

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 712**

51 Int. Cl.:

B32B 7/00 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08G 83/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2006 E 06763688 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2015 EP 1893403**

54 Título: **Cuerpo moldeado de múltiples componentes con capas de poliéster**

30 Prioridad:

14.06.2005 DE 102005027549

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

23.06.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**EIPPER, ANDREAS;
BRUCHMANN, BERND;
WEISS, CARSTEN;
VÖLKEL, MARK;
ROSENAU, BERNHARD;
GINSS, CHRISTOPHE y
HÖFLI, KURT**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 538 712 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

Cuerpo moldeado de múltiples componentes con capas de poliéster

La invención se refiere a un procedimiento mejorado para la fabricación de cuerpos moldeados de múltiples componentes y a los cuerpos moldeados de múltiples componentes que pueden obtenerse según esto.

5 De acuerdo con esto se encontró un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados de múltiples componentes, que está caracterizado por que al menos una capa del cuerpo moldeado está constituida por una masa moldeable termoplástica compuesta de

A) del 10 % al 99,99 % en peso al menos de un poliéster termoplástico,

B) del 0,01 % al 50 % en peso

10 B1) al menos de un policarbonato altamente ramificado o híper-ramificado con un índice de OH de 1 mg de KOH/g a 600 mg de KOH/g de policarbonato (de acuerdo con la norma DIN 53240, parte 2), o

B2) al menos de un poliéster altamente ramificado o híper-ramificado del tipo A_xB_y con x al menos 1,1 e y al menos 2,1 o sus mezclas y

C) del 0 % al 60 % en peso de otros aditivos,

15 resultando la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) a C) el 100 %.

El revestimiento de polímeros con metales representa actualmente una etapa de procesamiento decisiva para muchas aplicaciones. Tanto para aplicaciones decorativas (láminas para envasado, láminas para regalo, griferías sanitarias, revestimiento decorativo de carcasas etc.), en el sector electrónico (por ejemplo apantallamiento EMV, fabricación de placas de circuito impreso etc.) como en la tecnología de iluminación (por ejemplo reflectores de faros de automóviles, piezas reflectantes en unidades de iluminación internas etc.) es necesaria una metalización de superficies poliméricas.

20 La metalización de plásticos se realizaba hasta ahora mediante procedimientos químico-galvánicos. Según esto debe tratarse previamente la superficie mediante corrosión en ácido cromosulfúrico, lo que es costoso y perjudicial para el medio ambiente (Kunststoffe 1999, 53, 3). Para evitar el ácido cromosulfúrico tóxico pueden metalizarse físicamente plásticos mediante procedimientos de deposición a vapor a vacío (*physical vapour deposition*, PVD). En caso de poliéster, para este procedimiento físico debe realizarse un pretratamiento caro mediante por ejemplo plasma de oxígeno para obtener una adherencia suficiente (Surface and Coatings Technology 1997, 372-377; J. Electrochemical Soc. 1997, 144, 3, 1131-1135; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 151 1999, 279-284).

30 Un problema general en todas las piezas moldeadas estructuradas con múltiples capas es mejorar la adherencia de las capas en caso de capas de plástico en unión con otros materiales (véase por ejemplo el documento US 6.497.959).

35 Por el documento WO 2006/042673 se conocen ya masas moldeables termoplásticas, en las que al menos un homopolímero o copolímero de polioximetileno se mezcla con al menos un policarbonato altamente ramificado o híper-ramificado o al menos un poliéster altamente ramificado o híper-ramificado o sus mezclas así como otros aditivos.

Por tanto, el objetivo de la presente invención era mejorar la adherencia de las capas de cuerpos moldeados de múltiples componentes.

40 De acuerdo con esto se encontró un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados de múltiples componentes, que está caracterizado por que al menos una capa del cuerpo moldeado está constituida por una masa moldeable termoplástica compuesta de

A) del 10 % al 99,99 % en peso al menos de un poliéster termoplástico,

B) del 0,01 % al 50 % en peso

45 B1) al menos de un policarbonato altamente ramificado o híper-ramificado con un índice de OH de 1 mg de KOH/g a 600 mg de KOH/g de policarbonato (de acuerdo con la norma DIN 53240, parte 2) o

B2) al menos de un poliéster altamente ramificado o híper-ramificado de tipo A_xB_y con x al menos 1,1 e y al menos 2,1 o sus mezclas y

C) del 0 % al 60 % en peso de otros aditivos,

resultando la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) a C) el 100 %.

