n-hexanol,

- además de mono- y divinilésteres, así como

- ésteres mixtos, preferentemente metiletiléster.

10 En el ámbito de la obtención preferente también es posible emplear una mezcla de un ácido dicarboxílico y uno o varios de sus derivados. Del mismo modo es posible emplear una mezcla de varios derivados diferentes de uno o varios ácidos dicarboxílicos.

De modo especialmente preferente se emplea ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, o sus mono- o dimetilésteres. De modo muy especialmente preferente se emplea ácido adípico.

15 Como alcoholes al menos trifuncionales se pueden hacer reaccionar, a modo de 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, pentaeritrita o dipentaeritrita; alcoholes sacáricos, como por ejemplo mesoeritrita, treitol, sorbita, manita o mezclas de los alcoholes al menos trifuncionales anteriores. Preferentemente se emplea glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano y pentaeritrita.

20 Ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos susceptibles de reacción según la variante (b) son, a modo de ejemplo, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, así como ácido melítico.

Ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos se pueden emplear en la reacción según la invención como tales, o bien en forma de derivados.

25 Se entiende por derivados

- los respectivos anhídridos en forma de monómero, o también de polímero,

- mono-, di- o trialkilésteres, preferentemente 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, terc-butanol, n-pentanol, n-hexanol, además de di- o trivinilésteres,

30 - así como metiletiléster mixto.

En el ámbito de la presente invención también es posible emplear una mezcla constituida por un ácido tri- o policarboxílico y uno o varios de sus derivados. Del mismo modo, en el ámbito de la presente invención es posible emplear una mezcla de uno o varios derivados diferentes de uno o varios ácidos tri- o policarboxílicos para obtener poliésteres altamente ramificados o hiper-ramificados.

35 Como dioles para la variante (b) de la presente invención se emplea, a modo de 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-  
40 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 anteriores compuestos, siendo n un número entero y  $n \geq 4$ . En este caso, uno o también ambos grupos hidroxilo en los dioles citados anteriormente pueden estar  
45 substituidos por grupos SH. Son preferentes etilenglicol, propano-1,2-diol, así como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol.

La proporción molar de moléculas A respecto a moléculas B en el poliéster  $A_xB_y$  en las variantes (a) y (b) asciende a 4 : 1 hasta 1 : 4, en especial 2 : 1 a 1 : 2.

5 Los alcoholes al menos trifuncionales transformados según la variante (a) del procedimiento pueden presentar grupos hidroxilo de la misma reactividad en cada caso. En este caso, también son preferentes alcoholes al menos trifuncionales, cuyos grupos OH presentan la misma reactividad en primer lugar, pero en los cuales, mediante reacción con al menos un grupo ácido, se puede inducir un descenso de reactividad, debido a influencias estéricas o electrónicas, en los grupos OH restantes. Este es el caso, a modo de ejemplo, en el empleo de trimetilolpropano o pentaeritrita.

10 No obstante, los alcoholes al menos trifuncionales transformados según la variante (a) pueden presentar también grupos hidroxilo con al menos dos reactividades químicas diferentes.

En este caso, la diferente reactividad de los grupos funcionales se puede basar en causas químicas (por ejemplo grupo OH primario/secundario/terciario), o en causas estéricas.

A modo de ejemplo, en el caso del triol se puede tratar de un triol que presenta grupos hidroxilo primarios y secundarios, un ejemplo preferente es glicerina.

15 En el caso de puesta en práctica de la reacción según la invención según la variante (a) se trabaja preferentemente en ausencia de dioles y alcoholes monofuncionales.

En el caso de puesta en práctica de la reacción según la invención según la variante (b) se trabaja preferentemente en ausencia de ácidos mono- o dicarboxílicos.

20 El procedimiento según la invención se lleva a cabo en presencia de un disolvente. A modo de ejemplo son apropiados hidrocarburos, como parafinas o compuestos aromáticos. Parafinas especialmente apropiadas son n-heptano y ciclohexano. Compuestos aromáticos especialmente apropiados son tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno como mezcla de isómeros, etilbenceno, clorobenceno y orto- y meta-diclorobenceno. Además, como disolventes en ausencia de catalizadores ácidos son muy especialmente preferentes: éteres, como por ejemplo dioxano o tetrahidrofurano, y cetonas, como por ejemplo metiletilcetona y metilisobutilcetona.

25 Según la invención, la cantidad de disolvente añadido asciende al menos a un 0,1 % en peso, referido a la masa de materiales de partida a empleados a transformar, preferentemente al menos un 1 % en peso, y de modo especialmente preferente al menos un 10 % en peso. También se pueden emplear excesos de disolvente, referidos a la masa de materiales de partida empleados a transformar, a modo de ejemplo 1,01 a 10 veces la cantidad. Cantidades de disolvente de más de 100 veces, referido a la masa de materiales de partida empleados a transformar, no son ventajosos, ya que la velocidad de reacción desciende claramente en concentraciones de reactivos claramente más reducidas, lo que conduce a tiempos de reacción largos y poco económicos.

35 Para la puesta en práctica del procedimiento preferente según la invención se puede trabajar en presencia de un agente extractor de agua como aditivo, que se añade al comienzo de la reacción. A modo de ejemplo son apropiados tamices moleculares, en especial tamiz molecular 4A,  $MgSO_4$  y  $Na_2SO_4$ . También durante la reacción se puede añadir agente extractor de agua adicional, o se puede substituir agente extractor de agua por agente extractor de agua fresco. También se puede separar por destilación agua formada durante la reacción, o bien alcohol, y emplear, a modo de ejemplo, un separador de agua.

40 El procedimiento se puede llevar a cabo en ausencia de catalizadores ácidos. Preferentemente se trabaja en presencia de un catalizador ácido inorgánico, organometálico u orgánico, o mezclas de varios catalizadores ácidos inorgánicos, organometálicos u orgánicos.

