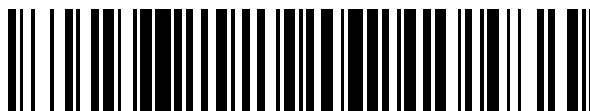


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 450 123**

51 Int. Cl.:

**C08L 71/00** (2006.01)  
**C08L 101/00** (2006.01)  
**C08L 81/06** (2006.01)  
**C08L 67/00** (2006.01)  
**C08L 81/02** (2006.01)  
**C08L 71/10** (2006.01)  
**C08L 69/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2011 E 11708507 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2014 EP 2550335**

54 Título: **Combinados mejorados de poliarilenéteres y poli(sulfuros de arileno)**

30 Prioridad:

**23.03.2010 EP 10157281**

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

**24.03.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WEBER, MARTIN;  
MALETZKO, CHRISTIAN;  
ZEIHER, SUSANNE;  
VÖLKEL, MARK;  
GÜNTHERBERG, NORBERT;  
BLUHM, RÜDIGER y  
BRUCHMANN, BERND**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 450 123 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Combinados mejorados de poliariléneteres y poli(sulfuros de arileno)

La presente invención se refiere a masas de moldeo termoplásticas que contienen los siguientes componentes:

- 5 (A1) al menos un poliariléneter con, como media, como máximo 0,5 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero,  
 (A2) opcionalmente al menos un poliariléneter con, como media, al menos 1,5 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero,  
 (B) al menos un poli(sulfuro de arileno),  
 10 (C) al menos un polímero hiperramificado seleccionado de policarbonatos hiperramificados y poliésteres hiperramificados,  
 (D) opcionalmente al menos un poliariléneter funcionalizado que comprende grupos carboxilo,  
 (E) opcionalmente al menos una carga en forma de fibras o partículas y  
 (F) opcionalmente otros aditivos y/o coadyuvantes de procesamiento.

15 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención, a su uso para la producción de piezas de moldeo, fibras, espumas o películas y a las piezas de moldeo, fibras, espumas y películas obtenibles de este modo.

20 Los poliariléneteres pertenecen al grupo de los termoplásticos de altas prestaciones y a causa de su elevada termoestabilidad de forma y resistencia a productos químicos se usan en aplicaciones de alta sollicitación. Los poliariléneteres son amorfos y, por tanto, con frecuencia presentan una resistencia insuficiente a medios agresivos. Además, los poliariléneteres también presentan una elevada viscosidad en masa fundida, lo que perjudica, en particular, el procesamiento hasta dar piezas de moldeo grandes mediante moldeo por inyección. La elevada viscosidad en masa fundida es particularmente desventajosa en la preparación de masas de moldeo con elevada carga de cargas o fibras.

25 Las mezclas de los poliariléneteres y poli(sulfuros de arileno) resistentes a altas temperaturas en sí son conocidas y presentan, frente a los componentes individuales, por ejemplo, propiedades mecánicas mejoradas y una mayor resistencia a productos químicos.

30 Por el documento EP-A 673 973 son conocidas mezclas de polímeros cargadas de fibras de vidrio que contienen poliariléneteres con al menos el 0,03 % en peso de grupos terminales OH, poliariléneteres con menos del 0,03 % en peso de grupos terminales OH y poli(sulfuro de fenileno). Las masas de moldeo termoplásticas del documento EP-A 673 973 no presentan propiedades mecánicas suficientes para todas las aplicaciones, en particular un suficiente alargamiento a la rotura, resistencia a la rotura y resistencia a impacto y un módulo de elasticidad suficiente. En particular es mejorable la fluidez.

35 Por el documento EP-A 855 428 son conocidos poliariléneteres que contienen caucho que contienen poliariléneteres funcionalizados que contienen grupos carboxilo. Las masas de moldeo termoplásticas del documento EP-A 855 428 no presentan propiedades mecánicas suficientes para todas las aplicaciones. En particular es mejorable la fluidez.

40 Son objeto del documento EP-A 903 376 masas de moldeo termoplásticas que contienen poliariléneteres, poli(sulfuro de arileno) y caucho que contienen asimismo poliariléneteres funcionalizados adicionalmente. Los poliariléneteres funcionalizados usados en el documento EP-A 903 376 con respecto a su idoneidad para masas de moldeo reforzadas con frecuencia son insuficientes. El uso de tales productos en masas de moldeo cargadas, en particular reforzadas con fibras, conduce con frecuencia a propiedades mecánicas insuficientes, en particular a una tenacidad y resistencia a la rotura insuficientes así como a una fluidez insuficiente.

Además, el estado de la técnica presenta una rigidez mejorable para muchas aplicaciones y un grado elevado de anisotropía con respecto a la rigidez (módulo de elasticidad).

45 Por consiguiente, el objetivo de la presente invención consistía en facilitar masas de moldeo termoplásticas a base de poliariléneteres que no presentasen las desventajas que se han mencionado anteriormente o que las presentasen en un menor alcance. En particular, las masas de moldeo termoplásticas debían presentar una fluidez mejorada. Al mismo tiempo, las masas de moldeo termoplásticas debían presentar buenas propiedades mecánicas, en particular una alta rigidez (módulo de elasticidad), una elevada resistencia a impacto, un gran alargamiento a la rotura y una elevada resistencia a la rotura. Además, se debía mejorar la anisotropía con respecto a la rigidez.

50 Los objetivos que se han mencionado anteriormente se alcanzan mediante las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención. Formas de realización preferentes pueden obtenerse de las reivindicaciones y de la siguiente descripción. Las combinaciones de formas de realización preferentes no se apartan del alcance de la presente invención.

Las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención contienen los siguientes componentes:

- (A1) al menos un poliarilenéter con, como media, como máximo 0,5 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero,  
 (A2) opcionalmente al menos un poliarilenéter con, como media, al menos 1,5 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero,  
 5 (B) al menos un poli(sulfuro de arileno),  
 (C) al menos un polímero hiperramificado seleccionado de policarbonatos hiperramificados y poliésteres hiperramificados,  
 (D) opcionalmente al menos un poliarilenéter funcionalizado que comprende grupos carboxilo,  
 (E) opcionalmente al menos una carga en forma de fibras o partículas y  
 10 (F) opcionalmente otros aditivos y/o coadyuvantes de procesamiento.

Preferentemente, las masas de moldeo termoplásticas de la presente invención contienen los siguientes componentes:

- (A1) al menos un poliarilenéter con, como media, como máximo 0,5 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero,  
 15 (A2) opcionalmente al menos un poliarilenéter con, como media, al menos 1,5 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero,  
 (B) al menos un poli(sulfuro de arileno),  
 (C) al menos un polímero hiperramificado seleccionado de policarbonatos hiperramificados y poliésteres hiperramificados,  
 20 (D) opcionalmente al menos un poliarilenéter funcionalizado que comprende grupos carboxilo,  
 (E) al menos una carga con forma de fibras o partículas y  
 (F) opcionalmente otros aditivos y/o coadyuvantes de procesamiento.

Las masas de moldeo termoplásticas de la presente invención contienen, preferentemente, del 90 al 99,9 % en peso del componente (A1) y del 0,1 al 10 % en peso del componente (C), dando la suma de los % en peso de los componentes (A) y (C) con respecto a la cantidad total de los componentes (A) y (C) el 100 % en peso.

Las masas de moldeo termoplásticas contienen de forma particularmente preferente

- del 20 al 89,9 % en peso, en particular del 20 al 79,5 % en peso del componente (A1),
- del 0 al 10 % en peso del componente (A2),
- del 5 al 65 % en peso, en particular del 5 al 45 % en peso del componente (B),
- 30 - del 0,1 al 5 % en peso, en particular del 0,5 al 3 % en peso del componente (C),
- del 0 al 15 % en peso, en particular del 0 al 10 % en peso del componente (D),
- del 5 al 70 % en peso, en particular del 15 al 70 % en peso del componente (E) y
- del 0 al 40 % en peso, en particular del 0 al 20 % en peso del componente (F), dando la suma de los % en peso de los componentes (A) a (F) con respecto a la cantidad total de los componentes (A) y (F) el 100 % en peso.

35 Las masas de moldeo termoplásticas de la presente invención contienen de forma muy particularmente preferente

- del 20 al 83,9 % en peso, en particular del 20 al 73,5 % en peso del componente (A1),
- del 1 al 10 % en peso del componente (A2),
- del 5 al 65 % en peso, en particular del 5 al 45 % en peso del componente (B),
- del 0,1 al 5 % en peso, en particular del 0,5 al 3 % en peso del componente (C),
- 40 - del 0 al 15 % en peso, en particular del 0 al 10 % en peso del componente (D),
- del 10 al 70 % en peso, en particular del 20 al 70 % en peso del componente (E) y
- del 0 al 40 % en peso, en particular del 0 al 20 % en peso del componente (F),

dando la suma de los % en peso de los componentes (A) a (F) con respecto a la cantidad total de los componentes (A) y (F) el 100 % en peso.

45 Los componentes individuales se explican con más detalle a continuación.

Componentes A1 y A2

De acuerdo con la invención, las masas de moldeo termoplásticas contienen al menos un poliarilenéter (A1) con, como media, como máximo 0,5 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero y, de acuerdo con una forma de realización preferente, además, al menos un poliarilenéter (A2) con, como media, al menos 1,5 grupos terminales  
 50 fenólicos por cadena de polímero. La expresión "como media" a este respecto se refiere a una media en número. Los componentes (A1) y (A2) se denominan conjuntamente componente (A).

Para el experto es evidente que los grupos terminales fenólicos son reactivos y pueden estar presentes en las masas de moldeo termoplásticas en una forma que ha reaccionado al menos parcialmente. Las masas de moldeo termoplásticas se preparan preferentemente mediante combinación de compuestos ("compounding"), es decir,  
 55 mediante mezcla de los componentes en un estado fluido. Correspondientemente, la formulación "masas de moldeo termoplásticas que contienen los siguientes componentes" se tiene que equiparar, preferentemente, con "masas de

moldeo termoplásticas obtenibles mediante combinación de compuestos de los siguientes componentes".

Por grupo terminal fenólico en el marco de la presente invención se entiende un grupo hidroxilo que está unido a un núcleo aromático y que puede estar presente, eventualmente, también en forma desprotonada. El experto sabe que un grupo terminal fenólico puede estar presente mediante escisión de un protón como consecuencia del efecto de una base también como denominado grupo terminal fenolato. La expresión grupos terminales fenólicos comprende, por tanto, expresamente grupos aromáticos tanto OH como fenolato.

La determinación de la proporción de los grupos terminales fenólicos se realiza, preferentemente, mediante valoración potenciométrica. Para esto se disuelve el polímero en dimetilformamida y se valora con una solución de hidróxido de tetrabutilamonio en tolueno/metanol. El registro del punto final se realiza de manera potenciométrica. La determinación de la proporción de grupos terminales halógeno se realiza, preferentemente, mediante espectrometría atómica.

A partir de la proporción en peso en peso de grupos terminales fenólicos con respecto al peso total del polímero ( $m^{OH}$ ) y el peso molecular medio en número ( $M_n^P$ ), el experto puede establecer según procedimientos conocidos el número medio de grupos terminales fenólicos por cadena de polímero ( $n^{OH}$ ) con la suposición de cadenas de polímero estrictamente lineales según la siguiente fórmula:  $n^{OH} = m^{OH} [\text{en \% en peso}] / 100 * M_n^P [\text{en g/mol}] * 1/17$ .

Como alternativa se puede calcular el número medio de grupos terminales fenólicos por cadena de polímero ( $n^{OH}$ ) con la condición de cadenas de polímero estrictamente lineales con conocimiento simultáneo de la parte en peso de grupos terminales Cl ( $m^{Cl}$ ) con la suposición de que están presentes exclusivamente grupos terminales OH y Cl del siguiente modo:  $n^{OH} = 2 / (1 + (17/35,45 * m^{Cl} / m^{OH}))$ . El experto sabe cómo se tienen que adaptar las formas de cálculo en el caso de grupos terminales diferentes de Cl.

Sin desear quedar limitado, existe la idea de que el componente (A2) como consecuencia de su elevado contenido de grupos terminales fenólicos reactivos sirve de agente de compatibilidad para los componentes (A) a (E). Además, existe la idea de que el componente (A1) con su elevado contenido de grupos terminales inertes mejora adicionalmente el perfil de propiedades de las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención, de tal manera que la presencia de poliariléneteres con grupos terminales fenólicos, por un lado, y de poliariléneteres con grupos terminales inertes, por otro lado, actúan concurrentemente de manera sinérgica con los componentes (C) y (D).

La preparación de poliariléneteres con control simultáneo de los grupos terminales es conocida por el experto y se describe con detalle más adelante. Los poliariléneteres conocidos presentan, habitualmente, grupos terminales halógeno, en particular -F o -Cl, u OH fenólicos o fenolato, pudiendo estar presentes los últimos como tales o en forma que ha reaccionado, en particular en forma de grupos terminales -OCH<sub>3</sub>.

Preferentemente, los poliariléneteres (A1) presentan como máximo el 0,01 % en peso, de forma particularmente preferente como máximo el 0,005 % en peso de grupos terminales fenólicos con respecto a la cantidad en peso del componente (A1). Preferentemente, los poliariléneteres (A2) presentan al menos el 0,15 % en peso, en particular al menos el 0,18 % en peso, de forma particularmente preferente al menos el 0,2 % en peso de grupos terminales fenólicos con respecto a la cantidad en peso del componente (A2), respectivamente calculada como cantidad en peso de OH.

El límite superior respectivo para el contenido de grupos terminales fenólicos en los componentes (A1) o (A2) resulta del número de los grupos terminales disponibles por molécula (dos en el caso de poliariléneteres lineales) y de la longitud de cadena media en número. Los cálculos correspondientes son conocidos por el experto.

Preferentemente, la cantidad media de los grupos terminales fenólicos del componente (A1) por cadena de polímero es de 0 a 0,2, en particular de 0 a 0,1, de forma particularmente preferente de 0 a 0,05, de forma muy particularmente preferente de 0 a 0,02, en particular de manera preferente como máximo 0,01.

Siempre que las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención contengan un poliariléneter (A2), la proporción en peso del componente A1 al componente A2 preferentemente es de 50 a 1 a 2 a 1, en particular de 25 a 1 a 5 a 1, de forma particularmente preferente de 20 a 1 a 10 a 1.