50 Como componente (A), las masas moldeables de acuerdo con la invención contienen del 10 % al 99,99 %, preferentemente del 30 % al 99,5 % y en particular del 30 % al 99,3 % en peso de al menos de un poliéster termoplástico que es distinto de B).

Generalmente se usan poliésteres A) a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos y de un compuesto de dihidroxilo alifático o aromático.

Un primer grupo de poliésteres preferentes son poli(tereftalatos de alquileno), en particular aquéllos con 2 a 10 átomos de C en la parte alcohol.

5 Los poli(tereftalatos de alquileno) de este tipo se conocen en sí y están descritos en la bibliografía. Éstos contienen un anillo aromático en la cadena principal que procede del ácido dicarboxílico aromático. El anillo aromático también puede estar sustituido, por ejemplo con halógeno tal como cloro y bromo o con grupos alquilo C₁-C₄ tales como grupos metilo, etilo, i-propilo n-propilo y n-butilo, i-butilo o t-butilo.

Estos poli(tereftalatos de alquileno) pueden prepararse mediante reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos, sus ésteres u otros derivados formadores de ésteres con compuestos de dihidroxilo alifáticos de manera en sí conocida.

10 Como ácidos dicarboxílicos preferentes pueden mencionarse ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido tereftálico y ácido isoftálico o sus mezclas. Hasta el 30 % en mol, preferentemente no más del 10 % en mol de los ácidos dicarboxílicos aromáticos pueden sustituirse por ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos tales como ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecandioico y ácidos ciclohexanodicarboxílicos.

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

20 Como poliésteres (A) especialmente preferentes pueden mencionarse poli(tereftalatos de alquileno) que se derivan de alcanodiolos con 2 a 6 átomos de C. De éstos se prefieren en particular poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno) y poli(tereftalato de butileno) o sus mezclas. Además se prefieren PET y/o PBT que contienen hasta el 1 % en peso, preferentemente hasta el 0,75 % en peso de 1,6-hexanodiol y/o 2-metil-1,5-pentanodiol como otras unidades monoméricas.

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

25 En particular se prefieren poliésteres cuyo contenido en grupos terminales carboxilo asciende a hasta 100 mval/kg, preferentemente hasta 50 mval/kg y en particular hasta 40 mval/kg de poliéster. Los poliésteres de este tipo pueden prepararse por ejemplo según el procedimiento del documento DE-A 44 01 055. El contenido en grupos terminales carboxilo se determina habitualmente mediante procedimientos de titulación (por ejemplo potenciometría).

30 En particular, las masas moldeables preferentes contienen como componente A) una mezcla de poliésteres que se distinguen de PBT, tales como por ejemplo poli(tereftalato de etileno) (PET). La proporción por ejemplo del poli(tereftalato de etileno) asciende preferentemente en la mezcla a hasta el 50 % en peso, en particular del 10 % al 35 % en peso, con respecto al 100 % en peso de A).

Además es ventajoso usar material reciclado de PET (también denominados *scrap-PET* (material desechado de PET)) eventualmente en mezcla con poli(tereftalatos de alquileno) tales como PBT.

Por materiales reciclados se entiende en general:

35 1) el denominado material reciclado post-industrial: según esto se trata de desechos de producción en la policondensación o en el procesamiento, por ejemplo, de mazarotas en el procesamiento de moldeo por inyección, mercancía de partida en el procesamiento de moldeo por inyección o extrusión o cortes de borde de placas o láminas extruidas.

40 2) material reciclado post-consumidor: según esto se trata de artículos de plástico que se recopilan y se procesan tras el uso por el consumidor final. El artículo que domina con creces cuantitativamente son botellas moldeadas por soplado de PET para agua mineral, refrescos y zumos.

45 Los dos tipos de material reciclado pueden encontrarse o bien como material molido o en forma de granulado. En el último caso se funden y se granulan los materiales reciclados brutos tras la separación y limpieza en una prensa extrusora. Mediante esto se facilita en la mayoría de los casos el manejo, la capacidad de flujo y la capacidad de dosificación para otras etapas de procesamiento.

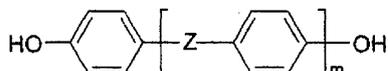
Pueden usarse materiales reciclados tanto granulados como que se encuentran como material molido, debiendo ascender la longitud de borde máxima a 10 mm, preferentemente a menos de 8 mm.