45 Como catalizadores ácidos inorgánicos en el sentido de la presente invención se deben citar, a modo de ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, sulfato de aluminio hidrato, alumbre, ácido silícico ácido (pH = 6, en especial = 5), y óxido de aluminio ácido. Además son empleables, a modo de ejemplo, compuestos de aluminio de la fórmula general  $Al(OR)_3$  y titanatos de la fórmula general  $Ti(OR)_4$  como catalizadores ácidos inorgánicos, pudiendo ser los restos R iguales o diferentes en cada caso, y ser seleccionados, independientemente entre sí, a partir de restos alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, a modo de ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo o n-decilo, restos cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono, a modo de ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, 50 ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoñilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; son preferentes ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

Preferentemente, los restos R en  $Al(OR)_3$ , o bien  $Ti(OR)_4$ , son respectivamente iguales y seleccionados a partir de isopropilo o 2-etilhexilo.

5 Catalizadores ácidos organometálicos preferentes se seleccionan, a modo de ejemplo, a partir de óxidos de dialquilestaño  $R_2SnO$ , definiéndose R como anteriormente. Un representante especialmente preferente para catalizadores ácidos organometálicos es óxido de di-n-butilestaño, que es obtenible como el denominado oxo-estaño, o dilaurato de di-n-butilestaño.

10 Catalizadores ácidos orgánicos preferentes son compuestos ácidos orgánicos, a modo de ejemplo con grupos fosfato, grupos ácido sulfónico, grupos sulfato o grupos ácido fosfónico. Son especialmente preferentes ácidos sulfónicos, como por ejemplo ácido para-toluenosulfónico. También se puede emplear cambiadores de iones ácidos como catalizadores ácidos orgánicos, a modo de ejemplo resinas de poliestireno que contienen grupos ácido sulfónico, que están reticuladas con aproximadamente un 2 % en moles de divinilbenceno.

También se puede emplear combinaciones de dos o más de los catalizadores citados anteriormente. También es posible emplear aquellos catalizadores organometálicos, o también orgánicos, que se presentan en forma de moléculas discretas, en forma inmovilizada.

15 Si se desea emplear catalizadores ácidos inorgánicos, organometálicos u orgánicos, según la invención se emplea un 0,1 a un 10 % en peso, preferentemente un 0,2 a un 2 % en peso de catalizador.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo bajo atmósfera de gas inerte, es decir, a modo de ejemplo bajo dióxido de carbono, nitrógeno o gas noble, entre los cuales se debe citar en especial argón.

20 El procedimiento según la invención se lleva a cabo a temperaturas de 60 a 200°C. Preferentemente se trabaja a temperaturas de 130 a 180, en especial hasta 150°C o por debajo de la misma. Son especialmente preferentes temperaturas máximas hasta 145°C, de modo muy especialmente preferente hasta 135°C.

25 Las condiciones de presión del procedimiento según la invención no son críticas en sí. Se puede trabajar a presión claramente reducida, a modo de ejemplo a 10 hasta 500 mbar. El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo a presiones por encima de 500 mbar. Preferentemente, por motivos de simplicidad es preferente la reacción a presión atmosférica; no obstante, también es posible una puesta en práctica a presión ligeramente elevada, a modo de ejemplo 1200 mbar. También se puede trabajar bajo presión claramente elevada, a modo de ejemplo a presiones hasta 10 bar. Es preferente la reacción a presión atmosférica.

El tiempo de reacción del procedimiento según la invención asciende habitualmente a 10 minutos hasta 25 horas, preferentemente 30 minutos a 10 horas, y de modo especialmente preferente 1 a 8 horas.

30 Una vez concluida la reacción se pueden aislar fácilmente los poliésteres altamente funcionales hiper-ramificados, a modo de ejemplo mediante filtración del catalizador y concentración por evaporación, llevándose a cabo la concentración por evaporación habitualmente a presión reducida. Otros métodos de elaboración convenientemente apropiados son precipitación tras adición de agua, y subsiguiente lavado y secado.

35 Además, el poliéster altamente ramificado o hiper-ramificado se puede obtener en presencia de enzimas o productos de descomposición de enzimas (según la DE-A 101 63163). Los ácidos dicarboxílicos transformados según la invención no pertenecen a los catalizadores ácidos en el sentido de la presente invención.

40 Es preferente el empleo de lipasas o esterases. Lipasas y esterases convenientemente apropiadas son *Candida cylindracea*, *Candida lipolytica*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geotrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor miehei*, *pig pancreas*, *pseudomonas spp.*, *pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertü*, o esterases de *Bacillus spp.* y *Bacillus thermoglucosidasius*. Es especialmente preferente *Candida antarctica* Lipasa B. Los enzimas indicados son adquiribles comercialmente, a modo de ejemplo en Novozymes Biotech Inc., Dinamarca.

45 El enzima se emplea preferentemente en forma inmovilizada, a modo de ejemplo sobre gel de sílice o Lewatit®. Los procedimientos para la inmovilización de enzimas son conocidos en sí, a modo de ejemplo por Kurt Faber, "Biotransformations in organic chemistry", 3ª edición 1997, editorial Springer, capítulo 3.2 "inmovilización", páginas 345-356. Los enzimas inmovilizados son adquiribles en el comercio, a modo de ejemplo en Novozymes Biotech Inc., Dinamarca.

50 La cantidad de enzima inmovilizado empleado asciende a un 0,1 hasta un 20 % en peso, en especial un 10 a un 15 % en peso, referido a la masa de materiales de partida a transformar empleados en total.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo a temperaturas por encima de 60°C. Preferentemente se trabaja a temperaturas de 100°C o por debajo de la misma. Son preferentes temperaturas hasta 80°C, de modo muy especialmente preferente de 62 a 75°C, y de modo aún más preferente de 65 a 75°C.