Preferentemente, la cantidad media de los grupos terminales fenólicos del componente (A2) por cadena de polímero es de 1,6 a 2, en particular de 1,7 a 2, de forma particularmente preferente de 1,8 a 2, de forma muy particularmente preferente de 1,9 a 2.

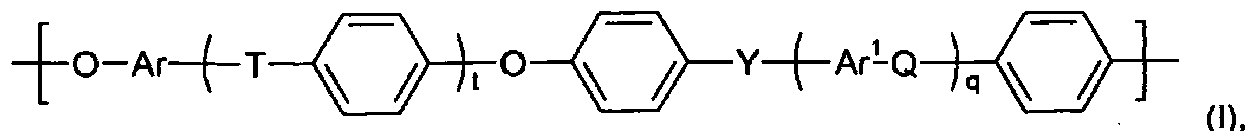
Los poliariléneteres (A1) y (A2) de acuerdo con la presente invención pueden –independientemente de los grupos terminales– ser iguales o estar constituidos por unidades estructurales diferentes y/o presentar un peso molecular diferente, siempre que entonces todavía sean completamente miscibles entre sí.

Siempre que las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención contengan un poliariléneter (A2), se prefiere que los constituyentes (A1) y (A2) presenten estructuralmente una sustancial coincidencia, en particular que estén constituidos por las mismas unidades estructurales y presenten un peso molecular similar, en particular que el

peso molecular medio en número de un componente sea como máximo el 30 % mayor que el del otro componente.

El experto conoce los poliariléneteres como clase de polímeros. En principio se consideran todos los poliariléneteres conocidos por el experto y/o que se puedan preparar según procedimientos conocidos como constituyente del componente (A1) y, eventualmente, (A2). Más adelante se explican procedimientos correspondientes.

- 5 Los poliariléneteres (A1) y eventualmente (A2) preferentes están constituidos, independientemente entre sí, por unidades estructurales de fórmula general I:



en la que los símbolos t, q, Q, T, Y, Ar y Ar<sup>1</sup> presentan los siguientes significados:

- 10 t, q: independientemente entre sí 0, 1, 2 o 3,  
 Q, T, Y: independientemente entre sí, respectivamente, un enlace químico o grupo seleccionado de -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, S=O, C=O, -N=N- y -CR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>-, representando R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> independientemente entre sí, respectivamente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> y representando al menos uno de Q, T e Y -SO<sub>2</sub>- y  
 Ar, Ar<sup>1</sup>: independientemente entre sí, un grupo arileno con 6 a 18 átomos de carbono.

- 15 En caso de que Q, T o Y en las condiciones que se han mencionado anteriormente sea un enlace químico, entonces por esto se ha de entender que el grupo adyacente a la izquierda y adyacente a la derecha están presentes enlazados directamente entre sí a través de un enlace químico.

Preferentemente, Q, T e Y en la fórmula I se seleccionan, no obstante, independientemente entre sí de -O- y -SO<sub>2</sub>-, con la condición de que al menos uno del grupo compuesto de Q, T e Y represente -SO<sub>2</sub>-.

- 20 Siempre que Q, T o Y sean -CR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>-, R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> independientemente entre sí representan, respectivamente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>.

- 25 Los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> preferentes comprenden grupos alquilo saturados lineales y ramificados con 1 a 12 átomos de carbono. En particular se han de mencionar los siguientes restos: resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tal como metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, 2- o 3-metil-pentilo y restos de cadena más larga, tales como heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, laurilo no ramificado y los análogos ramificados una o varias veces de los mismos.

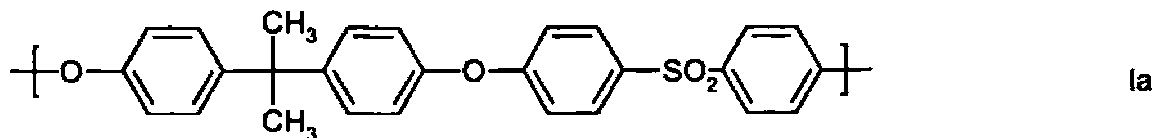
- 30 Como restos alquilo en los grupos alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> que se pueden emplear anteriormente mencionados se consideran los grupos alquilo que se han definido anteriormente con 1 a 12 átomos de carbono. Los restos cicloalquilo que se pueden usar preferentemente comprenden, en particular, restos cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> tales como, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclopropilmetilo, ciclopropiletilo, ciclopropilpropilo, ciclobutilmetilo, ciclobutiletilo, ciclopentiletilo, -propilo, -butilo, -pentilo, -hexilo, ciclohexilmetilo, -dimetilo y -trimetilo.

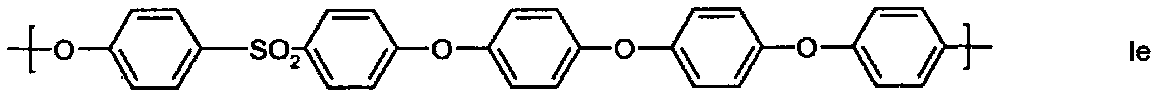
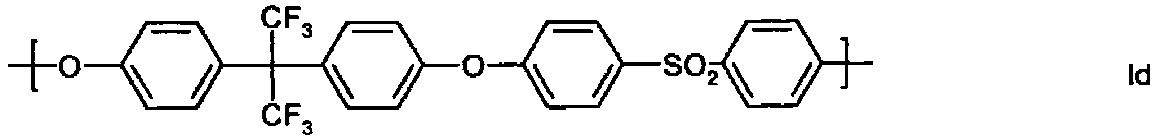
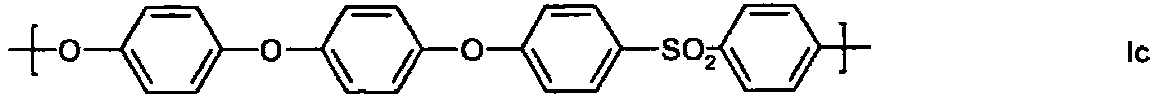
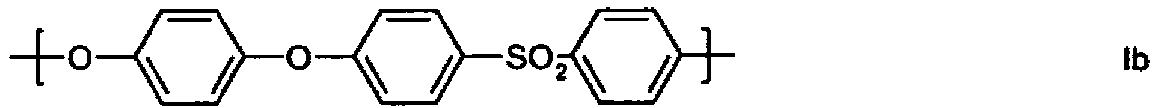
- 35 Ar y Ar<sup>1</sup> representan, independientemente entre sí, un grupo arileno C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>. Partiendo de los productos de partida que se describen más adelante, Ar se deriva, preferentemente, de una sustancia aromática rica en electrones, fácilmente atacable de manera electrófila, que se selecciona preferentemente del grupo compuesto por hidroquinona, resorcina, dihidroxinaftaleno, en particular 2,7-dihidroxinaftaleno y 4,4'-bisfenol. Preferentemente, Ar<sup>1</sup> es un grupo arileno C<sub>6</sub> o C<sub>12</sub> no sustituido.

Como grupos arileno C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> Ar y Ar<sup>1</sup> se consideran, en particular, grupos fenileno tales como 1,2-, 1,3- y 1,4-fenileno, grupos naftileno, tales como, por ejemplo, 1,6-, 1,7-, 2,6- y 2,7-naftileno, así como los grupos arileno derivados de antraceno, fenantreno y naftaceno.

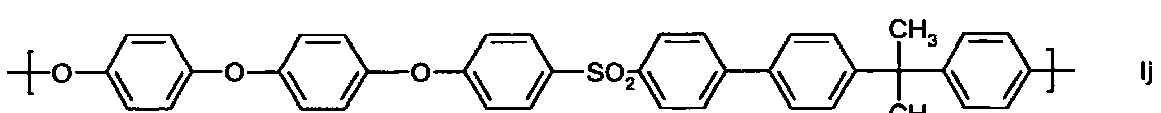
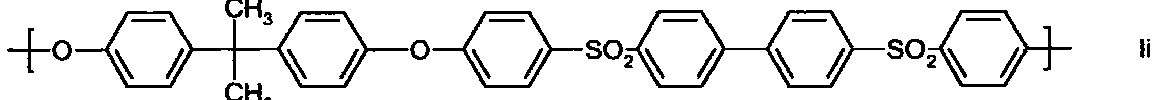
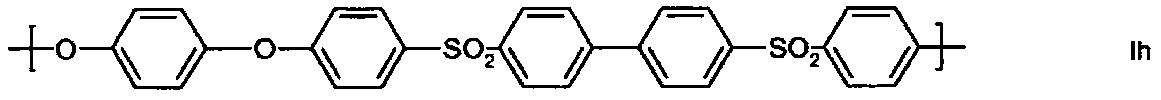
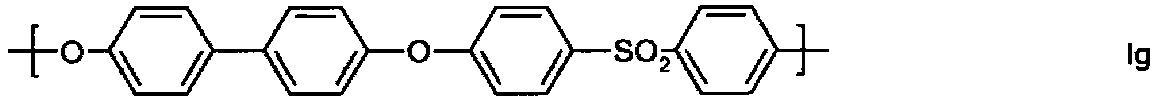
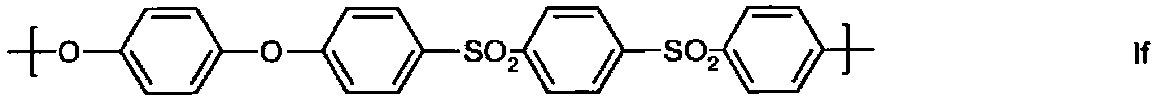
- 40 Preferentemente, Ar y Ar<sup>1</sup> en la forma de realización preferente de acuerdo con la fórmula I se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo compuesto por 1,4-fenileno, 1,3-fenileno, naftileno, en particular 2,7-dihidroxinaftileno y 4,4'-bisfenileno.

Son poliariléneteres (A1) y (A2) preferentes los que contienen al menos una de las siguientes unidades estructurales la a lo como unidades estructurales repetitivas:

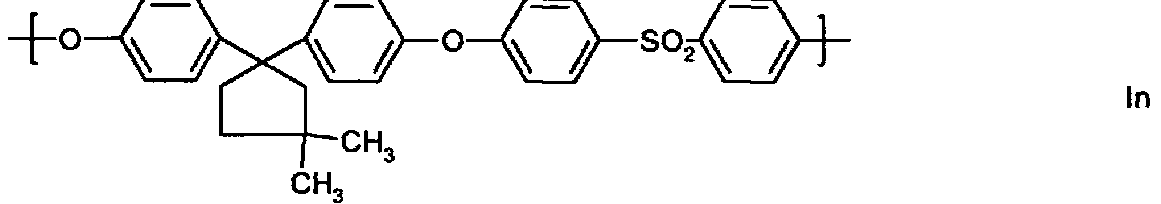
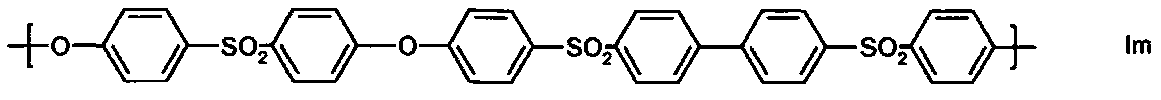
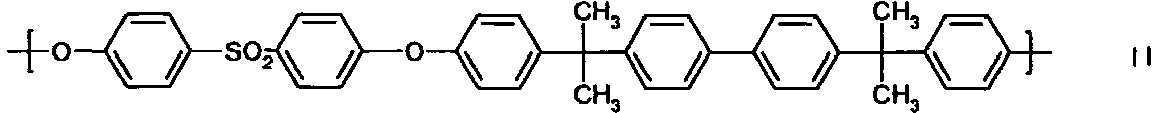
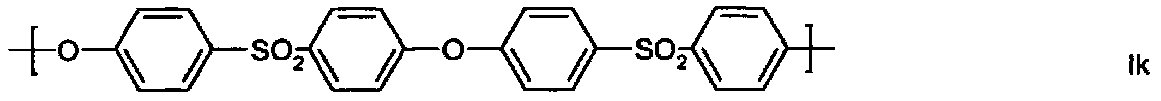


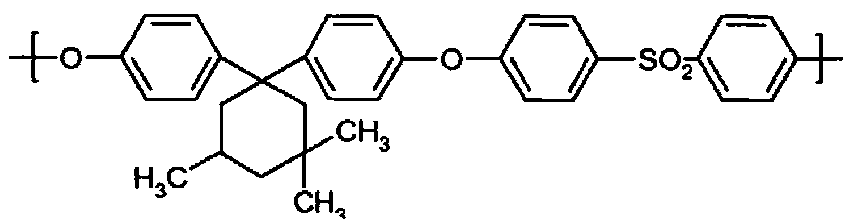


5



10





lo

Adicionalmente a las unidades estructurales preferentes la a lo se prefieren también las unidades estructurales en las que una o varias unidades de 1,4-fenileno que se derivan de hidroquinona están sustituidas por unidades de 1,3-fenileno que se derivan de resorcina, o por unidades de naftileno que se derivan de dihidroxinaftaleno.

- 5 Como unidades estructurales de fórmula general I se prefieren en particular las unidades estructurales la, lg y lk. Además, se prefiere en particular que los poliariléneteres del componente (A1) y eventualmente (A2) esencialmente estén constituidos por una variedad de unidades estructurales de fórmula general I, en particular por una unidad estructural seleccionada de la, lg y lk.

- 10 En una forma de realización particularmente preferente, Ar = 1,4-fenileno, t = 1, q = 0, T es un enlace químico e Y = SO<sub>2</sub>. Las poliarilénetersulfonas (A1) o (A2) particularmente preferentes constituidas por la unidad de repetición que se ha mencionado anteriormente se denominan polifenilensulfona (PPSU).

En otra forma de realización particularmente preferente, Ar = 1,4-fenileno, t = 1, q = 0, T = C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Y = SO<sub>2</sub>. Las poliarilénetersulfonas (A1) o (A2) particularmente preferentes constituidas por la unidad de repetición que se ha mencionado anteriormente se denominan polisulfona (PSU).

- 15 En otra forma de realización particularmente preferente, Ar = 1,4-fenileno, t = 1, q = 0, T = Y = SO<sub>2</sub>. Las poliarilénetersulfonas (A1) o (A2) particularmente preferentes constituidas por la unidad de repetición que se ha mencionado anteriormente se denominan polietersulfona (PESU). Esta forma de realización es muy particularmente preferente.

- 20 Las abreviaturas tales como PPSU, PESU y PSU corresponden, en el marco de la presente invención, a la norma DIN EN ISO 1043-1:2001.