50 Debido a la división hidrolítica de poliésteres en el procesamiento (mediante trazas de humedad) se recomienda secar previamente el material reciclado. El contenido en humedad residual tras el secado asciende preferentemente a < 0,2 %, en particular a < 0,05 %.

Como otro grupo pueden mencionarse poliésteres completamente aromáticos que se derivan de ácidos dicarboxílicos aromáticos y compuestos de dihidroxilo aromáticos.

Como ácidos dicarboxílicos aromáticos son adecuados los compuestos ya descritos en los poli(tereftalatos de alquileno). Preferentemente se usan mezclas compuestas del 5 % al 100 % en mol de ácido isoftálico y del 0 % al 95 % en mol de ácido tereftálico, en particular mezclas de aproximadamente el 80 % de ácido tereftálico con el 20 % de ácido isoftálico a aproximadamente mezclas equivalentes de estos dos ácidos.

5 Los compuestos de dihidroxilo aromáticos tienen preferentemente la fórmula general



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

Como cuerpo principal de estos compuestos se mencionan por ejemplo

15 dihidroxidifenilo,
di-(hidroxifenil)alcano,
di-(hidroxifenil)cicloalcano,
sulfuro de di-(hidroxifenilo),
di-(hidroxifenil)éter,
di-(hidroxifenil)cetona,
di-(hidroxifenil)sulfóxido,
20 α,α' -di-(hidroxifenil)-dialquilbenceno,
di-(hidroxifenil)sulfona,
di-(hidroxibenzoil)benceno,
resorcina e
hidroquinona así como sus derivados con núcleo alquilado o con núcleo halogenado.

De estos se prefieren

25 4,4'-dihidroxidifenilo,
2,4-di-(4'-hidroxifenil)-2-metilbutano
 α,α' -di-(4'-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno,
2,2-di-(3'-metil-4'-hidroxifenil)propano y
2,2-di-(3'-cloro-4'-hidroxifenil)propano,

30 así como en particular

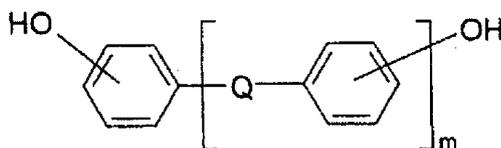
2,2-di-(4'-hidroxifenil)propano
2,2-di-(3',5'-diclorodihidroxifenil)propano,
1,1-di-(4'-hidroxifenil)ciclohexano,
3,4'-dihidroxibenzofenona,
35 4,4'-dihidroxidifenilsulfona y
2,2-di-(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)propano

o sus mezclas.

40 Lógicamente pueden usarse también mezclas de poli(tereftalatos de alquileno) y poliésteres completamente aromáticos. Estos contienen en general del 20 % al 98 % en peso del poli(tereftalato de alquileno) y del 2 % al 80 % en peso del poliéster completamente aromático.

Lógicamente pueden usarse también copolímeros de bloque de poliéster tales como copolietésteres. Los productos de este tipo son en sí conocidos y están descritos en la bibliografía, por ejemplo en el documento US_A 3 651 014. También pueden obtenerse comercialmente los correspondientes productos, por ejemplo Hytrel® (DuPont).

45 Como poliésteres se entenderá de acuerdo con la invención también policarbonatos libres de halógeno. Los policarbonatos libres de halógeno adecuados son por ejemplo aquéllos a base de difenoles de fórmula general



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

Los difenoles pueden tener en los restos fenileno también sustituyentes tales como alquilo C₁ a C₆ o alcoxilo C₁ a C₆.

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

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

Los policarbonatos adecuados pueden estar ramificados de manera conocida, y de manera concreta preferentemente mediante la incorporación del 0,05 % al 2,0 % en mol, con respecto a la suma de los difenoles usados, de compuestos al menos trifuncionales, por ejemplo aquéllos con tres o más de tres grupos OH fenólicos.

Como especialmente adecuados han resultado policarbonatos que presentan viscosidades relativas η_{rel} de 1,10 a 1,50, en particular de 1,25 a 1,40. Esto corresponde a pesos moleculares promedio M_w (promedio en peso) de 10.000 g/mol a 200.000, preferentemente de 20.000 g/mol a 80.000 g/mol.

Los difenoles de la fórmula general son en sí conocidos o pueden prepararse según procedimientos conocidos.