- 5 El procedimiento según la invención se lleva a cabo en presencia de un disolvente. A modo de ejemplo son apropiados hidrocarburos, como parafinas o compuestos aromáticos. Parafinas especialmente apropiadas son n-heptano y ciclohexano. Compuestos aromáticos especialmente apropiados son tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno como mezcla de isómeros, etilbenceno, clorobenceno y orto- y meta-diclorobenceno. Además son muy especialmente apropiados: éteres, como por ejemplo dioxano o tetrahidrofurano, y cetonas, como por ejemplo metiletilcetona y metilisobutilcetona.
- 10 La cantidad de disolvente añadido asciende al menos a 5 partes en peso, referido a la masa de materiales de partida empleados a transformar, preferentemente al menos 50 partes en peso, y de modo especialmente preferente al menos 100 partes en peso. No son deseables cantidades de más de 10 000 partes en peso de disolvente, ya que a concentraciones claramente más reducidas la velocidad de reacción desciende claramente, lo que conduce a tiempos de reacción largos y poco económicos.
- 15 El procedimiento según la invención se lleva a cabo a presiones por encima de 500 mbar. Es preferente la reacción a presión atmosférica o a presión ligeramente elevada, a modo de ejemplo a 1200 bar. También se puede trabajar bajo presión claramente elevada, a modo de ejemplo a presiones hasta 10 bar. Es preferente la reacción a presión atmosférica.
- 20 El tiempo de reacción del procedimiento según la invención asciende habitualmente a 4 horas hasta 6 días, preferentemente 5 horas a 5 días, y de modo especialmente preferente 8 horas a 4 días.
- Una vez concluida la reacción, los poliésteres altamente funcionales hiper-ramificados se pueden aislar, a modo de ejemplo, mediante separación por filtración del enzima y concentración por evaporación, llevándose a cabo la concentración por evaporación habitualmente a presión reducida. Otros métodos de elaboración convenientemente apropiados son precipitación tras adición de agua, y subsiguiente lavado y secado.
- 25 Los poliésteres altamente funcionales, hiper-ramificados, obtenibles conforme al procedimiento según la invención, se distinguen por fracciones especialmente reducidas de coloraciones y resinificaciones. Para la definición de polímeros hiper-ramificados véase también: P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718, y A. Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, nº 1, 1-8. No obstante, en relación con la presente invención se entiende por "altamente funcional hiper-ramificado" que el grado de ramificación (Degree of branching), es decir, el número medio de enlaces dendríticos más el número medio de grupos terminales por molécula, asciende a un 10 - 99,9 %, preferentemente un 20 - 99 %, de modo especialmente preferente un 30 - 90 % (véase a tal efecto H. Frey et al. Acta Polym. 1997, 48, 30).
- 30 Los poliésteres según la invención tienen un peso molecular  $M_w$  de 500 a 50 000 g/mol, preferentemente 1000 a 20 000, de modo especialmente preferente 1000 a 19 000. La polidispersividad asciende a 1,2 hasta 50, preferentemente 1,4 a 40, de modo especialmente preferente 1,5 a 30, y de modo muy especialmente preferente 1,5 a 10. Habitualmente son convenientemente solubles, es decir, se puede obtener disoluciones claras con hasta un 50 % en peso, en algunos casos incluso hasta un 80 % en peso, de poliésteres según la invención en tetrahidrofurano (THF), acetato de n-butilo, etanol, y otros muchos disolventes, sin que sean detectables partículas de gel a simple vista.
- 35 Los poliésteres altamente funcionales hiper-ramificados según la invención están terminados con carboxi, terminados con carboxi y grupos hidroxilo, y preferentemente terminados con grupos hidroxilo.
- Las proporciones de policarbonato altamente ramificado o hiper-ramificado respecto a poliéster altamente ramificado o hiper-ramificado ascienden preferentemente de 1 : 20 a 20 : 1, en especial de 1 : 15 a 15 : 1, y muy especialmente de 1 : 5 a 5 : 1, si éstos se emplean en mezcla.
- 40 Oxidos metálicos u óxidos semimetálicos apropiados, que se pueden emplear como nanopartículas, son, por ejemplo, óxido de cinc, óxido de titanio u óxidos de silicio. Oxidos de silicio apropiados son, por ejemplo, silicatos estratificados y dióxido de silicio hidrófobo, a modo de ejemplo Aerosil® R. Además es preferente óxido de cinc modificado superficialmente con sílice (SiO<sub>2</sub>).
- 45 El tamaño de nanopartículas contenidas en el material polímero termoplástico se sitúa preferentemente en el intervalo de 20 a 500 nm, de modo especialmente preferente en el intervalo de 50 a 300 nm, para nanopartículas esencialmente esféricas. En el caso de empleo de silicatos estratificados, el grosor de silicatos estratificados se sitúa preferentemente en el intervalo de 1 a 10 nm y la relación de aspecto se sitúa en el intervalo de 100 a 1000.
- 50



En una forma de ejecución, las nanopartículas contienen otros aditivos. Las nanopartículas pueden contener como aditivos, por ejemplo, estabilizadores UV. Como estabilizadores UV son apropiados, por ejemplo, hollín, fenoles, fosfitos, HALS, nanoóxidos, a modo de ejemplo Tinuvin1577® de Ciba o Lumogen 4281® de BASF SE.