Generalmente, los poliariléneteres (A1) y eventualmente (A2) preferentes presentan pesos moleculares medios M<sub>n</sub> (media en número) en el intervalo de 5.000 a 60.000 g/mol y viscosidades relativas de 0,20 a 0,95 dl/g. Las viscosidades relativas de los poliariléneteres se determinan en una solución al 1 % en peso de *N*-metilpirrolidona a 25 °C según DIN EN ISO 1628-1.

- 25 Los poliariléneteres (A1) y eventualmente (A2) de la presente invención presentan, preferentemente, pesos moleculares medios en peso M<sub>w</sub> de 10.000 a 150.000 g/mol, en particular de 15.000 a 120.000 g/mol, de forma particularmente preferente de 18.000 a 100.000 g/mol, determinados mediante cromatografía de permeación en gel en el disolvente dimetilacetamida frente a poli(metacrilato de metilo) de distribución estrecha como patrón.

- 30 Los procedimientos de preparación que conducen a los poliariléneteres que se han mencionado anteriormente son en sí conocidos por el experto y están descritos, por ejemplo, en Herman F. Mark, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", tercera edición, Volumen 4, 2003, Capítulo "Polysulfones" en las páginas 2 a 8 así como en Hans R. Kricheldorf, "Aromatic Polyethers" en: Handbook of Polymer Synthesis, segunda edición, 2005 en las páginas 427 a 443.

- 35 Es particularmente preferente la reacción de al menos un compuesto aromático con dos sustituyentes halogenados y al menos un compuesto aromático con dos grupos funcionales que son reactivos frente a los sustituyentes halogenados que se han mencionado anteriormente, en disolventes polares apróticos en presencia de carbonato de metal alcalino sin agua, en particular carbonato de sodio, potasio, calcio o mezclas de los mismos, prefiriéndose muy particularmente carbonato de potasio. Una combinación particularmente adecuada es *N*-metilpirrolidona como disolvente y carbonato de potasio como base.

- 40 Preferentemente, los poliariléneteres (A1) presentan grupos terminales halogenados, en particular grupos terminales cloro o grupos terminales eterificados, en particular grupos terminales de alquiléter, que se pueden obtener mediante reacción de los grupos terminales OH o fenolato con agentes de eterificación adecuados.

- 45 Son agentes de eterificación adecuados, por ejemplo, halogenuro de alquilo o arilo monofuncional, por ejemplo, cloruro, bromuro o yoduro de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferentemente cloruro de metilo o cloruro, bromuro o yoduro de bencilo o mezclas de los mismos. Son grupos terminales preferentes en el marco de los poliariléneteres del componente (A1) halógeno, en particular cloro, alcoxi, en particular metoxi, ariloxi, en particular fenoxi, o benciloxi.

En lo que sigue se discute la preparación de los poliariléneteres (A2). A continuación se describe un procedimiento preferente para la preparación de poliariléneteres del componente (A2) y comprende las siguientes etapas en la

secuencia a-b-c:

- 5 (a) facilitación de al menos un poliarilenéter (A2\*) en presencia de un disolvente (L), que presenta un contenido correspondiente al componente (A2) deseado de grupos terminales fenólicos, estando presentes sus grupos terminales fenólicos como grupos terminales fenolato y que preferentemente está constituido por unidades estructurales de fórmula general I como se ha definido anteriormente,  
 (b) adición de al menos un ácido, preferentemente al menos un ácido carboxílico polifuncional y  
 (c) obtención de los poliarilenéteres del componente (A2) como sólido.

La facilitación del poliarilenéter (A2\*) se realiza, a este respecto, preferentemente en forma de una solución en el disolvente (L).

- 10 La facilitación de los poliarilenéteres (A2\*) descritos en principio se puede realizar de distinto modo. Por ejemplo, un poliarilenéter (A2\*) correspondiente se puede poner en contacto directamente con un disolvente adecuado y emplearse directamente, es decir, sin más reacción, en el procedimiento de acuerdo con la invención. Como alternativa se pueden emplear prepolímeros de poliarilenéteres y para la reacción se pueden poner en presencia de un disolvente, produciéndose los poliarilenéteres (A2\*) descritos en presencia del disolvente.
- 15 La facilitación del poliarilenéter o de los poliarilenéteres (A2\*) en la etapa (a) se realiza, sin embargo, preferentemente mediante reacción de al menos un compuesto de partida de la estructura X-Ar-Y (s1) con al menos un compuesto de partida de la estructura HO-Ar<sup>1</sup>-OH (s2) en presencia de un disolvente (L) y una base (B),
- siendo Y un átomo de halógeno,
  - seleccionándose X de átomos de halógeno y OH y
  - 20 - representando Ar y Ar<sup>1</sup>, independientemente entre sí, un grupo arileno con 6 a 18 átomos de carbono.

A este respecto, la proporción de (s1) y (s2) se selecciona de tal manera que se produzca el contenido deseado de grupos terminales fenólicos. Los compuestos de partida adecuados son conocidos por el experto o se pueden preparar según procedimientos conocidos. Se prefieren en particular hidroquinona, resorcina, dihidroxinaftaleno, en particular 2,7-dihidroxinaftaleno, 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona, bisfenol A y 4,4'-dihidroxi-bifenilo como compuesto de partida (s2).

25

Sin embargo, también es posible usar compuestos trifuncionales. En este caso se producen estructuras ramificadas. Siempre que se emplee un compuesto de partida (s2) trifuncional, se prefiere 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano.

Las proporciones de cantidades a emplear resultan, en principio, de la estequiometría de la reacción de policondensación en curso con disociación por cálculo de cloruro de hidrógeno y se ajustan de forma en sí conocida por el experto. Sin embargo, para aumentar el número de los grupos terminales OH fenólicos, se prefiere un exceso de (s2).

30

De forma particularmente preferente, la proporción molar (s2)/(s1) en esta forma de realización es de 1,005 a 1,2, en particular de 1,01 a 1,15, de forma muy particularmente preferente de 1,02 a 1,1.

35 Como alternativa se puede emplear también un compuesto de partida (s1) con X = halógeno e Y = OH. En este caso se realiza el ajuste de un exceso de grupos hidroxilo mediante adición del compuesto de partida (s2). En este caso, la proporción entre los grupos terminales fenólicos empleados y halógeno, preferentemente, es de 1,01 a 1,2, en particular de 1,03 a 1,15, de forma particularmente preferente de 1,05 a 1,1.

40 Preferentemente, la conversión en la policondensación asciende al menos a 0,9, por lo que se garantiza un peso molecular suficientemente elevado. Siempre que como precursor del poliarilenéter se use un prepolímero, el grado de polimerización se refiere al número de los monómeros en sí.

45 Son disolventes preferentes (L) disolventes polares apróticos. Los disolventes adecuados además presentan un punto de ebullición en el intervalo de 80 a 320 °C, en particular de 100 a 280 °C, preferentemente de 150 a 250 °C. Son disolventes polares apróticos adecuados, por ejemplo, éteres de alto punto de ebullición, ésteres, cetonas, hidrocarburos halogenados asimétricamente, anisol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, sulfolano, *N*-etil-2-pirrolidona y *N*-metil-2-pirrolidona.

Preferentemente se realiza la reacción de los compuestos de partida (s1) y (s2) en los disolventes (L) polares apróticos mencionados, en particular *N*-metil-2-pirrolidona.

50 En sí, el experto sabe que la reacción de los grupos OH fenólicos se realiza, preferentemente, en presencia de una base (B) para aumentar la reactividad frente a los sustituyentes halógeno del compuesto de partida (s1). Preferentemente, las bases (B) están exentas de agua. Son bases adecuadas, en particular, carbonato de metal alcalino anhidro, preferentemente carbonato de sodio, potasio, calcio o mezclas de los mismos, siendo muy particularmente preferente el carbonato de potasio.

Una combinación particularmente preferente es *N*-metil-2-pirrolidona como disolvente (L) y carbonato de potasio como base (B).



La reacción de los compuestos de partida (s1) y (s2) adecuados se lleva a cabo a una temperatura de 80 a 250 °C, preferentemente de 100 a 220 °C, limitándose el límite superior de la temperatura por el punto de ebullición del disolvente. La reacción se realiza, preferentemente, en un intervalo de tiempo de 2 a 12 h, en particular de 3 a 8 h.

5 Ha resultado ventajoso llevar a cabo después de la etapa (a) y antes de la realización de la etapa (b) una filtración de la solución de polímero. Con ello se retira la parte de sal formada en la policondensación así como cuerpos gelatinosos eventualmente formados.

Además, ha resultado ventajoso ajustar en el marco de la etapa (a) la cantidad del poliariléneter (A2\*) con respecto al peso total de la mezcla de poliariléneter (A2\*) y disolvente (L) del 10 al 70 % en peso, preferentemente del 15 al 50 % en peso.

10 En el marco de la etapa (b) se realiza la adición de al menos un ácido, preferentemente de al menos un ácido carboxílico polifuncional, al poliariléneter (A2\*) de la etapa (a), preferentemente a la solución del poliariléneter (A2\*) en el disolvente (L).

15 Por "polifuncional" se ha de entender una funcionalidad de al menos 2. La funcionalidad es el número (eventualmente medio) de grupos COOH por molécula. Por polifuncional se entiende una funcionalidad de dos o superior. Son ácidos carboxílicos preferentes en el marco de la presente invención ácidos carboxílicos di- y trifuncionales.

La adición del ácido carboxílico polifuncional se puede realizar de distinto modo, en particular en forma sólida o líquida o en forma de una solución, preferentemente en un disolvente que sea miscible con el disolvente (L).

20 Preferentemente, el ácido carboxílico polifuncional presenta un peso molecular medio en número de como máximo 1500 g/mol, en particular como máximo 1200 g/mol. Al mismo tiempo, el ácido carboxílico polifuncional presenta, preferentemente, un peso molecular medio en número de al menos 90 g/mol.

Son ácidos carboxílicos polifuncionales adecuados, en particular, aquellos de acuerdo con la estructura general II:



25 representando R un resto de hidrocarburo con 2 a 20 átomos de carbono que contiene, opcionalmente, otros grupos funcionales, seleccionados preferentemente de OH y COOH.

Son ácidos carboxílicos polifuncionales preferentes ácidos dicarboxílicos de C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>, en particular ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico y ácidos tricarboxílicos, en particular ácido cítrico. Son ácidos carboxílicos polifuncionales particularmente preferentes ácido succínico y ácido cítrico.

30 Para garantizar una conversión suficiente de los grupos terminales fenolato en grupos terminales fenólicos ha resultado ventajoso ajustar la cantidad del ácido carboxílico polifuncional o de los ácidos carboxílicos polifuncionales empleados con respecto a la cantidad de los grupos terminales fenolato.

35 Se prefiere añadir en el marco de la etapa (b) un ácido carboxílico polifuncional en una cantidad del 25 al 200 % en moles de grupos carboxilo, preferentemente del 50 al 150 % en moles de grupos carboxilo, de forma particularmente preferente del 75 al 125 % en moles de grupos carboxilo con respecto a la cantidad de sustancia de grupos terminales fenólicos.

Si se dosifica demasiado poco ácido, el comportamiento de precipitación de la solución de polímero es insuficiente, mientras que con una clara sobredosificación puede aparecer una decoloración del producto durante el procesamiento posterior.

40 En el marco de la etapa (c) se realiza la obtención del poliariléneter (A2) en forma de sólido. Básicamente se consideran distintos procedimientos para la obtención en forma de sólido. Sin embargo, se prefiere una obtención de la composición de polímero mediante precipitación.

45 La precipitación preferida se puede realizar, en particular, mediante mezcla del disolvente (L) con un mal disolvente (L'). Un mal disolvente es un disolvente en el que no se disuelve la composición de polímero. Un mal disolvente de este tipo es, preferentemente, una mezcla de un no disolvente y un disolvente. Un no disolvente preferido es agua. Una mezcla preferida (L') de un disolvente con un no disolvente es, preferentemente, una mezcla del disolvente (L), en particular, *N*-metil-4-pirrolidona y agua. Se prefiere añadir la solución de polímero de la etapa (b) al mal disolvente (L'), lo que conduce a la precipitación de la composición del polímero. A este respecto se emplea preferentemente un exceso del mal disolvente. De forma particularmente preferente se realiza la adición de la solución de polímero de la etapa (a) en una forma finamente distribuida, en particular en forma de gotas.

50 Siempre que como mal disolvente (L') se use una mezcla del disolvente (L), en particular *N*-metil-2-pirrolidona, y un no disolvente, en particular agua, entonces se prefiere una proporción de mezcla de disolvente: no disolvente de 1:2 a 1:100, en particular de 1:3 a 1:50.

Como mal disolvente (L') se prefiere una mezcla de agua y *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) en combinación con *N*-metil-2-pirrolidona como disolvente (L). Como mal disolvente (L') es particularmente preferente una mezcla NMP/agua de 1:3 a 1:50, en particular de 1:30.

5 La precipitación se realiza de forma particularmente eficaz cuando el contenido de la composición de polímero en el disolvente (L) con respecto al peso total de la mezcla de la composición de polímero y disolvente (L) es del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 15 al 35 % en peso.

El componente (A2) presenta, preferentemente, un contenido de potasio de como máximo 600 ppm. El contenido de potasio se determina mediante espectrometría atómica.

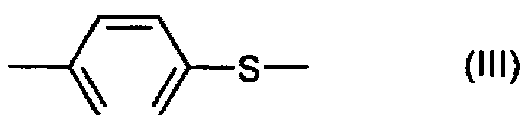
Componente B

10 Las masas de moldeo de acuerdo con la invención contienen como componente (B) al menos un poli(sulfuro de arileno). Como componente (B) en principio se consideran todos los poli(sulfuros de arileno).

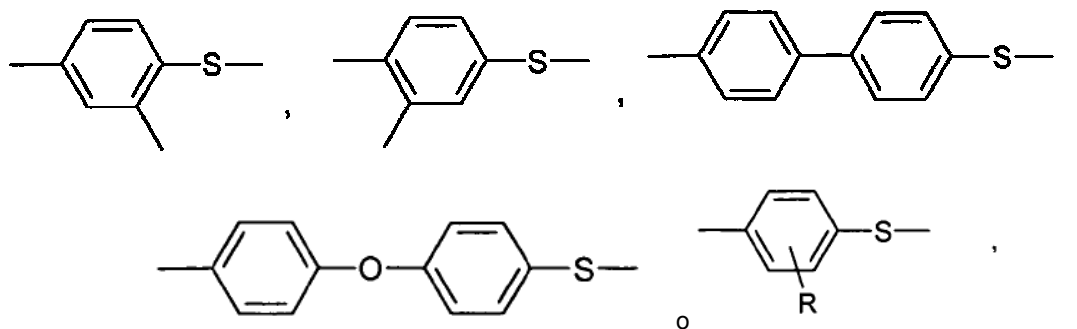
15 El componente (B) se encuentra en las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención, preferentemente, en cantidades del 5 al 65 % en peso, de forma particularmente preferente del 5 al 45 % en peso, en particular del 5 al 30 % en peso, de forma muy particularmente preferente del 10 al 20 % en peso, respectivamente con respecto a la cantidad total de los componentes (A) a (F).