La preparación de los policarbonatos puede realizarse por ejemplo mediante reacción de los difenoles con fosgeno según el procedimiento de superficie límite de fases o con fosgeno según el procedimiento en fase homogénea (el denominado procedimiento de piridina), obteniéndose el peso molecular que va a ajustarse respectivamente de manera conocida mediante una correspondiente cantidad de agentes interruptores de cadena conocidos. (con respecto a los policarbonatos que contienen polidiorganosiloxanos véase por ejemplo el documento DE-OS 33 34 782).

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

Los policarbonatos libres de halógeno en el sentido de la presente invención significa que los policarbonatos están constituidos por difenoles libres de halógeno, agentes interruptores de cadena libres de halógeno y eventualmente agentes de ramificación libres de halógeno, no pudiéndose considerar el contenido en cantidades de ppm subordinadas de cloro saponificable, que resulta por ejemplo de la preparación de los policarbonatos con fosgeno según el procedimiento de superficie límite de fases, como que contiene halógeno en el sentido de la invención. Los policarbonatos de este tipo con contenidos de ppm en cloro saponificable son policarbonatos libres de halógeno en el sentido de la presente invención.

Como otros componentes A) adecuados se mencionan poliéstercarbonatos amorfos, sustituyéndose en la preparación fosgeno por unidades de ácido dicarboxílico aromático tales como unidades de ácido isoftálico y/o ácido tereftálico. Para particularidades más detalladas se remite en este punto al documento EP-A 711 810.

Otros copolicarbonatos adecuados con restos cicloalquilo como unidades monoméricas se describen en el documento EP-A 365 916.

Además puede sustituirse bisfenol A por bisfenol TMC. Los policarbonatos de este tipo pueden obtenerse con la marca registrada APEC HT® de la empresa Bayer.

Como componente B), las masas moldeables de acuerdo con la invención contienen del 0,01 % al 50 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 20 % en peso y en particular del 0,7 % al 10 % en peso B1) al menos de un policarbonato altamente ramificado o híper-ramificado, con un índice de OH de 1 mg de KOH/g a 600 mg de KOH/g, preferentemente de 10 mg de KOH/g a 550 mg de KOH/g y en particular de 50 mg de KOH/g a 550 mg de KOH/g de policarbonato (de acuerdo con la norma DIN 53240, parte 2) o al menos de un poliéster híper-ramificado como componente B2) o sus mezclas tal como se explica a continuación.

Por policarbonatos híper-ramificados B1) se entiende en el contexto de esta invención macromoléculas no reticuladas con grupos hidroxilo y carbonato, que son irregulares tanto estructuralmente como molecularmente. Éstas pueden estar estructuradas por un lado partiendo de una molécula central de manera análoga a dendrímeros, sin embargo con longitud de cadena irregular de las ramas. Éstas pueden estar estructuradas por otro lado también de manera lineal, con grupos laterales funcionales o sin embargo, como combinación de los dos extremos, pueden presentar partes de la molécula lineales y ramificadas. Con respecto a la definición de polímeros dendrímeros e híper-ramificados véase también P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey *et al.*, Chem. Eur. J. 2000, 6, N.º 14, 2499.

Por "híper-ramificado" se entiende en relación con la presente invención que el grado de ramificación (*degree of branching*, DB), es decir el número promedio de enlaces dendríticos más el número promedio de grupos terminales por molécula, asciende a del 10 % al 99,9 %, preferentemente del 20 % al 99 %, de manera especialmente preferente del 20 - 95 %.

- 5 Por "dendrímico" se entiende en relación con la presente invención que el grado de ramificación asciende a del 99,9 - 100 %. Con respecto a la definición del "*degree of branching*" véase H. Frey *et al.*, Acta Polym. 1997, 48, 30 y se define como

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

- 10 (significando T el número promedio de las unidades monoméricas terminales, Z el número promedio de las unidades monoméricas ramificadas y L el número promedio de las unidades monoméricas lineales en las macromoléculas de las respectivas sustancias).

Preferentemente, el componente B1) presenta una media numérica del peso molecular M_n de 100 g/mol a 15.000 g/mol, preferentemente de 200 g/mol a 12.000 g/mol y en particular de 500 g/mol a 10.000 g/mol (CPG, patrón PMMA).

- 15 La temperatura de transición vítrea T_g asciende en particular a de -80 °C a +140 °C, preferentemente de -60 °C a 120 °C (de acuerdo con CCF, norma DIN 53765).