5 Si las nanopartículas son poliésteres y/o policarbonatos altamente ramificados o hiper-ramificados, éstos se pueden copular con otras sustancias, a modo de ejemplo HALS o fenoles. Mediante el copulado con otras sustancias se puede influir sobre las propiedades de nanopartículas, o bien de material polímero termoplástico. En este caso, los policarbonatos altamente ramificados o hiper-ramificados, o bien poliésteres altamente ramificados o hiper-ramificados, sirven en general para la mejora de fluidez del polímero termoplástico. Los aditivos, con los que se copulan los policarbonatos altamente ramificados o hiper-ramificados, o bien poliésteres altamente ramificados o hiper-ramificados, son preferentemente estabilizadores UV y/o agentes engrasantes, conduciendo los agentes engrasantes, por ejemplo, a una reducción del valor de fricción del monofilamento.

En especial si las nanopartículas son policarbonatos altamente ramificados o hiper-ramificados, o bien poliésteres altamente ramificados o hiper-ramificados, es además preferente que esté contenido al menos un óxido metálico, preferentemente óxido de cinc. En este caso, el óxido metálico se añade como aditivo a las nanopartículas.

15 Si se emplea un óxido metálico como nanopartículas, éste puede estar revestido adicionalmente. El revestimiento aplicado sobre las nanopartículas está constituido preferentemente por un material más duro que las nanopartículas. Como material para el revestimiento es apropiado, por ejemplo, óxido de silicio. Son muy especialmente preferentes nanopartículas constituidas por ZnO con un revestimiento de SiO<sub>2</sub>.

20 La aplicación del revestimiento sobre las nanopartículas se puede efectuar mediante cualquier procedimiento apropiado conocido por el especialista. De este modo, por ejemplo para la aplicación sobre las nanopartículas son apropiados procedimientos en los que el material de revestimiento se evapora. Tales procedimientos son, por ejemplo, procedimiento CVD (Chemical Vapor Deposition), procedimiento PVD (Physical Vapor Deposition). No obstante, el revestimiento se aplica preferentemente mediante procedimiento sol-gel. En el caso de revestimiento de nanopartículas de ZnO con SiO<sub>2</sub>, se emplea habitualmente un procedimiento en húmedo. En este caso es posible, por ejemplo, aplicar el denominado "procedimiento Stöber". El revestimiento se efectúa en disolvente no acuoso mediante hidrólisis de tetra-ortosilicatos. Alternativamente, también se puede efectuar un revestimiento en disolución acuosa, en el que se emplea un precursor de silicato sódico. Qué procedimiento se emplea depende del grosor de capa deseado. En el caso de capas más gruesas es preferente el procedimiento en un disolvente acuoso, en el caso de capas más finas es preferente el procedimiento Stöber.

30 Para la puesta en práctica del procedimiento Stöber se calienta, a modo de ejemplo, en una suspensión de ZnO en agua u otro disolvente a 60°C. A continuación se añade gota a gota un tetra-ortosilicato aproximadamente durante 20 min, y se mezcla con la disolución de ZnO aproximadamente durante 1 h a 60°C. En un siguiente paso se añade lentamente una disolución de agua y amoniaco durante un intervalo de tiempo de 10 min, y se efectúa una reacción durante un intervalo de tiempo de 3 h a 60°C. Para garantizar una reacción completa se lleva a cabo finalmente una gelificación a 80°C durante un intervalo de tiempo de 3 h. No obstante, además del procedimiento descrito en este caso, también se puede emplear cualquier otro procedimiento apropiado para el revestimiento de nanopartículas.

Si sobre las nanopartículas se aplica un revestimiento, es ventajoso que el revestimiento contenga los demás aditivos, a modo de ejemplo los estabilizadores UV.

40 Los aditivos contenidos en las nanopartículas, en especial los estabilizadores UV, pueden migrar en la superficie del monofilamento tras la obtención del monofilamento. Esto conduce, por ejemplo, a una mejora de la estabilidad UV del monofilamento total. De este modo se puede prolongar el período de aplicación del producto que contiene el monofilamento. De este modo se mejora, por ejemplo, la estabilidad de un césped artificial obtenido a partir de los monofilamentos.

45 Además de los poliésteres, o bien policarbonatos altamente ramificados o hiper-ramificados, y los óxidos metálicos, también se pueden emplear nanopartículas constituidas por silicatos estratificados o dióxido de silicio amorfo. Partículas de dióxido de silicio apropiadas se obtienen preferentemente mediante procedimiento sol-gel, y presentan un tamaño de partícula de menos de 10 nm, en especial en el intervalo de 5 a 7 nm. Por el especialista son conocidos procedimientos sol-gel apropiados para la obtención de nanopartículas a partir de dióxido de silicio amorfo.

50 Las nanopartículas de dióxido de silicio amorfo apropiadas presentan en general grupos OH libres en su superficie. El valor de pH de las nanopartículas de dióxido de silicio es preferentemente menor que 10.

Las nanopartículas de dióxido de silicio amorfo apropiadas presentan en general una superficie SET en el intervalo de 150 a 400 m<sup>2</sup>/g, en especial en el intervalo de 200 a 300 m<sup>2</sup>/g, a modo de ejemplo de 200 a 250 m<sup>2</sup>/g. En este

caso, la densidad de dióxido de silicio amorfo se sitúa preferentemente en el intervalo de 1 a 1,5 g/cm<sup>3</sup>, en especial en el intervalo de 1,1 a 1,2 g/cm<sup>3</sup>, a modo de ejemplo en 1,11 a 1,16 g/cm<sup>3</sup>.

Si se emplean nanopartículas constituidas por dióxido de silicio amorfo, la fracción de nanopartículas de dióxido de silicio amorfo se sitúa en el intervalo de un 1 a un 10 % en peso, referido al peso de la masa de moldeo termoplástica.

Las nanopartículas constituidas por un óxido metálico, o bien óxido de silicio amorfo, sirven habitualmente como distanciador con una segunda superficie, y de este modo reducen el coeficiente de fricción. Además, las nanopartículas de ZnO, TiO<sub>2</sub> o ZrO ofrecen también una protección UV simultáneamente. Las nanopartículas constituidas por otros óxidos metálicos pueden presentar, por ejemplo como se ha mencionado anteriormente, un revestimiento para obtener de este modo, por ejemplo, una protección UV.