Preferentemente, los poli(sulfuros de arileno) del componente (B) están compuestos del 30 al 100 % en peso de unidades de repetición de acuerdo con la fórmula general -Ar-S-, representando -Ar- un grupo arileno con 6 a 18 átomos de carbono.

20 Se prefieren poli(sulfuros de arileno) que contienen al menos el 30 % en peso, en particular al menos el 70 % en peso de unidades de repetición III:



con respecto al peso total de todas las unidades de repetición. Son otras unidades de repetición adecuadas en particular



25 representando R alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, preferentemente metilo. Los poli(sulfuros de arileno) pueden ser homopolímeros, copolímeros estadísticos o copolímeros de bloques, prefiriéndose los homopolímeros (unidades de repetición idénticas). Los poli(sulfuros de arileno) muy particularmente preferentes están compuestos en hasta el 100 % en peso de unidades de repetición de acuerdo con la fórmula general III. Por tanto, de forma particularmente preferente el componente (B) es un poli(sulfuro de fenileno), en particular poli(sulfuro de 1,4-fenileno).

30

Como grupos terminales de los poli(sulfuros de arileno) usados de acuerdo con la invención se consideran, en particular, halógeno, tiol o hidroxilo, preferentemente halógeno.

Los poli(sulfuros de arileno) del componente (B) pueden estar ramificados o no ramificados. Preferentemente, los poli(sulfuros de arileno) del componente (B) son lineales, es decir, no están ramificados.

35 Los poli(sulfuros de arileno) del componente (B) presentan, preferentemente, pesos moleculares medios en peso de 5.000 a 100.000 g/mol.

Tales poli(sulfuros de arileno) en sí son conocidos o se pueden preparar según procedimientos conocidos. Están descritos procedimientos correspondientes de preparación, por ejemplo, en Hans R. Kricheldorf, "Aromatic Polyethers" en: Handbook of Polymer Synthesis, segunda edición, 2005 en las páginas 486 a 492.

40 En particular se pueden preparar, tal como se ha descrito en el documento US 2.513.188, mediante reacción de

compuestos aromáticos halogenados con azufre o sulfuros de metal. Asimismo es posible calentar sales de metales de tiofenoles sustituidos con halógeno (véase el documento GB-B 962 941). A las síntesis preferentes de poli(sulfuros de arileno) pertenece la reacción de sulfuros de metal alcalino con compuestos aromáticos halogenados en solución, tal como se puede obtener, por ejemplo, del documento US 3.354.129. Están descritos otros procedimientos en los documentos US 3.699.087 y US 4.645.826.

#### Componente C

De acuerdo con la invención, las masas de moldeo termoplásticas como componente (C) contienen al menos un polímero hiperramificado seleccionado de policarbonatos hiperramificados y poliésteres hiperramificados.

Las masas de moldeo de acuerdo con la invención contienen, preferentemente, del 0,1 al 10, en particular del 0,1 al 5 y de forma particularmente preferente del 0,5 al 3 % en peso del componente (C) con respecto a la cantidad total de los componentes (A) a (F).

El término "hiperramificado" se refiere, en el marco de la presente invención, a que el grado de ramificación DB (degree of branching) de los respectivos polímeros, que está definido como  $DB (\%) = 100 \times (T + Z) / (T + Z + L)$ , significando T la cantidad media de las unidades de monómeros unidas terminalmente, Z la cantidad media de las unidades de monómeros que forman ramificaciones y L la cantidad media de las unidades de monómeros unidas linealmente en las macromoléculas de las respectivas sustancias, es del 10 al 99 %, preferentemente del 25 al 90 % y de forma particularmente preferente del 30 al 80 %. En el marco de la presente invención se usa el término "hiperramificado" de manera sinónima a "altamente ramificado". Los polímeros hiperramificados se tienen que diferenciar de los dendrímeros. Para la definición del "grado de ramificación" véase H. Frey y col., Acta Polym. 1997, 48, 30. Para la definición del término "hiperramificado" véase Sunder y col., Chem. Eur. J. 2000, 6 (14), 2499-2506.

Los dendrímeros son polímeros con estructura perfectamente simétrica y se pueden preparar partiendo de una molécula central mediante enlace paso a paso controlado de, respectivamente, dos o más monómeros di- o polifuncionales con cada monómero ya unido. A este respecto, con cada etapa de enlace se multiplica la cantidad de los grupos terminales de monómero (y, por tanto, de los enlaces) y se obtienen polímeros con estructuras a modo de árbol, en el caso ideal esféricas, cuyas ramas contienen, respectivamente, con exactitud la misma cantidad de unidades de monómeros. A causa de esta estructura perfecta, las propiedades del polímero en muchos casos son ventajosas, por ejemplo, se observa una reducida viscosidad y una elevada reactividad a causa de la elevada cantidad de grupos funcionales en la superficie de la esfera. No obstante, se complica la preparación debido a que en cada etapa de enlace se tienen que incluir y volver a retirar grupos de protección y se requieren operaciones de purificación, por lo que los dendrímeros se preparan habitualmente solo a escala de laboratorio.

Sin embargo, con procedimientos a escala industrial se pueden preparar polímeros hiperramificados. Los polímeros hiperramificados presentan, además de estructuras dendríticas perfectas, también cadenas poliméricas lineales y ramas desiguales de polímero, lo que, sin embargo, no empeora sustancialmente las propiedades del polímero en comparación con las de los dendrímeros perfectos. Se pueden preparar polímeros hiperramificados en particular a través de dos rutas de síntesis que son conocidas como  $AB_2$  y  $A_xB_y$ . En las mismas, A y B representan distintos unidades estructurales de monómeros y los índices x e y, la cantidad de los grupos funcionales reactivos que están contenidos en A o B, es decir, la funcionalidad de A o B. En la ruta  $AB_2$  se hace reaccionar un monómero trifuncional con un grupo reactivo A y dos grupos reactivos B hasta dar un polímero altamente ramificado o hiperramificado. En la síntesis  $A_xB_y$ , representada en el ejemplo de la síntesis  $A_2B_3$ , se hace reaccionar un monómero  $A_2$  difuncional con un monómero  $B_3$  trifuncional. A este respecto se produce en primer lugar un producto de adición 1:1 de A y B con, como media, un grupo funcional A y dos grupos funcionales B, que puede reaccionar entonces asimismo hasta dar un polímero hiperramificado.

Por el grado de ramificación que se ha definido anteriormente se diferencian los polímeros hiperramificados (no dendríméricos) usados de acuerdo con la invención de los dendrímeros. Son "dendrímeros" en relación con la presente invención los polímeros cuando su grado de ramificación DB es del 99,9 al 100 %. De este modo, un dendrímero presenta la máxima cantidad posible de puntos de ramificación, que se puede conseguir solo mediante una estructura altamente simétrica.

Los policarbonatos hiperramificados preferentes presentan un índice de OH de 1 a 600, preferentemente de 10 a 550 y en particular de 50 a 550 mg de KOH/g de policarbonato (de acuerdo con DIN 53240, parte 2) y se denominan en lo sucesivo policarbonatos hiperramificados C1).

Son poliésteres hiperramificados preferentes aquellos del tipo  $A_xB_y$ , indicando A y B diferentes unidades estructurales de monómero y siendo x al menos 1, en particular 1,1 así como y al menos 2, en particular 2,1 y en lo sucesivo se denominan poliésteres hiperramificados C2).

Por policarbonatos hiperramificados C1) se entiende, en el marco de la presente invención, macromoléculas no reticuladas con grupos hidroxilo y carbonato que son tanto estructural como molecularmente heterogéneas. Por un lado, partiendo de una molécula central pueden estar estructuradas de forma análoga a dendrímeros, sin embargo, con longitud de cadena irregular de las ramas. Por otro lado, también pueden estar estructuradas de forma lineal con grupos laterales funcionales o, no obstante, como combinación de los dos extremos, presentar partes de la molécula

lineales y ramificadas.

5 Preferentemente, los policarbonatos hiperramificados C1) preferentes presentan una media en número del peso molecular  $M_n$  de 100 a 15000, preferentemente de 200 a 12000 y en particular de 500 a 10000 g/mol (GPC, Patrón PMMA). La temperatura de transición vítrea  $T_g$  en particular es de  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  a  $+140\text{ }^\circ\text{C}$ , preferentemente de  $-60$  a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  (de acuerdo con DSC, DIN 53765). En particular, la viscosidad a  $23\text{ }^\circ\text{C}$  (de acuerdo con DIN 53019) es de 50 a 200.000 mPas, en particular de 100 a 150000 mPas y de forma muy particularmente preferente de 200 a 100.000 mPas.

Los policarbonatos hiperramificados en sí son conocidos o se pueden preparar según procedimientos en sí conocidos.

10 Se pueden obtener preferentemente policarbonatos hiperramificados C1) mediante un procedimiento que comprende al menos las siguientes etapas:

- alternativa aa) reacción de al menos un carbonato orgánico (G) de fórmula general  $\text{RO}[(\text{CO})_n\text{OR}]$  con al menos un alcohol (H) alifático, alifático/aromático o aromático que presente al menos tres grupos OH, con eliminación de alcoholes ROH hasta dar uno o varios productos de condensación (K), tratándose, respectivamente, en el caso de R independientemente entre sí de un resto de hidrocarburo de cadena lineal o ramificado alifático, aromático/alifático o aromático con 1 a 20 átomos de C y pudiendo estar unidos los restos R entre sí también con formación de un anillo y representando n un número entero entre 1 y 5, o
- alternativa ab) reacción de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con el alcohol (H) que se ha mencionado anteriormente con eliminación de cloruro de hidrógeno así como a continuación de aa) o ab)
- 20 - reacción intermolecular de los productos de condensación (K) hasta dar un policarbonato altamente funcional, altamente ramificado o hiperramificado,

seleccionándose la proporción de cantidades entre los grupos OH y los carbonatos en la mezcla de reacción de tal manera que los productos de condensación (K) como media presentan un grupo carbonato y más de un grupo OH o un grupo OH y más de un grupo carbonato.

25 Como material de partida se puede emplear fosgeno, difosgeno o trifosgeno, prefiriéndose carbonatos orgánicos.

En el caso de los restos R de los carbonatos orgánicos (G) empleados como material de partida de fórmula general  $\text{RO}(\text{CO})_n\text{OR}$  se trata, respectivamente de forma independiente entre sí, de un resto hidrocarburo de cadena lineal o ramificada alifático, aromático/alifático o aromático con 1 a 20 átomos de C. Los dos restos R pueden estar unidos entre sí también con formación de un anillo. Preferentemente se trata de un resto de hidrocarburo alifático y, de forma particularmente preferente, de un resto alquilo de cadena lineal o ramificada con 1 a 5 átomos de C o de un resto fenilo sustituido o no sustituido.

30

En particular se emplean carbonatos sencillos de fórmula  $\text{RO}(\text{CO})_n\text{OR}$ ; n es preferentemente de 1 a 3, en particular 1.

35 Los correspondientes carbonatos de dialquilo o diarilo son conocidos y se pueden preparar, por ejemplo, a partir de la reacción de alcoholes alifáticos, aralifáticos o aromáticos, preferentemente monoalcoholes con fosgeno. Además se pueden preparar también mediante carbonilación oxidativa de los alcoholes o fenoles mediante CO en presencia de metales nobles, oxígeno o NOx. Para los procedimientos de preparación de carbonatos de diarilo o dialquilo véase también "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6ª edición, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH.

40 Los ejemplos de carbonatos adecuados comprenden carbonatos alifáticos, aromáticos/alifáticos o aromáticos tales 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.

45

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

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

50

Los carbonatos orgánicos (G) se hacen reaccionar con al menos un alcohol alifático (H) que presente al menos 3 grupos OH o mezclas de dos o varios alcoholes distintos.

Los ejemplos de compuestos con al menos tres grupos OH comprenden glicerina, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, tris(hidroximetil)amina, tris(hidroxietil)amina, tris(hidroxipropil)amina,

pentaeritritol, diglicerina, triglicerina, poliglicerinas, bis(tri-metilolpropano), isocianurato de tris(hidroxi-metilo), isocianurato de tris(hidroxi-etilo), floroglucinol, trihidroxitolueno, trihidroxidimetilbenceno, floroglucida, hexahidroxibenceno, 1,3,5-bencenotrimetanol, 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)metano, 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)etano o azúcares tales como, por ejemplo, glucosa, polieteroles trifuncionales o de mayor funcionalidad a base de alcoholes trifuncionales o de mayor funcionalidad y óxido de etilo, óxido de propileno u óxido de butileno o poliesteroles. A este respecto se prefieren, en particular, glicerina, trimetiloetano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol así como sus polieteroles a base de óxido de etileno u óxido de propileno.

Estos alcoholes polifuncionales se pueden emplear también mezclados con alcoholes (H') difuncionales a condición de que la funcionalidad OH media de todos los alcoholes empleados conjuntamente sea mayor de 2. Los ejemplos de compuestos adecuados 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-trimetilciclohexano, resorcina, hidroquinona, 4,4'-dihidroxifenilo, bis-(4-bis(hidroxi-fenil)sulfuro, bis(4-hidroxifenil)sulfona, bis(hidroxi-metil)benceno, bis(hidroxi-metil)tolueno, bis(*p*-hidroxifenil)metano, bis(*p*-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(*p*-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(*p*-hidroxifenil)ciclohexano, dihidroxibenzofenona, polioléteres difuncionales a base de óxido de etilo, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, politetrahidrofurano, policaprolactona o poliesteroles a base de dioles y ácidos dicarboxílicos.

Los dioles sirven para el ajuste fino de las propiedades del policarbonato. En caso de que se empleen alcoholes difuncionales se establece la proporción de alcoholes (H') difuncionales con respecto a los alcoholes (H) al menos trifuncionales por el experto dependiendo de las propiedades deseadas del policarbonato. Por norma general, la cantidad del o de los alcoholes (H') es del 0 a 39,9 % en moles con respecto a la cantidad total de todos los alcoholes (H) y (H') conjuntamente. Preferentemente, la cantidad es del 0 al 35 % en moles, de forma particularmente preferente del 0 al 25 % en moles y de forma muy particularmente preferente del 0 al 10 % en moles.