Las nanopartículas se añaden habitualmente a la masa de moldeo termoplástica en la obtención de un granulado previsto para la elaboración subsiguiente, de modo que las nanopartículas están contenidas en distribución uniforme en el granulado constituido por la masa de moldeo termoplástica. En este caso, las nanopartículas se pueden añadir ya en la síntesis de la masa de moldeo, o bien como aditivo en la obtención del granulado. Para poder ajustar la concentración de nanopartículas deseada para el producto, en la obtención del producto se pueden mezclar entonces granulados que contienen nanopartículas con aquellos que no contienen nanopartículas.

Los demás aditivos, que pueden estar contenidos en la masa de moldeo termoplástica, son, por ejemplo, cualquier aditivo y agente auxiliar de elaboración. Los demás aditivos son especialmente colorantes, estabilizadores o agentes deslizantes.

De este modo puede estar contenido como aditivos, por ejemplo, un 0 a un 5 % en peso, preferentemente un 0,05 a un 3 % en peso, y en especial un 0,1 a un 2 % en peso de al menos un éster o una amida de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados con 10 a 40, preferentemente 16 a 22 átomos de carbono, con alcoholes alifáticos saturados o aminas con 2 a 40, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono en el material polímero termoplástico.

Los ácidos carboxílicos pueden ser mono- o divalentes. Como ejemplos cítense ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margárico, diácido dodecanoico, ácido behénico, y de modo especialmente preferente ácido esteárico, ácido caprílico, así como ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 a 40 átomos de carbono).

Los alcoholes alifáticos pueden ser mono- a tetravalentes. Son ejemplos de alcoholes n-butanol, n-octanol, alcohol esteárico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritrita, siendo preferentes glicerina y pentaeritrita.

Las aminas alifáticas pueden ser mono- a trivalentes. Son ejemplos a tal efecto estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametildiamina, di(6-aminohexil)amina, siendo especialmente preferentes etilendiamina y hexametildiamina. Correspondientemente, ésteres o amidas preferentes son diestearato de glicerina, triestearato de glicerina, diestearato de etilendiamina, monopalmitato de glicerina, trilaurato de glicerina, monobehenato de glicerina y tetraestearato de pentaeritrita.

Se pueden emplear también mezclas de diferentes ésteres o amidas, o ésteres con amidas en combinación, siendo arbitraria la proporción de mezcla.

Otros aditivos habituales son, a modo de ejemplo, en cantidades hasta un 40 % en peso, preferentemente hasta un 30 % en peso de polímeros elásticos tipo caucho, que se denominan también modificador de tenacidad al impacto, elastómeros o cauchos.

Muy generalmente, en este caso se trata de copolímeros que están constituidos preferentemente por al menos dos de los siguientes monómeros: etileno, propileno, butadieno, isobuteno, isopreno, cloropreno, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo y acrilato, o bien metacrilato con 1 a 18 átomos de carbono en el componente alcohólico.

Tales polímeros se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo 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).

A continuación se presentan algunos tipos de tales elastómeros.

Tipos de tales elastómeros preferentes son los denominados cauchos de etileno-propileno (EPM), o bien etileno-propileno-dieno (EPDM).

En general, los cauchos EPM no tienen prácticamente dobles enlaces, mientras que los cauchos EPDM pueden presentar 1 a 20 dobles enlaces/100 átomos de carbono.

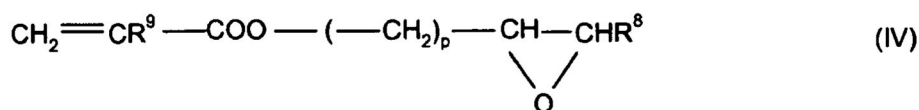
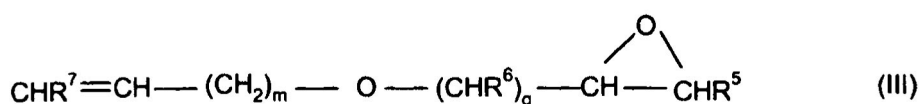
5 Como monómeros diénicos para cauchos EPDM citense, a modo de ejemplo, dienos conjugados, como isopreno y butadieno, dienos no conjugados con 5 a 25 átomos de carbono, como penta-1,4-dieno, hexa-1,4-dieno, hexa-1,5-dieno, 2,5-dimetilhexa-1,5-dieno y octa-1,4-dieno, dienos cíclicos, como ciclopentadieno, ciclohexadienos, ciclooctadienos y dicitopentadieno, así como alqueniilnorbornenos, como 5-etiliden-2-norborneno, 5-butiliden-2-norborneno, 2-metalil-5-norborneno, 2-isopopenil-5-norborneno y triciclodienos, como 3-metiltriciclo(5,2,1,0,2,6)-3,8-decadieno, o sus mezclas. Son preferentes hexa-1,5-dieno, 5-etilidennorborneno y dicitopentadieno. El contenido en dieno de los cauchos EPDM asciende preferentemente a un 0,5 hasta un 50, en especial un 1 a un 8 % en peso, referido al peso total de caucho.

10 Preferentemente, cauchos EPM, o bien EPDM, pueden estar injertados también con ácidos carboxílicos reactivos o sus derivados. En este caso citense, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico y sus derivados, por ejemplo (met)acrilato de glicidilo, así como anhídrido de ácido maleico.

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



20



representando R<sup>1</sup> a R<sup>9</sup> hidrógeno o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, y siendo m un número de 0 a 20, g un número entero de 0 a 10, y p un número entero de 0 a 5.

25 Los restos R<sup>1</sup> a R<sup>9</sup> significan preferentemente hidrógeno, representando m 0 o 1, y representando g 1. Los correspondientes compuestos son ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, alilglicidiléter y vinilglicidiléter.

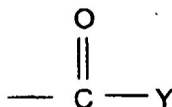
30 Compuestos de las fórmula I, II y IV preferentes son ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico que contienen grupos epoxi, como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, y los ésteres con alcoholes terciarios, como acrilato de t-butilo. Si bien estos últimos no presentan grupos carboxilo libres, se aproximan a los ácidos libres en su comportamiento, y por consiguiente se denominan monómeros con grupos carboxilo latentes.

Los copolímeros están constituidos ventajosamente por un 50 a un 98 % en peso de etileno, un 0,1 a un 20 % en peso de monómeros que contienen grupos epoxi y/o ácido metacrílico y/o monómeros que contienen grupos anhídrido de ácido, así como la cantidad restante de (met)acrilatos.



R<sup>13</sup> un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o arilo con 6 a 12 átomos de carbono, que pueden estar substituidos, en caso dado, con grupos que contienen O o N,

X un enlace químico, un grupo alquileo con 1 a 10 átomos de carbono o arileno con 6 a 12 átomos de carbono, o



5

Y O-Z o NH-Z, y

Z un grupo alquileo con 1 a 10 átomos de carbono o arileno con 6 a 12 átomos de carbono.

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

10 Como ejemplos adicionales cítense aún acrilamida, metacrilamida, y ésteres substituidos de ácido acrílico o ácido metacrílico, como metacrilato de (N-t-butilamino)-etilo, acrilato de (N,N-dimetil-amino)etilo, acrilato de (N,N-dimetilamino)-metilo y acrilato de (N,N-dietilamino)-etilo.

15 Además, las partículas de la fase de caucho pueden estar también reticuladas. Como monómeros de acción reticulante son apropiados, a modo de ejemplo, buta-1,3-dieno, divinilbenceno, ftalato de dialilo y acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, así como los compuestos descritos en la EP-A 50 265.

20 Además se pueden emplear también los denominados monómeros reticulantes por injerto (graft-linking monomers), es decir, monómeros con dos o más dobles enlaces polimerizables, que reaccionan con diferentes velocidades en la polimerización. Preferentemente se emplean aquellos compuestos en los que al menos un grupo reactivo polimeriza aproximadamente con la misma velocidad que los monómeros restantes, mientras que el otro grupo reactivo (o grupos reactivos) polimeriza (polimerizan), por ejemplo, de manera claramente más lenta. Las diferentes velocidades de polimerización traen consigo una determinada fracción de dobles enlaces insaturados en el caucho. Si a continuación se injerta una fase adicional sobre tal caucho, los dobles enlaces presentes en el caucho reaccionan al menos parcialmente con los monómeros de injerto, bajo formación de enlaces químicos, es decir, la fase injertada está unida al menos parcialmente a la base de injerto a través de enlaces químicos.

25 Son ejemplos de tales monómeros reticulantes por injerto monómeros que contienen grupos alilo, en especial ésteres alílicos de ácidos carboxílicos con insaturación etilénica, como acrilato de alilo, metacrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, itaconato de dialilo, o los correspondientes compuestos monoalílicos de éstos ácidos dicarboxílicos. Además, existe una pluralidad de monómeros reticulantes por injerto apropiados adicionales; para datos más detallados remítase en este caso, a modo de ejemplo, a la US-PS 4 148 846.

30 La fracción de estos monómeros reticulantes en el polímero para la modificación de la tenacidad al impacto asciende en general a hasta un 5 % en peso, preferentemente a no más de un 3 % en peso, referido a los polímeros para la modificación de la tenacidad al impacto.

35 A continuación indíquense algunos polímeros en emulsión preferentes. En este caso se deben citar en primer lugar polímeros de injerto con un núcleo y al menos una envoltura externa, que tienen la siguiente estructura:

## ES 2 437 343 T3

Tipo	Monómeros para el núcleo	Monómeros para la envoltura
I	Buta-1,3-dieno, isopreno, acrilato de n-butilo, acrilato de etilhexilo o sus mezclas	Estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo
II	Como I, pero bajo empleo concomitante de reticulantes	Como I
III	Como I o II	Acrilato de n-butilo, acrilato de etilo, acrilato de metilo, buta-1,3-dieno, isopreno, acrilato de etilhexilo
IV	Como I o II	Como I o III, pero bajo empleo concomitante de monómeros con grupos reactivos como se describe en este caso
V	Estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo o sus mezclas	Primera envoltura de monómeros como se describe en I y II para el núcleo  Segunda envoltura como se describe en I o IV para la envoltura

5 Estos polímeros de injerto, en especial polímeros ABS y/o ASA en cantidades hasta un 40 % en peso, se emplean preferentemente para la modificación de la tenacidad al impacto de PBT, en caso dado en mezcla con hasta un 40 % en peso de tereftalato de polietileno. Productos mixtos correspondientes son adquiribles bajo la marca registrada Ultradur®S (antes Ultrablend®S de BASF AG).

10 En lugar de polímeros de injerto con una estructura estratificada, también se pueden emplear elastómeros homogéneos, es decir, de una capa, constituidos por buta-1,3-dieno, isopreno y acrilato de n-butilo, o sus copolímeros. También estos productos se pueden obtener mediante empleo concomitante de monómeros reticulantes o monómeros con grupos reactivos.

Son ejemplos de polímeros en emulsión preferentes copolímeros de acrilato de n-butilo/ácido (met)acrílico, acrilato de n-butilo/acrilato de glicidilo o acrilato de n-butilo/metacrilato de glicidilo, polímeros de injerto con un núcleo interno constituido por acrilato de n-butilo o a base de butadieno, y una envoltura externa constituida por los copolímeros citados anteriormente, y copolímeros de etileno con monómeros que proporcionan grupos reactivos.