La reacción de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con el alcohol o la mezcla de alcoholes se realiza, por norma general, eliminando cloruro de hidrógeno, la reacción de los carbonatos con el alcohol o la mezcla de alcoholes hasta dar el policarbonato hiperramificado altamente funcional de acuerdo con la invención se realiza eliminando el alcohol monofuncional o fenol de la molécula de carbonato.

Los policarbonatos hiperramificados C1) altamente funcionales formados según el procedimiento preferente están terminados después de la reacción, es decir, sin modificación posterior, con grupos hidroxilo y/o con grupos carbonato. Se disuelven bien en distintos disolventes, por ejemplo, en agua, alcoholes, tales 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.

En el marco de la presente invención, por un policarbonato altamente funcional se ha de entender un producto que, además de los grupos carbonato que forman el armazón del polímero, en posición terminal o lateral presenta también al menos tres, preferentemente al menos seis, más preferentemente al menos diez grupos funcionales. En el caso de los grupos funcionales se trata de grupos carbonato y/o de grupos OH. La cantidad de los grupos funcionales en posición terminal o lateral en principio no tiene límite superior, sin embargo, los productos con una cantidad muy elevada de grupos funcionales pueden presentar propiedades indeseadas, tales como, por ejemplo, elevada viscosidad o mala solubilidad. Los policarbonatos altamente funcionales de la presente de la invención la mayoría de las veces presentan no más de 500 grupos funcionales en posición terminal o lateral, preferentemente no más de 100 grupos funcionales en posición terminal o lateral.

En la preparación de los policarbonatos C1) altamente funcionales es necesario ajustar la proporción de los compuestos que contienen grupos OH a fosgeno o carbonato de tal manera que el producto de condensación resultante más sencillo (denominado en lo sucesivo producto de condensación (K)) como media contenga 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) de un carbonato (G) y un di- o polialcohol a este respecto da como resultado la disposición  $XY_n$  o  $Y_nX$ , representando X un grupo carbonato, Y un grupo hidroxilo y n, por norma general, un número entre 1 y 6, preferentemente entre 1 y 4, de forma particularmente preferente entre 1 y 3. El grupo reactivo que, a este respecto, resulta como grupo individual, se denomina en lo sucesivo de forma general "grupo focal".

Son conocidas reacciones correspondientes de carbonatos (G) con di- o polialcoholes con distintas proporciones de reacción, opcionalmente en presencia de compuestos difuncionales adicionales como prolongadores de cadena y se desvelan, por ejemplo, en el documento WO 2008/074687 desde la página 13, línea 29 a la página 18, línea 12, cuyo contenido se incluye de este modo de manera expresa.

A causa de la naturaleza de los productos de condensación (K) es posible que a partir de la reacción de condensación puedan resultar productos de policondensación (P) con diferentes estructuras que presentan

ramificaciones, pero no reticulaciones. Además, los productos de policondensación (P) en el caso ideal presentan un grupo carbonato como grupo focal y más de dos grupos OH o, sin embargo, un grupo OH como grupo focal y más de dos grupos carbonato. A este respecto, la cantidad de los grupos reactivos resulta a partir de la naturaleza de los productos de condensación (K) empleados y el grado de policondensación.

- 5 En otra forma de realización preferente, los policarbonatos C1) preferentes, además de los grupos funcionales obtenidos ya mediante la reacción, pueden obtener otros grupos funcionales. La funcionalización se puede realizar, a este respecto, durante la formación del peso molecular o incluso posteriormente, es decir, después de la finalización de la policondensación en sí.

- 10 Si antes o durante la formación del peso molecular se añaden componentes que poseen además de grupos hidroxilo o carbonato otros grupos funcionales o elementos funcionales, se obtiene un polímero de policarbonato con funcionalidades distintas de los grupos carbonato o hidroxilo distribuidas estadísticamente.

- 15 Se pueden conseguir tales efectos, por ejemplo, mediante adición de compuestos durante la policondensación que lleven, además de grupos hidroxilo, grupos carbonato o grupos carbamoilo, otros grupos funcionales o elementos funcionales, tales como grupos mercapto, grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos éter, derivados de ácidos carboxílicos, derivados de ácidos sulfónicos, derivados de ácidos fosfónicos, grupos silano, grupos siloxano, restos arilo o restos alquilo de cadena larga. Para la modificación mediante grupos carbamato se pueden usar, por ejemplo, etanolamina, propanolamina, isopropanolamina, 2-(butilamino)etanol, 2-(ciclohexilamino)etanol, 2-amino-1-butanol, 2-(2'-amino-etoxi)etanol o productos de alcoxilación superiores del amoniaco, 4-hidroxi-piperidina, 1-hidroxietilpiperazina, dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanol-amina, tris(hidroxiometil)aminometano, 20 tris(hidroxietyl)aminometano, etilen-diamina, propilendiamina, hexametilendiamina o isoforonadiazina.

- 25 Para la modificación con grupos mercapto se puede emplear, por ejemplo, mercaptoetanol. Se pueden generar grupos amino terciarios, por ejemplo, mediante la inclusión de *N*-metildietanolamina, *N*-metildipropanolamina o *N,N*-dimetiletanolamina. Se pueden generar grupos éter, por ejemplo, mediante introducción por condensación de polieteroles difuncionales o de funcionalidad superior. Mediante reacción con alcanodiolos de cadena larga se pueden incluir restos alquilo de cadena larga, la reacción con alquil- o arildiisocianatos genera policarbonatos que presentan grupos alquilo, arilo y uretano o grupos urea. Mediante adición de ácidos dicarboxílicos, ácidos 30 tricarboxílicos, por ejemplo, éster de dimetilo de ácido tereftálico o éster de ácido tricarboxílico se pueden producir grupos éster.

- 30 Se puede obtener una funcionalización posterior haciendo reaccionar el policarbonato hiperramificado altamente funcional obtenido en una etapa adicional del procedimiento (etapa c)) con un reactivo adecuado de funcionalización que pueda reaccionar con los grupos OH y/o carbonato o grupos carbamoilo del policarbonato.

- 35 Los policarbonatos hiperramificados altamente funcionales que contienen grupos hidroxilo se pueden modificar, por ejemplo, mediante adición de moléculas que contienen grupos ácido o grupos isocianato. Por ejemplo, se pueden obtener policarbonatos que contienen grupos ácido mediante reacción con compuestos que contienen grupos anhídrido.

Además, los policarbonatos altamente funcionales que contienen grupos hidroxilo también se pueden convertir mediante reacción con óxidos de alquileo, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, en poliolicarbonatoéteres altamente funcionales.

- 40 Como polímero hiperramificado preferente, las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener al menos un poliéster hiperramificado C2) del tipo  $A_xB_y$ , siendo *x* al menos 1, en particular al menos 1,1, preferentemente al menos 1,3, de forma particularmente preferente al menos 2 e *y* al menos 2, en particular al menos 2,1, preferentemente al menos 2,5, de forma particularmente preferente al menos 3.

- 45 Por un poliéster del tipo  $A_xB_y$  se entiende un condensado que se sintetiza a partir de una molécula A con funcionalidad *x* y una molécula B con funcionalidad *y*. A modo de ejemplo se menciona un poliéster de ácido adípico como molécula A (*x* = 2) y glicerina como molécula B (*y* = 3).

- 50 En el marco de la presente invención, por poliésteres hiperramificados C2) se entiende macromoléculas no reticuladas con grupos hidroxilo y carboxilo que son irregulares, tanto estructural como molecularmente. Pueden estar estructuradas, por un lado, partiendo de una molécula central de forma análoga a los dendrímeros, sin embargo, con una longitud de cadena irregular de las ramas. Pueden estar estructuradas, por otro lado, también de forma lineal con grupos laterales funcionales o, sin embargo, como combinación de ambos extremos, presentar partes de la molécula lineales y ramificadas.

Los poliésteres hiperramificados C2) presentan, preferentemente, un *M<sub>n</sub>* de 300 a 30 000, en particular de 400 a 25000 y de forma muy particularmente preferente de 500 a 20000 g/mol, determinado mediante GPC, patrón PMMA, eluyente dimetilacetamida.

- 55 Preferentemente, los poliésteres hiperramificados C2) presentan un índice de OH de 0 a 600, preferentemente de 1 a 500, en particular de 20 a 500 mg de KOH/g de poliéster de acuerdo con DIN 53240 así como, preferentemente,

un índice de COOH de 0 a 600, preferentemente de 1 a 500 y en particular de 2 a 500 mg de KOH/g de poliéster. La Tg preferentemente es de -50 °C a 140 °C y, en particular, de -50 a 100 °C (mediante DSC, según DIN 53765).

En particular se prefieren los poliésteres hiperramificados C2) en los que al menos un índice de OH o COOH es mayor de 0, preferentemente mayor de 0,1 y en particular mayor de 0,5.

5 Los poliésteres hiperramificados C2) preferentes se pueden obtener, preferentemente, haciendo reaccionar

(a) uno o varios ácidos dicarboxílicos o uno o varios derivados de los mismos con uno o varios alcoholes al menos trifuncionales o

(b) uno o varios ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos superiores o uno o varios derivados de los mismos con uno o varios dioles

10 en presencia de un disolvente y, opcionalmente, en presencia de un catalizador inorgánico, organometálico u orgánico de bajo peso molecular o una enzima. La reacción en el disolvente es el procedimiento de preparación preferido.

15 Los poliésteres hiperramificados C2) altamente funcionales en el sentido de la presente invención son heterogéneos molecular y estructuralmente. Se diferencian por su heterogeneidad molecular de los dendrímeros y, por tanto, se pueden preparar con una complejidad considerablemente menor.

20 A los ácidos dicarboxílicos que se pueden hacer reaccionar según la variante (a) pertenecen, en particular, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecan- $\alpha,\omega$ -dicarboxílico, ácido dodecan- $\alpha,\omega$ -dicarboxílico, ácido *cis*- y *trans*-ciclohexan-1,2-dicarboxílico, ácido *cis*- y *trans*-ciclohexan-1,3-dicarboxílico, ácido *cis*- y *trans*-ciclohexan-1,4-dicarboxílico, ácido *cis*- y *trans*-ciclopentan-1,2-dicarboxílico así como ácido *cis*- y *trans*-ciclopentan-1,3-dicarboxílico, pudiendo estar sustituidos los ácidos dicarboxílicos que se han mencionado anteriormente con uno o varios restos seleccionados de

- grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, por 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,
- 25 - grupos cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoililo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo;
- grupos alqueno tales como metileno o etilideno o
- 30 - grupos arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, tales como, por ejemplo, fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferentemente fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, de forma particularmente preferente fenilo.

Como representantes adecuados de ácidos dicarboxílicos sustituidos se mencionan: ácido 2-metilmalónico, ácido 2-etilmalónico, ácido 2-fenilmalónico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido 2-fenilsuccínico, ácido itacónico, ácido 3,3-dimetilglutárico.

35 Además pertenecen a los ácidos dicarboxílicos que se pueden hacer reaccionar según la variante (a) ácidos etilénicamente insaturados, tales como, por ejemplo, ácido maleico y ácido fumárico, así como ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico. Además se pueden emplear mezclas de dos o varios de los representantes que se han mencionado anteriormente. Los ácidos dicarboxílicos se pueden emplear como tales o en forma de derivados.

40 Por derivados se entiende preferentemente

- los correspondientes anhídridos en forma monomérica o incluso polimérica,
- ésteres de mono- o dialquilo, preferentemente ésteres de mono- o dimetilo o los correspondientes ésteres de mono- o dietilo, sin embargo, también los ésteres de mono- y dialquilo derivados de alcoholes superiores tales como, por ejemplo, *n*-propanol, *iso*-propanol, *n*-butanol, isobutanol, *terc*-butanol, *n*-pentanol, *n*-hexanol, además
- 45 - ésteres de mono- y divinilo así como
- ésteres mixtos, preferentemente ésteres de metiletilo.

En el marco de la preparación preferente también es posible emplear una mezcla de un ácido dicarboxílico y uno o varios de sus derivados. Asimismo es posible emplear una mezcla de varios derivados distintos de uno o varios ácidos dicarboxílicos.

50 De forma particularmente preferente se emplea ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o sus ésteres de mono- o dimetilo. De forma muy particularmente preferente se emplea ácido adípico.

Como alcoholes al menos trifuncionales se pueden hacer reaccionar, por ejemplo: glicerina, butan-1,2,4-triol, *n*-pentan-1,2,5-triol, *n*-pentan-1,3,5-triol, *n*-hexan-1,2,6-triol, *n*-hexan-1,2,5-triol, *n*-hexan-1,3,6-triol, trimetilolbutano,

trimetilolpropano o di-trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol o dipentaeritritol; alcoholes de azúcar tales como, por ejemplo, mesoeritritol, treitol, sorbitol, manitol o mezclas de los alcoholes al menos trifuncionales anteriores. Preferentemente se usa glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano y pentaeritritol.

5 Son ácidos tricarbónicos o ácidos policarbónicos que se pueden hacer reaccionar según la variante (b), por ejemplo, ácido 1,2,4-bencenotricarbónico, ácido 1,3,5-bencenotricarbónico, ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico así como ácido melítico. Se pueden emplear ácidos tricarbónicos o ácidos policarbónicos en la reacción de acuerdo con la invención como tales o en forma de derivados.

Por derivados se entiende preferentemente

- 10 - los correspondientes anhídridos en forma monomérica o incluso polimérica,
- ésteres de mono-, di- o trialquilo, preferentemente ésteres de mono-, di- o trimetilo o los correspondientes ésteres de mono-, di o trietilo, sin embargo, también los mono-, di- y triésteres derivados de alcoholes superiores tales como, por ejemplo, *n*-propanol, *iso*-propanol, *n*-butanol, isobutanol, *terc*-butanol, *n*-pentanol, *n*-hexanol, además
- 15 - ésteres de mono-, di o trivinilo así como
- ésteres de metiletilo mixtos.

En el marco de la presente invención también es posible emplear una mezcla de un ácido tri- o policarbónico y uno o varios de sus derivados. Asimismo, en el marco de la presente invención es posible emplear una mezcla de varios derivados distintos de uno o varios ácidos tri- o policarbónicos para obtener el componente C2).