15 Los elastómeros descritos se pueden obtener también según otros procedimientos habituales, por ejemplo mediante polimerización en suspensión.

Son igualmente preferentes 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.

Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de los tipos de caucho indicados anteriormente.

20 Además se pueden emplear como aditivos agentes auxiliares de elaboración habituales para materiales polímeros termoplásticos, como estabilizadores, inhibidores de oxidación, agentes contra la descomposición térmica y descomposición debida a luz ultravioleta, agentes deslizantes y desmoldeantes, agentes de coloración, como colorantes y pigmentos, agentes auxiliares de germinación, plastificantes, etc.

25 Como ejemplos de inhibidores de oxidación y estabilizadores térmicos se citan fenoles con impedimento estérico y/o fosfitos, hidroquinonas, aminas aromáticas secundarias, como difenilaminas, diversos representantes substituidos de estos grupos y sus mezclas en concentración hasta un 1 % en peso, referido al peso de masas de moldeo termoplásticas.

Como estabilizadores UV, que se emplean en general en cantidades hasta un 2 % en peso, referido a la masa de moldeo, cítense diversas resorcinas substituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas.

30 Se pueden añadir pigmentos inorgánicos, como dióxido de titanio, azul ultramarino, óxido de hierro y hollín, además de pigmentos orgánicos, como ftalocianinas, quinacridonas, perilenos, así como colorantes, como nigrosina y antraquinonas como colorantes.

Como agentes de germinación se pueden emplear fenilfosfinato sódico, óxido de aluminio, dióxido de silicio, así como preferentemente talco.

5 Otros agentes deslizantes y desmoldeantes se emplean habitualmente en cantidades hasta un 1 % en peso. Son preferentes ácidos grasos de cadena larga (por ejemplo ácido esteárico o ácido behénico), sus sales (por ejemplo estearato de Ca o Zn) o ceras de montana (mezclas de ácidos carboxílicos de cadena lineal, saturados, con longitudes de cadena de 28 a 32 átomos de carbono), así como montanato de Ca o Na, así como ceras de polietileno, o bien polipropileno de bajo peso molecular.

Como ejemplos de plastificantes cítense ftalato de dioctilo, ftalato de dibencilo, ftalato de butilbencilo, aceites de hidrocarburo, N-(n-butil)bencenosulfonamida.

10 Las masas de moldeo según la invención pueden contener aún un 0 a un 2 % en peso de polímeros de etileno fluorados. En este caso se trata de polímeros de etileno con un contenido en flúor de un 55 a un 76 % en peso, preferentemente un 70 a un 76 % en peso.

15 Son ejemplos a tal efecto politetrafluoretileno (PTFE), copolímeros de tetrafluoretileno-hexafluorpropileno, o copolímeros de tetrafluoretileno con fracciones más reducidas (por regla general hasta un 50 % en peso) de monómeros copolimerizables con insaturación etilénica. Estos se describen, por ejemplo, por Schildknecht en "Vinyl and Related Polymers", editorial Wiley, 1952, páginas 484 a 494, y por Wall en "Fluoropolymers" (Wiley Interscience, 1972).

20 Estos polímeros de etileno fluorados se presentan en distribución homogénea en las masas de moldeo, y presentan preferentemente un tamaño de partícula  $d_{50}$  (valor de media numérica) en el intervalo de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$ , en especial de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ . Estos tamaños de partícula reducidos se pueden conseguir de modo especialmente preferente mediante empleo de dispersiones acuosas de polímeros de etileno fluorados y su incorporación en una fusión de poliéster.

25 Las masas de moldeo termoplásticas según la invención se pueden obtener según procedimientos conocidos en sí mezclándose y extrusionándose a continuación los componentes de partida en dispositivos de mezclado habituales, como extrusoras de hélices, molinos Brabender o molinos Banbury. Tras la extrusión se puede enfriar y desmenuzar el producto de extrusión. También se pueden mezclar previamente componentes aislados y añadir después los productos de partida por separado y/o igualmente mezclados. Las temperaturas de mezclado se sitúan generalmente en 230 a 290°C.

30 Los componentes aislados del material polímero termoplástico se pueden mezclar previamente en primer lugar, y después añadir a una extrusora. También es posible mezclar, a modo de ejemplo, sólo dos o una parte de los componentes, y añadir por separado los demás componentes. La adición de los componentes se efectúa habitualmente a través de un orificio de carga en la extrusora. Alternativamente también es posible alimentar los componentes aislados, a modo de ejemplo a través de varios orificios de carga.

35 En la extrusora se funde el poliéster y se mezcla con los demás componentes. Simultáneamente se efectúa una homogeneización de la masa de moldeo. Para fundir el poliéster se calienta la extrusora. En este caso, el calentamiento se efectúa en la camisa externa de la extrusora.

40 Como extrusora se puede emplear cualquier extrusora conocida por el especialista. Por ejemplo se pueden emplear extrusoras de uno o varios husillos. Son habituales extrusoras de uno o dos husillos. No obstante, a modo de ejemplo también son concebibles extrusoras con una disposición planetaria de husillos. En el caso de extrusoras de dos husillos es habitual que los husillos engranen. En este caso, los husillos pueden rotar en el mismo sentido o en sentido contrario.

45 Una extrusora que se emplea para la obtención de monofilamentos presenta habitualmente al menos tres zonas. Una zona de entrada en la que los componentes añadidos se mezclan y se comprimen, una zona de fusión y homogeneización y una zona de descarga. La zona de descarga está cerrada con una herramienta a través de la cual se comprime la masa de polímero fundida. La herramienta contiene varias toberas de hilatura, a través de las cuales se comprimen los monofilamentos. Los monofilamentos aislados generados de este modo se estiran a continuación de modo conocido por el especialista. A tal efecto, por ejemplo es posible conducir los monofilamentos a través de un dispositivo de extracción, presentando el dispositivo de extracción una velocidad de transporte más elevada que la velocidad de salida de la extrusora. Alternativamente, también es posible prever en primer lugar un dispositivo de descarga, que presenta una velocidad habitual, y prever a continuación medios más rápidos para el transporte del monofilamento, de modo que éste se estira debido a la velocidad creciente. A tal efecto, el monofilamento se puede hacer pasar, por ejemplo, entre dos cilindros que rotan en sentido contrario. En este caso, en el transcurso del estirado aumenta la velocidad periférica de los cilindros. En este caso, el estirado de los monofilamentos se efectúa habitualmente tras el enfriamiento de la barra de extrusión. El enfriamiento se efectúa

habitualmente en un baño de agua. No obstante, también son concebibles líquidos distintos de agua, a través de los cuales se enfría el monofilamento. También es posible un enfriamiento en aire.

5 Tras el estiramiento se temperan los monofilamentos obtenidos de este modo. Mediante el temperado se reducen tensiones en el monofilamento. De este modo se estabiliza el monofilamento. El temperado se efectúa a una temperatura en el intervalo de 40 a 120°C, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 60 a 100°C, y en especial a una temperatura en el intervalo de 70 a 90°C. Habitualmente se mantiene el monofilamento durante un tiempo en el intervalo de 0,01 a 5 min, preferentemente en el intervalo de 0,02 a 3 min, y en especial en el intervalo de 0,03 a 0,1 min.

10 Los monofilamentos obtenidos de este modo se emplean, por ejemplo, para obtener césped artificial. Para la obtención de césped artificial se trenzan monofilamentos aislados entre sí, y a continuación se cortan a la longitud deseada.

15 Los monofilamentos obtenidos se pueden emplear también para la obtención, a modo de ejemplo de revestimientos para pistas de esquí artificiales, como revestimientos de parques infantiles o como revestimiento para deslizamiento. A tal efecto, los monofilamentos se pueden trenzar entre sí como para el césped artificial, o alternativamente también se pueden obtener tejidos.

Además, los monofilamentos obtenidos según la invención se pueden emplear también para la obtención de pelucas. La obtención de pelucas se efectúa habitualmente mediante procedimiento de unión por nudos.

Los monofilamentos obtenidos según la invención son apropiados también para la obtención de pinceles o cepillos.

20 No obstante, los monofilamentos son apropiados en especial para la obtención de césped artificial, como revestimiento para pistas de esquí artificiales, como revestimiento para parques infantiles o para deslizamiento. La aptitud especial resulta en especial de la buena capacidad de nuevo enderezamiento, y del valor de fricción reducido del material polímero termoplástico, que se emplea para la obtención de los monofilamentos.



## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la obtención de al menos un monofilamento a partir de un material termoplástico, que contiene al menos un poliéster, así como nanopartículas, y en caso dado otros aditivos como componentes, añadiéndose los componentes a una extrusora parcial o completamente mezclados o por separado, extrusionándose el material polímero termoplástico en primer lugar para dar una barra, enfriándose y estirándose, y temperándose finalmente a una temperatura en el intervalo de 40 a 120°C durante 0,01 a 10 minutos, seleccionándose el material de las nanopartículas a partir de policarbonatos altamente ramificados o hiper-ramificados con un índice de OH de 1 a 600 mg de KOH/g de policarbonato (según DIN 53240, parte 2) y/o poliésteres altamente ramificados o hiper-ramificados de tipo  $A_xB_y$ , con x al menos 1,1 e y al menos 2,1, mezclados con óxidos metálicos y/u óxidos semimetálicos, pudiendo contener las nanopartículas otros aditivos, y pudiéndose aplicar un revestimiento sobre las nanopartículas.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliéster, al menos uno, es tereftalato de polietileno, tereftalato de polipropileno, tereftalato de polibutileno, o una mezcla de los mismos.
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el óxido metálico es óxido de cinc y/u óxido de titanio.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el óxido semimetálico es dióxido de silicio amorfo o silicato estratificado.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los demás aditivos contenidos en las nanopartículas son estabilizadores UV.
- 20 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el revestimiento contiene los demás aditivos.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el revestimiento contiene un óxido metálico.
- 25 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el óxido metálico contenido en el revestimiento es óxido de cinc.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el revestimiento contiene dióxido de silicio.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque los demás aditivos que están contenidos en el material polímero termoplástico son colorantes, estabilizadores o agentes deslizantes.
- 30 11.- Empleo de un monofilamento obtenido mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10 para la obtención de césped artificial, pelucas, así como cerdas para pinceles o cepillos.
- 35 12.- Monofilamento constituido por un material polímero termoplástico, que contiene al menos un poliéster, así como nanopartículas, y en caso dado otros aditivos como componentes, siendo seleccionado el material de las nanopartículas a partir de policarbonatos altamente ramificados o hiper-ramificados con un índice de OH de 1 a 600 mg de KOH/g de policarbonato (según DIN 53240, parte 2) y/o poliésteres altamente ramificados o hiper-ramificados de tipo  $A_xB_y$ , con x al menos 1,1 e y al menos 2,1, mezclados con óxidos metálicos y/u óxidos semimetálicos, pudiendo contener las nanopartículas otros aditivos.
- 13.- Monofilamento según la reivindicación 12, caracterizado porque el óxido metálico es óxido de cinc y/u óxido de titanio.
- 40 14.- Monofilamento según la reivindicación 12 o 13, caracterizado porque el óxido semimetálico es dióxido de silicio amorfo o silicato estratificado.