20 Como dioles para la variante (b) del procedimiento preferente se usa, por ejemplo, etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, butan-1,2-diol, butan-1,3-diol, butan-1,4-diol, butan-2,3-diol, pentan-1,2-diol, pentan-1,3-diol, pentan-1,4-diol, pentan-1,5-diol, pentan-2,3-diol, pentan-2,4-diol, hexan-1,2-diol, hexan-1,3-diol, hexan-1,4-diol, hexan-1,5-diol, hexan-1,6-diol, hexan-2,5-diol, heptan-1,2-diol, 1,7-heptandiol, 1,8-octandiol, 1,2-octandiol, 1,9-nonandiol, 1,10-decandiol, 1,2-decandiol, 1,12-dodecandiol, 1,2-dodecandiol, 1,5-hexadien-3,4-diol, ciclopentandioles, ciclohexandioles, inositol y derivados, (2)-metil-2,4-pentandiol, 2,4-dimetil-2,4-pentandiol, 2-etil-1,3-hexandiol, 2,5-dimetil-2,5-hexandiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-H o polipropilenglicoles HO(CH[CH<sub>3</sub>]CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-H o mezclas de dos o más representantes de los compuestos anteriores, siendo n un número entero y siendo n = 4 a 25. A este respecto, uno o incluso ambos grupos hidroxilo en los dioles que se han mencionado anteriormente también pueden sustituirse con grupos SH. Se prefieren etilenglicol, propan-1,2-diol así como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol.

La proporción molar entre las moléculas A y las moléculas B en el poliéster A<sub>x</sub>B<sub>y</sub> de las variantes (a) y (b) es de 4:1 a 1:4, en particular de 2:1 a 1:2.

35 Los alcoholes al menos trifuncionales que se hacen reaccionar según la variante (a) del procedimiento pueden presentar grupos hidroxilo respectivamente de la misma reactividad. En este caso son preferentes también alcoholes al menos trifuncionales cuyos grupos OH en primer lugar son igual de reactivos, en los que, sin embargo, mediante reacción con al menos un grupo ácido se puede inducir una disminución de la reactividad, causada por influencias estéricas o electrónicas, en los restantes grupos OH. Éste es el caso, por ejemplo, con el uso de trimetilolpropano o pentaeritritol.

40 Los alcoholes al menos trifuncionales que se hacen reaccionar según la variante (a), sin embargo, pueden presentar también grupos hidroxilo con al menos dos reactividades químicamente diferentes.

45 La diferente reactividad de los grupos funcionales, a este respecto, se puede deber a causas químicas (por ejemplo, grupo OH primario/secundario/terciario) o estéricas. Por ejemplo, en el caso del triol se puede tratar de un triol que presenta grupos hidroxilo primarios y secundarios, un ejemplo preferente es glicerina. Cuando la reacción de acuerdo con la invención se lleva a cabo según la variante (a) se trabaja, preferentemente, en ausencia de dioles y alcoholes monofuncionales. Cuando la reacción de acuerdo con la invención se lleva a cabo según la variante (b) se trabaja, preferentemente, en ausencia de ácidos mono- o dicarbónicos.

La preparación de los poliésteres hiperramificados C2) preferentes de acuerdo con la presente invención es conocida y se desvela, por ejemplo, en el documento WO 2007/074687 en la página 24, línea 37 a la página 28, línea 33.

50 Los poliésteres hiperramificados C2) preferentes tienen un peso molecular Mw de 500 a 50000 g/mol, preferentemente de 1000 a 20000, de forma particularmente preferente de 1000 a 19000. La polidispersidad es de 1,2 a 50, preferentemente de 1,4 a 40, de forma particularmente preferente de 1,5 a 30 y de forma muy particularmente preferente de 1,5 a 10. Habitualmente son bastante solubles, es decir, se pueden obtener soluciones claras con hasta el 50 % en peso, en algunos casos incluso hasta el 80 % en peso de los poliésteres de acuerdo con la invención en tetrahidrofurano (THF), acetato de *n*-butilo, etanol y numerosos otros disolventes sin que se puedan detectar partículas de gel a simple vista.



Preferentemente, los poliésteres hiperramificados C2) altamente funcionales están terminados con carboxi, terminados con carboxi y grupos hidroxilo y de forma particularmente preferente terminados con grupos hidroxilo.

5 Siempre que se empleen polímeros hiperramificados del tipo C1) y C2) en una mezcla, entonces la proporción en peso entre el componente C1) y el C2) preferentemente es de 1:20 a 20:1, en particular de 1:15 a 15:1 y muy particularmente de 1:5 a 5:1.

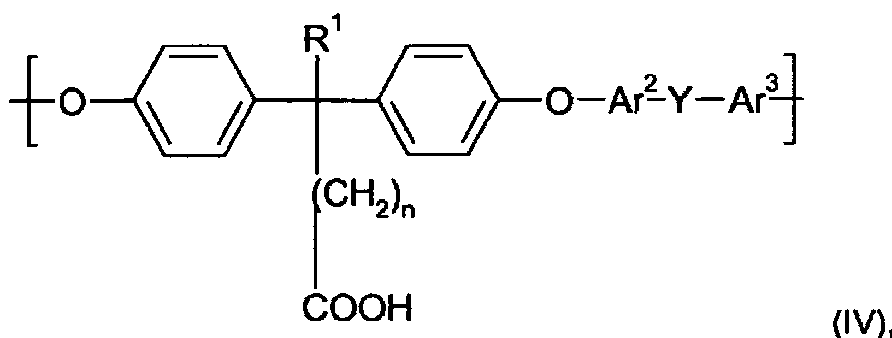
En el caso de los policarbonatos hiperramificados C1) y poliésteres C2) empleados se trata, respectivamente, con preferencia de partículas con un tamaño de 20 a 50 nm, en particular de 30 a 400 nm, de forma particularmente preferente de 50 a 300 nm. Estas nanopartículas se encuentran finamente distribuidas en el combinado de polímero, el tamaño de las partículas en el compuesto es de 20 a 500 nm, preferentemente de 50 a 300 nm.

10 Componente D

Preferentemente, las masas de moldeo termoplásticas contienen al menos un poliarilenéter funcionalizado que comprende grupos carboxilo, en particular aquellos con un índice de viscosidad de acuerdo con DIN EN ISO 1628-1 de 45 a 65 ml/g medido en una solución al 1 % en peso en *N*-metil-2-pirrolidona a 25 °C. El índice de viscosidad de acuerdo con DIN EN ISO 1628-1 de los poliarilenéteres funcionalizados del componente (D) medido en solución al 1 % en peso en *N*-metil-2-pirrolidona a 25 °C asciende, preferentemente, al menos a 46 ml/g, de forma particularmente preferente al menos a 47 ml/g, en particular al menos a 48 ml/g. Por tanto, el componente D se diferencia del componente A en particular debido a que el componente D, a diferencia del componente A, está funcionalizado con grupos carboxilo.

20 El uso de poliarilenéteres que comprenden grupos carboxilo con un índice de viscosidad de acuerdo con DIN EN ISO 1628-1 de más de 65 ml/g medido en solución al 1 % en peso en *N*-metil-2-pirrolidona a 25 °C generalmente conduce a una reducción desventajosa de la fluidez, sin que se obtenga ninguna mejora adicional de las propiedades mecánicas. Por consiguiente, el índice de viscosidad de acuerdo con DIN EN ISO 1628-1 de los poliarilenéteres del componente (D) preferentemente tiene límite superior y asciende, preferentemente, como máximo a 65 ml/g, de forma particularmente preferente como máximo a 61 ml/g, en particular como máximo a 57 ml/g, respectivamente medido en solución al 1 % en peso en *N*-metil-2-pirrolidona a 25 °C.

30 Un índice de viscosidad en el intervalo indicado conduce en masas de moldeo termoplásticas a base de poliarilenéteres y poli(sulfuros de arileno) que contienen cargas en forma de partículas o fibras en combinación con el componente (C) de acuerdo con la invención a propiedades mecánicas mejoradas y a una fluidez particularmente adecuada. Sin desear quedar limitado, existe la idea de que los poliarilenéteres funcionalizados del componente (D) a causa de su estructura química y el índice de viscosidad definido interaccionan de forma sinérgica con las cargas, en particular fibras de vidrio. Preferentemente, las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención como componente (D) contienen al menos un poliarilenéter funcionalizado que contiene unidades estructurales de fórmula general I, tal como se define en el marco del componente (A1) o (A2), así como unidades estructurales de fórmula general IV:



35 en la que:

$n$  es 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6;  
 $\text{R}^1$  se refiere a hidrógeno, un grupo alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$  o  $-(\text{CH}_2)_n\text{-COOH}$ ;  
 $\text{Ar}^2$  y  $\text{Ar}^3$  pueden ser iguales o diferentes y representan, independientemente entre sí, un grupo arileno  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{18}$  e  
40  $\text{Y}$  reproduce un enlace químico o grupo que está seleccionado de  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $\text{S}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$  y  $-\text{CR}^a\text{R}^b-$ , pudiendo ser  $\text{R}^a$  y  $\text{R}^b$  iguales o distintos y representando, independientemente entre sí, respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  o arilo  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{18}$ .

Preferentemente, la proporción de unidades estructurales de acuerdo con la fórmula general IV con respecto a la suma de las unidades estructurales de acuerdo con la fórmula I y la fórmula IV es del 0,5 al 3 % en moles, preferentemente del 0,6 al 2 % en moles, de forma particularmente preferente del 0,7 al 1,5 % moles.

La proporción de unidades estructurales de acuerdo con la fórmula general IV con respecto a la suma de las

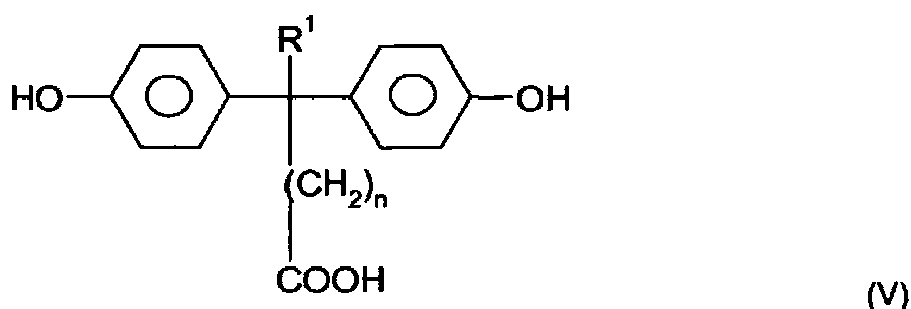
unidades estructurales de acuerdo con la fórmula I y fórmula IV se determina, en el marco de la presente invención, básicamente mediante espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  con una cantidad definida de 1,3,5-trimetoxibenceno como patrón interno. La transformación de % en peso a % en moles es conocida por el experto.

5 En el marco de la fórmula general IV se cumple, preferentemente,  $n = 2$  y  $\text{R}^1 = \text{metilo}$ . En el marco de la fórmula general IV se cumple además, preferentemente,  $\text{Ar}^2 = \text{Ar}^3 = 1,4\text{-fenileno}$  e  $\text{Y} = \text{-SO}_2\text{-}$ .

Los poliariléneteres (componente D) funcionalizados usados en las masas de moldeo de acuerdo con la invención son compuestos en sí conocidos o se pueden preparar según procedimientos conocidos.

10 Por ejemplo, los poliariléneteres funcionalizados del componente (D) se pueden obtener basándose en el documento EP-A-0 185 237 así como los procedimientos descritos por I. W. Parsons y col., en Polymer, 34, 2836 (1993) y T. Koch, H. Ritter, en Macromol. Phys. 195, 1709 (1994).

Los poliariléneteres, por tanto, se pueden obtener en particular mediante policondensación de compuestos de fórmula general V:



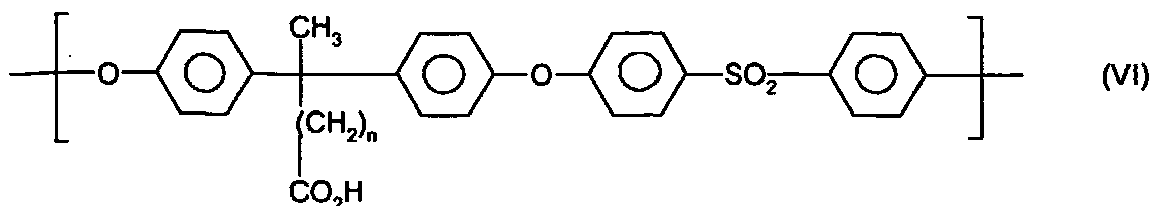
15 en la que  $\text{R}^1$  y  $n$  tienen los significados que se han indicado anteriormente, con al menos otro compuesto aromático reactivo frente a los compuestos de fórmula general V, tal como en particular 4,4'-diclorodifenilsulfona y, eventualmente, otros compuestos hidroxifuncionalizados tales como, por ejemplo, bisfenol A y/o bisfenol S y/o 4,4'-dihidroxibifenilo. Los reactivos adecuados son en general conocidos por el experto.

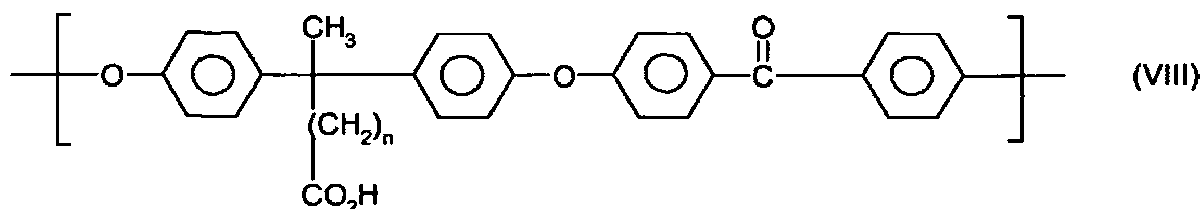
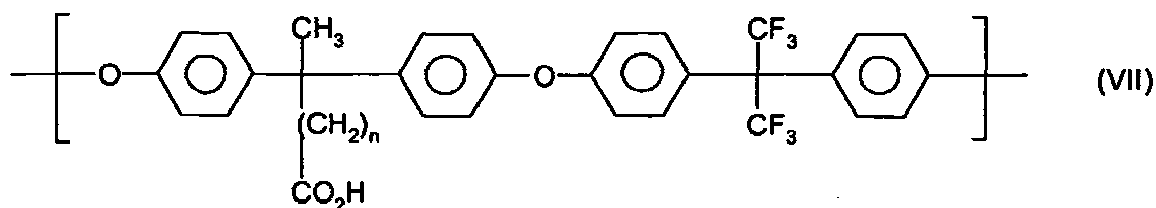
20 Para la preparación de los poliariléneteres funcionalizados del componente (D) se pueden emplear, en principio, también los procedimientos usados para los poliariléneteres del componente (A1), prefiriéndose también la polimerización en solución en disolventes apróticos dipolares con acción de bases.

Las explicaciones con respecto al componente (A1) en relación con elementos estructurales preferentes de fórmula general I se cumplen correspondientemente para los poliariléneteres funcionalizados del componente (D).

25 En particular, se prefiere que los poliariléneteres de los componentes (A1) y (D) sean estructuralmente similares, en particular que se basen en las mismas unidades estructurales de monómeros y se diferencien únicamente en relación con las unidades estructurales de fórmula general IV en el marco del componente (D). Se prefiere, en particular, que tanto el componente (A1) como el componente (D) se basen en unidades estructurales del tipo PESU, tal como se ha definido, anteriormente, o que tanto el componente (A1) como el componente (D) se basen en unidades estructurales del tipo PPSU, tal como se ha definido anteriormente, o que tanto el componente (A1) como el componente (D) se basen en unidades estructurales del tipo PSU, tal como se ha definido anteriormente. Por "basarse" se ha de entender en este contexto que tanto el componente (A1) como el componente (D) están constituidos por las mismas unidades estructurales y se diferencian únicamente por el hecho de que el componente (D) está funcionalizado adicionalmente y contiene, preferentemente, unidades estructurales de monómeros de fórmula general IV, tal como se ha definido anteriormente. De forma particularmente preferente, los poliariléneteres del componente (A1) y los poliariléneteres funcionalizados del componente (D) contienen, respectivamente, las mismas unidades estructurales de fórmula general I.

35 Son unidades estructurales adecuadas en el marco de la fórmula general IV en particular:





en las que n representa, respectivamente, un número entero de 0 a 4. La unidad estructural VI es muy particularmente preferente.

#### 5 Componente E

Las masas de moldeo termoplásticas de la presente invención contienen como componente (E) preferentemente al menos una carga en forma de fibras o partículas, de forma particularmente preferente en una cantidad del 5 al 70 % en peso, de forma muy particularmente preferente del 15 al 70 % en peso, en particular del 15 al 65 % en peso con respecto a, en total, el 100 % en peso de los componentes (A) a (F).

10 Las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener en particular cargas en forma de partículas o en forma de fibras, siendo particularmente preferidas las cargas en forma de fibras.

15 Son cargas en forma de fibras preferentes fibras de carbono, filamentos de titanato de potasio, fibras de aramida y de forma particularmente preferente fibras de vidrio. Con el uso de fibras de vidrio, las mismas para una mejor compatibilidad con el material de matriz pueden estar acabadas con un lubricante, preferentemente un lubricante de poliuretano y un adherente. Generalmente, las fibras de carbono y vidrio usadas tienen un diámetro en el intervalo de 6 a 20  $\mu\text{m}$ . Por tanto, el componente (E) está compuesto de forma particularmente preferente de fibras de vidrio.

La inclusión de las fibras de vidrio se puede realizar tanto en forma de fibras de vidrio cortas como en forma de mechas (rovings). En la pieza terminada de moldeo por inyección, la longitud media de las fibras de vidrio se encuentra, preferentemente, en el intervalo de 0,08 a 0,5 mm.

20 Las fibras de carbono o vidrio se pueden emplear también en forma de tejidos, esteras o mechas de filamentos de vidrio.

25 Como cargas en forma de partículas son adecuados ácido silícico amorfo, carbonatos tales como carbonato de magnesio y creta, cuarzo en polvo, mica, los más diversos silicatos tales como arcillas, muscovita, biotita, suzoíta, maletita de estaño, talco, clorita, flogopita, feldespato, silicatos de calcio tales como wollastonita o silicatos de aluminio tales como caolín, en particular caolín calcinado.

30 Son cargas en forma de partículas preferentes aquellas en las que al menos el 95 % en peso, preferentemente al menos el 98 % en peso de las partículas presentan un diámetro (mayor diámetro a través del centro geométrico), determinado en el producto terminado, de menos de 45  $\mu\text{m}$ , preferentemente menos de 40  $\mu\text{m}$  y cuya denominada relación de aspecto se encuentra en el intervalo de 1 a 25, preferentemente en el intervalo de 2 a 20, determinada en el producto terminado. La relación de aspecto es la relación de diámetro de partícula a espesor (mayor extensión con respecto a menor extensión respectivamente a través del centro geométrico).

35 A este respecto, los diámetros de partícula se pueden determinar, por ejemplo, tomando imágenes de microscopía electrónica de cortes delgados de la mezcla de polímeros y recurriendo a al menos 25, preferentemente al menos 50 partículas de carga para la evaluación. Asimismo se puede realizar la determinación de los diámetros de partícula por medio de análisis de sedimentación de acuerdo con Transactions of ASAE, página 491 (1983). La parte en peso de las cargas, cuyo diámetro asciende a menos de 40  $\mu\text{m}$ , se puede medir también mediante análisis granulométrico.

40 Se prefieren en particular como cargas en forma de partículas talco, caolín, tal como caolín calcinado o wollastonita o mezclas de dos o todas estas cargas. De estos se prefiere en particular talco con una proporción de al menos el 95 % en peso de partículas con un diámetro menor de 40  $\mu\text{m}$  y una relación de aspecto de 1,5 a 25, respectivamente determinada en el producto terminado. El caolín tiene, preferentemente, una proporción de al menos el 95 % en peso de partículas con un diámetro menor de 20  $\mu\text{m}$  y una relación de aspecto de 1,2 a 20, respectivamente determinada en el producto terminado.

Las masas de moldeo termoplásticas pueden contener, además, otros aditivos y/o coadyuvantes de procesamiento como componente F.

#### Componente F

5 Las masas de moldeo de acuerdo con la invención como constituyentes del componente (F) pueden contener coadyuvantes, en particular coadyuvantes de procesamiento, pigmentos, estabilizantes, agentes ignífugos o mezclas de diferentes aditivos. Son aditivos, por ejemplo, también retardadores de la oxidación, agentes contra descomposición térmica y descomposición por luz ultravioleta, agentes lubricantes y de desmoldeo, colorantes y plastificantes.

10 La proporción del componente (F) en la masa de moldeo de acuerdo con la invención en particular es del 0 al 30, preferentemente del 0 al 20 % en peso, en particular del 0 al 15 % en peso con respecto al peso total de los componentes (A) a (E). En el caso de que el componente E contenga estabilizantes, la proporción de estos estabilizantes habitualmente es de hasta el 2 % en peso, preferentemente del 0,01 al 1 % en peso, en particular del 0,01 al 0,5 % en peso con respecto a la suma de los % en peso de los componentes (A) a (E).

15 Los pigmentos y colorantes están contenidos generalmente en cantidades del 0 al 6, preferentemente del 0,05 al 5 y en particular del 0,1 al 3 % en peso con respecto a la suma de los % en peso de los componentes (A) a (F).

20 Los pigmentos para la coloración de termoplásticos en general son conocidos, véase, por ejemplo R. Gächter y H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, páginas 494 a 510. Como primer grupo preferente de pigmentos se han de mencionar pigmentos blancos, tales como óxido de cinc, sulfuro de cinc, blanco de albayalde  $[2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2]$ , blanco de sulfuro de cinc, blanco de antimonio y dióxido de titanio. De las modificaciones de cristal (tipo rutilo y anatasa) más habituales del dióxido de titanio se usa, en particular, la forma de rutilo para la coloración en blanco de las masas de moldeo de acuerdo con la invención. Son pigmentos de color negro que se pueden emplear de acuerdo con la invención negro de óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), negro de espinela  $[\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4]$ , negro de manganeso (mezcla de dióxido de manganeso, dióxido de silicio y óxido de hierro), negro de cobalto y negro de antimonio así como, de forma particularmente preferente, negro de humo que se emplea la mayoría de las veces en forma de negro de horno o gas. Véase para esto G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), página 78 y siguientes.

Para el ajuste de determinados tonos de color se pueden emplear pigmentos de color inorgánicos, tales como verde de óxido de cromo o pigmentos de color orgánicos, tales como pigmentos azoicos o ftalocianinas. Tales pigmentos son conocidos por el experto.

30 Los retardadores de la oxidación y estabilizantes térmicos que se pueden añadir a las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención son, por ejemplo, halogenuros de metales del Grupo I del sistema periódico, por ejemplo, halogenuros de sodio, potasio, litio, por ejemplo, cloruros, bromuros o yoduros. Además se pueden usar fluoruro de cinc y cloruro de cinc. Además se pueden emplear fenoles estéricamente impedidos, hidroquinonas, representantes sustituidos de este grupo, aminas aromáticas secundarias, eventualmente junto con ácidos que contienen fósforo o sus sales y mezclas de estos compuestos, preferentemente en concentraciones de hasta el 1 % en peso con respecto a la suma de los % en peso de los componentes (A) a (F).

Son ejemplos de estabilizantes UV distintas resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas que se emplean generalmente en cantidades de hasta el 2 % en peso.

40 Son agentes lubricantes y de desmoldeo que por regla general se añaden en cantidades de hasta el 1 % en peso con respecto a la suma de los % en peso de los componentes (A) a (F) alcohol estearílico, ésteres y amidas de alquilo de ácido esteárico, así como ésteres de pentaeritritol con ácidos grasos de cadena larga. Se pueden emplear también dialquilcetonas, por ejemplo, diestearilcetona.

45 Como constituyente preferente, las masas de moldeo de acuerdo con la invención contienen del 0,1 al 2, preferentemente del 0,1 al 1,75, de forma particularmente preferente del 0,1 al 1,5 % en peso y en particular del 0,1 al 0,9 % en peso (con respecto a la suma de los % en peso de los componentes (A) a (F)) de ácido esteárico y/o estearatos. En principio se pueden emplear también otros derivados de ácido esteárico, tales como ésteres de ácido esteárico.

50 El ácido esteárico se prepara preferentemente mediante hidrólisis de grasas. Los productos obtenidos a este respecto representan, habitualmente mezclas de ácido esteárico y ácido palmítico. Por lo tanto, tales productos tienen un amplio intervalo de reblandecimiento, por ejemplo, de 50 a 70 °C, dependiendo de la composición del producto. Preferentemente se usan productos con una proporción de ácido esteárico de más del 20, de forma particularmente preferente de más del 25 % en peso. Se puede usar también ácido esteárico puro (> 98 %).

55 Además, el componente (F) puede contener también estearatos. Se pueden preparar los estearatos mediante reacción de correspondientes sales de sodio con soluciones de sal de metal (por ejemplo,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ , sales de aluminio) o mediante reacción directa del ácido graso con hidróxido de metal (véase, por ejemplo, Baerlocher Additives, 2005). Preferentemente se usa triestearato de aluminio.

Como otros aditivos se consideran también los denominados agentes de nucleación tales como, por ejemplo, talco.

El orden en el que se mezclan los componentes (A) a (F) es discrecional.

5 Las masas de moldeo de acuerdo con la invención se pueden preparar según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo, extrusión. Las masas de moldeo de acuerdo con la invención se pueden preparar, por ejemplo, mezclando los componentes de partida en dispositivos de mezcla habituales, tales como extrusoras de husillo, preferentemente extrusoras de dos husillos, mezcladoras de Brabender, mezcladoras de Banbury o amasadoras y extruyendo a continuación. Después de la extrusión se enfría el extruido y se tritura. Se puede variar el orden de la mezcla de los componentes. Correspondientemente se pueden premezclar dos o más de dos componentes, sin embargo, también se pueden mezclar conjuntamente todos los componentes.

10 Para obtener una mezcla lo más homogénea posible es ventajoso un entremezclado intenso. Para esto se requieren generalmente tiempos medios de mezcla de 0,2 a 30 minutos a temperaturas de 290 a 380 °C, preferentemente de 300 a 370 °C. Después de la extrusión por norma general se enfría y tritura el extruido.

15 Las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención se pueden usar, ventajosamente, para la producción de piezas de moldeo, fibras, espumas o películas. Las masas de moldeo de acuerdo con la invención son particularmente adecuadas para la producción de piezas de moldeo para artículos domésticos, componentes eléctricos o electrónicos así como para la producción de piezas de moldeo para el sector de los vehículos, en particular automóviles.

Los siguientes ejemplos explican con más detalle la invención sin limitar la misma.

### Ejemplos

20 Los módulos de elasticidad, la resistencia a la rotura y el alargamiento a la rotura de las muestras se establecieron en el ensayo de tracción según ISO 527 en probetas de tipo haltera.

25 La resistencia a impacto de los productos que contienen fibra de vidrio se determinó en barras ISO según ISO 179 1 eU. La resistencia a impacto en probeta entallada de los productos no reforzados se determinó según ISO 179 1eB. En los productos no reforzados se determinó en lugar de la resistencia a la rotura la resistencia a tracción según ISO 527.

30 Se valoró la fluidez mediante la viscosidad en masa fundida. La estabilidad en masa fundida se determinó mediante un reómetro capilar. A este respecto se determinó la viscosidad aparente a 350 °C como función de la velocidad de cizalla en un viscosímetro capilar (Göttfert Kapillarviskosimeter Rheograph 2003) con un capilar circular de longitud 30 mm, un radio de 0,5 mm, un ángulo de entrada de la tobera de 180°, un diámetro del recipiente de depósito de la masa fundida de 12 mm y con un tiempo de precalentamiento de 5 minutos. Están indicados los valores determinados a 1000 Hz.

35 La determinación de la anisotropía de la rigidez se realizó en placas del siguiente modo: en una herramienta con bebedero de cinta se prepararon placas con la dimensión 150\*150\*3 mm<sup>3</sup>. A partir de estas placas se elaboraron respectivamente 5 barras de tracción mediante una fresa de alta velocidad. Las probetas se extrajeron en dirección de flujo (dirección y) o en perpendicular con respecto a esta (dirección x). En estas probetas se determinó el módulo de elasticidad en dirección de flujo o en perpendicular con respecto a la dirección de flujo.

Se determinó el índice de viscosidad de los poliariléneteres en solución al 1 % de *N*-metilpirrolidona a 25 °C de acuerdo con DIN EN ISO 1628-1.

#### Componente A1

40 Como componente A1-1 se usó una polietersulfona del tipo PESU con un índice de viscosidad de 49,0 ml/g (Ultrason® E 1010 de BASF SE). El producto usado presentaba el 0,16 % en peso de grupos terminales Cl y el 0,21 % en peso de grupos terminales OCH<sub>3</sub>.

#### Componente A2

45 Como componente A2-1 se usó una polietersulfona con un índice de viscosidad de 55,6 ml/g que presentaba el 0,20 % en peso de grupos terminales OH y el 0,02 % en peso de grupos terminales Cl.

#### Componente B

Como componente B-1 se usó un poli(sulfuro de fenileno) con un índice de viscosidad en masa fundida de 145 Pa\*s a 330 °C y un índice de cizalla de 1000 Hz.

#### Componente C

50 Como componente C-1 se usó un policarbonato hiperramificado que se preparó del siguiente modo:

El alcohol polifuncional, carbonato de dietilo y 0,15 % en peso de carbonato de potasio como catalizador (cantidad con respecto a la cantidad de alcohol) se dispusieron según las cantidades de preparación de acuerdo con la Tabla 1 en un matraz de tres bocas, equipado con agitador, refrigerante de reflujo y termómetro interno, la mezcla se calentó a 140 °C y se agitó a esta temperatura durante 2 h. A medida que progresaba la reacción, a este respecto se redujo la temperatura de la mezcla de reacción a causa del enfriamiento por ebullición del etanol liberado que se estableció. Entonces el refrigerante de reflujo se substituyó por un refrigerante descendente, se añadió con respecto a la cantidad de equivalentes de catalizador un equivalente de ácido fosfórico, se retiró mediante destilación etanol y se aumentó la temperatura de la mezcla de reacción lentamente a 160 °C. El alcohol retirado mediante destilación se recogió en un matraz redondo refrigerado, se pesó y se estableció la conversión de este modo con respecto a la posible reacción completa teórica porcentualmente (véase la Tabla 1).

A continuación, a 160 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 1 h se condujo nitrógeno seco a través de la mezcla de reacción para retirar cantidades residuales todavía presentes de monómeros. Después se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente.

Análítica de los policarbonatos de acuerdo con la invención:

Los policarbonatos se analizaron mediante cromatografía de permeación en gel con un refractómetro como detector. Como fase móvil se usó dimetilacetamida, como patrón para la determinación del peso molecular se empleó poli(metacrilato de metilo) (PPMA).

La determinación del índice de OH se realizó según DIN 53240, parte 2.

Tabla 1: sustancias de uso y productos finales

Alcohol	Proporción molar de alcohol a carbonato	Destilado, cantidad de alcohol con respecto a reacción completa % en moles	Peso molecular producto (g/mol) Mw Mn	Índice de OH de producto (mg KOH/g) según DIN 53240, parte 2
TPM x 1,2 OP	1:1	72	2300 1500	400
TMP = trimetilolpropano OP = óxido de propileno				

La denominación "TMP x 1,2 OP" aquí describe un producto que por mol de trimetilolpropano se ha hecho reaccionar con, como promedio, 1,2 moles de óxido de propileno.

#### Componente D

Como componente D-1 se usó una polietersulfona funcionalizada que se preparó del siguiente modo:

En atmósfera de nitrógeno se disolvieron 577,03 g de diclorodifenilsufona, 495,34 g de dihidroxidifenilsulfona y 5,73 g de ácido 4,4'-bis-hidroxifenilvalérico ("DPA") en 1053 ml de NMP y se mezclaron con 297,15 g de carbonato de potasio anhidro. La mezcla de reacción se calentó a 190 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 6 h. A continuación se diluyó la preparación con 1947 ml de NMP. Después de enfriamiento a  $T < 80$  °C se descargó la suspensión. Entonces se separaron los constituyentes insolubles mediante filtración. La solución obtenida se precipitó entonces en agua. El polvo blanco obtenido se extrajo entonces varias veces con agua caliente y a continuación se secó al vacío a 140 °C. La proporción de unidades de DPA se determinó mediante espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  con 1,3,5-trimetoxibenceno como patrón interno en el 0,9 % en moles, el índice de viscosidad del producto era 46,9 ml/g.

#### Componente E

Como componente E-1 se emplearon fibras de vidrio cortadas con una longitud de corte de 4,5 mm y un diámetro de fibra de 10  $\mu\text{m}$  que estaban provistas de un apresto de poliuretano.

## ES 2 450 123 T3

Tabla 2: propiedades de los combinados de poliariléneteres y poli(sulfuros de arileno) que contienen fibras de vidrio. La composición de las masas de moldeo termoplásticas está indicada en partes en peso (C = ensayo comparativo, n. d. no determinado).

Ensayo	C1	2	3	C4	5	6	C7
Componente A1-1	41	40,3	40	36	35,3	32,8	36
Componente A2-1	-	-	-	-	-	2,5	5
Componente B-1	14	13,7	13,5	14	13,7	13,7	14
Componente C-1	-	1	1,5	-	1	1	-
Componente D-1	-	-	-	5	5	5	-
Componente E-1	45	45	45	45	45	45	45
Módulo de elasticidad [GPa]	16,5	16,9	17,1	16,5	17,2	17,1	16,5
Alargamiento a la rotura [%]	1,4	1,6	1,7	1,9	2,0	2,1	1,5
Resistencia a la rotura [MPa]	148	161	162	161	167	169	152
ISO 179 1eU [kJ/m <sup>2</sup> ]	42	48	49	52	53	58	44
Viscosidad a 1000 Hz (350 °C)	554	487	423	567	479	414	562
Módulo de elasticidad de una placa (dirección de flujo y) [GPa]	12,6	14,1	14,3	12,7	13,9	14,0	12,7
Módulo de elasticidad de una placa (dirección x) [GPa]	7,9	9,7	10,3	8,2	9,8	9,9	7,9

5 Las masas de moldeo de acuerdo con la invención de acuerdo con la Tabla 2 se caracterizan por una fluidez mejorada con propiedades mecánicas al mismo tiempo buenas. Las masas de moldeo de acuerdo con la invención presentan, en particular, una rigidez elevada, cuya anisotropía es menor. Además está mejorada la resistencia a impacto. Tabla 3: propiedades de los combinados de poliariléneteres y poli(sulfuros de arileno). La composición de las masas de moldeo termoplásticas está indicada en partes en peso.

Ensayo	C8	9
Componente A1-1	80	79,2
Componente A2-1	-	-
Componente B-1	20	19,8
Componente C-1	-	1
Componente D-1	-	-
Componente E-1	-	-
Módulo de elasticidad [GPa]	2,85	2,84
Alargamiento a la rotura [%]	>40	>40
Resistencia a la rotura/resistencia a la tracción [MPa]	82,1	82,3
ISO 179 1 eB [kJ/m <sup>2</sup> ]	34	92
Viscosidad a 1000 Hz (350 °C)	217	167

10 Las masas de moldeo de acuerdo con la invención no reforzadas presentan una fluidez claramente mejorada con respecto al estado de la técnica así como una resistencia claramente mejorada a impacto de probeta entallada.

**REIVINDICACIONES**

1. Masas de moldeo termoplásticas que contienen los siguientes componentes:

- (A1) al menos un poliarilenéter con, como media, como máximo 0,5 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero,
- 5 (A2) opcionalmente al menos un poliarilenéter con, como media, al menos 1,5 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero,
- (B) al menos un poli(sulfuro de arileno),
- (C) al menos un polímero hiperramificado seleccionado de policarbonatos hiperramificados y poliésteres hiperramificados,
- 10 (D) opcionalmente al menos un poliarilenéter funcionalizado que comprende grupos carboxilo,
- (E) opcionalmente al menos una carga en forma de fibras o partículas y
- (F) opcionalmente otros aditivos y/o coadyuvantes de procesamiento.

2. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la reivindicación 1, que contienen del 20 al 89,9 % en peso del componente (A1), del 0 al 10 % en peso del componente (A2), del 5 al 65 % en peso del componente (B), del 0,1 al 5 % en peso del componente (C), del 0 al 15 % en peso del componente (D), del 5 al 70 % en peso del componente (E) y del 0 al 40 % en peso del componente (F), dando la suma de los % en peso de los componentes (A) a (F) con respecto a la cantidad total de los componentes (A) a (F) el 100 % en peso.

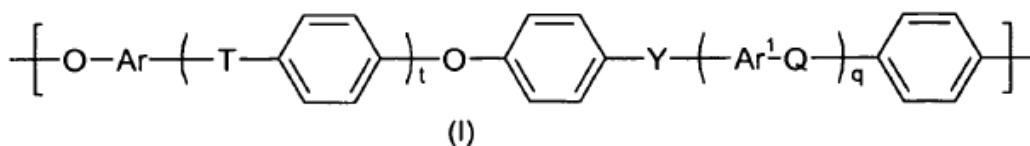
3. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que contienen del 20 al 83,9 % en peso del componente (A1), del 1 al 10 % en peso del componente (A2), del 5 al 65 % en peso del componente (B), del 0,1 al 5 % en peso del componente (C), del 0 al 15 % en peso del componente (D), del 10 al 70 % en peso del componente (E) y del 0 al 40 % en peso del componente (F), dando la suma de los % en peso de los componentes (A) a (F) con respecto a la cantidad total de los componentes (A) a (F) el 100 % en peso.

4. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en las que los poliarilenéteres (A1) presentan, como media, como máximo 0,1 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero y los poliarilenéteres (A2), como media, al menos 1,8 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero.

5. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en las que el componente (C) contiene al menos un policarbonato hiperramificado con un índice de OH de 1 a 600 mg de KOH/g de policarbonato de acuerdo con DIN 53240.

6. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en las que el componente (C) contiene al menos un poliéster hiperramificado del tipo  $A_xB_y$  con x al menos 1 e y al menos 2.

7. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en las que los poliarilenéteres de los componentes (A1) y eventualmente (A2) independientemente entre sí están constituidos por unidades estructurales de fórmula general I:



35 con los siguientes significados

- t, q: independientemente entre sí 0, 1, 2 o 3,
- Q, T, Y: independientemente entre sí, respectivamente, un enlace químico o grupo seleccionado de -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, S=O, C=O, -N=N- y -CR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>-, representando R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> independientemente entre sí, respectivamente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> y representando al menos uno de Q, T e Y -SO<sub>2</sub>- y
- 40 Ar, Ar<sup>1</sup>: independientemente entre sí, un grupo arileno C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>.

8. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la reivindicación 7, en las que los poliarilenéteres (A1) y (A2) están constituidos por las mismas unidades estructurales de acuerdo con la fórmula general I.

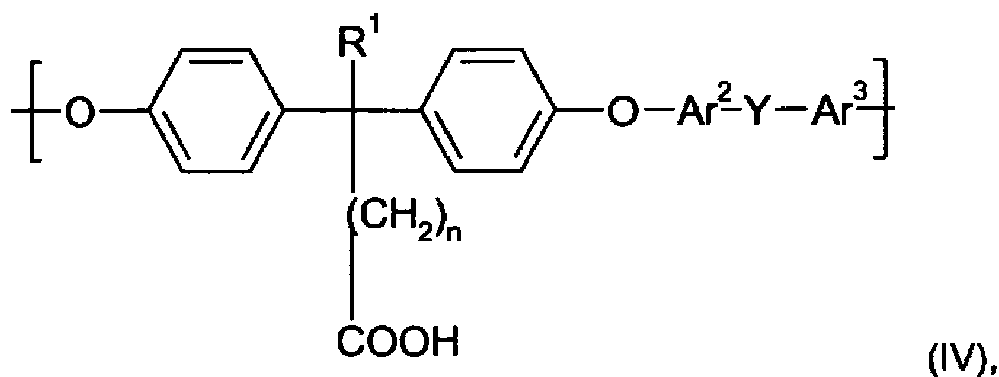
9. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en las que Q, T e Y en la fórmula (I) están seleccionados independientemente entre sí de -O- y -SO<sub>2</sub>- y al menos uno de Q, T e Y representa -SO<sub>2</sub>-.

10. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 7 a 9, en las que Ar y Ar<sup>1</sup> en la fórmula (I) están seleccionados independientemente entre sí del grupo compuesto por 1,4-fenileno, 1,3-fenileno, naftileno y 4,4'-bisfenileno.



11. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, que contienen como componente (D) al menos un poliarilenoéter funcionalizado que comprende grupos carboxilo con un índice de viscosidad de acuerdo con DIN EN ISO 1628-1 de 45 a 65 ml/g medido en solución al 1 % en peso en *N*-metil-2-pirrolidona a 25 °C.

5 12. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, en las que el poliarilenoéter funcionalizado que comprende grupos carboxilo contiene unidades estructurales de fórmula general I tal como se ha definido en una o varias de las reivindicaciones 5 a 8 así como unidades estructurales de fórmula general IV:



10 en la que

- n representa un número entero de 0 a 6 y
- R<sup>1</sup>, H, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> o -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOH
- Ar<sup>2</sup> y Ar<sup>3</sup>, independientemente entre sí, un grupo arileno C<sub>6</sub> a C<sub>18</sub> e
- Y significa un enlace químico o grupo seleccionado de -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, S=O, C=O, -N=N- y -CR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>-, representando R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup>, independientemente entre sí, respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>.

13. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la reivindicación 12, en las que la proporción de las unidades estructurales de acuerdo con la fórmula general (IV) con respecto a la suma de las unidades estructurales de acuerdo con la fórmula (I) y fórmula (IV) asciende a del 0,5 al 2 % en moles, preferentemente del 0,7 al 1,5 % en moles.

14. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en las que n = 2 y R<sup>1</sup> = metilo.

15. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 12 a 14, en las que Ar<sup>2</sup> = Ar<sup>3</sup> = 1,4-fenileno e Y = -SO<sub>2</sub>-.

16. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 15, en las que los poli(sulfuros de arileno) del componente (B) están constituidos del 30 al 100 % en peso por unidades de repetición de acuerdo con la fórmula general -Ar-S-, representando -Ar- un grupo arileno con 6 a 18 átomos de carbono.

17. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 16, en las que el componente (B) es poli(sulfuro de fenileno), preferentemente poli(sulfuro de 1,4-fenileno).

18. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 17, en las que el componente (D) está constituido por fibras de vidrio.

19. Procedimiento para la preparación de masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 18 que comprende la mezcla de los componentes (A) a (F) en un dispositivo de mezcla.

20. Uso de masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 18 para la producción de piezas de moldeo, fibras, espumas o películas.

21. Piezas de moldeo, fibras, espumas o películas que contienen masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 18.