En particular, la viscosidad (mPas) a 23 °C (de acuerdo con la norma DIN 53019) asciende a de 50 a 200.000, en particular de 100 a 150.000 y de manera muy especialmente preferente de 200 a 100.000.

- 20 El componente B1) puede obtenerse preferentemente mediante un procedimiento que comprende al menos las siguientes etapas:

- 25 a) hacer reaccionar al menos un carbonato orgánico (A) de fórmula general $RO[(CO)]_nOR$ con al menos un alcohol alifático, alifático/aromático o aromático (B) que presenta al menos 3 grupos OH, con eliminación de alcoholes ROH para dar uno o varios productos de condensación (K), tratándose en el caso de R respectivamente de manera independiente entre sí de un resto hidrocarburo de cadena lineal o ramificado alifático, aromático/alifático o aromático con 1 a 20 átomos de C y pudiendo estar unidos entre sí los restos R también con formación de un anillo y representando n un número entero entre 1 y 5, o

ab) hacer reaccionar fosgeno, difosgeno o trifosgeno con alcohol (B), mencionado anteriormente, con eliminación de ácido clorhídrico así como

- 30 b) hacer reaccionar de manera intermolecular los productos de condensación (K) para dar un policarbonato altamente funcional, altamente ramificado o híper-ramificado,

seleccionándose la proporción de cantidad de los grupos OH con respecto a los carbonatos en la mezcla de reacción de modo que los productos de condensación (K) presenten en promedio o bien un grupo carbonato y más de un grupo OH o un grupo OH y más de un grupo carbonato.

Como material de partida puede usarse fosgeno, difosgeno o trifosgeno, prefiriéndose carbonatos orgánicos.

- 35 En caso de los restos R de los carbonatos orgánicos (A) usados como material de partida de fórmula general $RO(CO)_nOR$ se trata respectivamente de manera independiente entre sí de un resto hidrocarburo de cadena lineal o ramificado 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 hidrocarburo alifático y de manera especialmente preferente de un resto alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 5 átomos de C, o de un resto fenilo sustituido o no sustituido.

En particular se usan carbonatos sencillos de fórmula $RO(CO)_nOR$; n asciende preferentemente a de 1 a 3, en particular a 1.

- 45 Los carbonatos de dialquilo o de diarilo pueden prepararse por ejemplo a partir de la reacción de alcoholes alifáticos, aralifáticos o aromáticos, preferentemente monoalcoholes con fosgeno. Además pueden prepararse también a través de carbonilación oxidativa de los alcoholes o fenoles por medio de CO en presencia de metales nobles, oxígeno o NO_x . Con respecto a 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.

Los ejemplos de carbonatos adecuados comprenden carbonatos alifáticos, aromático/alifáticos o aromáticos tales como carbonato de etileno, carbonato de 1,2-propileno 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.

- 5 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 tricarbonato de di(-t-butilo).

Preferentemente se usan carbonatos alifáticos, en particular aquéllos 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.

- 10 Los carbonatos orgánicos se hacen reaccionar con al menos un alcohol alifáticos (B) que presenta 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(hidroxiometil)amina, tris(hidroxietyl)amina, tris(hidroxiopropil)amina, pentaeritritol, diglicerina, triglicerina, poliglicerinas, bis(tri-metilolpropano), tris(hidroxiometil)isocianurato, tris(hidroxietyl)isocianurato, floroglucinol, trihidroxitolueno, trihidroxidimetilbenceno, floroglúcidos, hexahidroxibenceno, 1,3,5-bencenotrimetanol, 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)metano, 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)etano, bis(tri-metilolpropano) o azúcares, tales como por ejemplo glucosa, poliéteroles trifuncionales o con funcionalidad superior a base de alcoholes trifuncionales o con funcionalidad superior y óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o poliésteroles. A este respecto se prefieren especialmente glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, así como sus poliéteroles a base de óxido de etileno u óxido de propileno.

- 20

Estos alcoholes polifuncionales pueden usarse también en mezcla con alcoholes difuncionales (B), con la condición de que la funcionalidad OH promedio de todos los alcoholes usados conjuntamente sea mayor de 2. Los ejemplos de compuestos adecuados con dos grupos OH comprenden etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol y 1,4-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,3-pentanodiol 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, sulfuro de bis-(4-bis(hidroxifenilo)), bis(4-hidroxifenil)sulfona, bis(hidroxiometil)benceno, bis(hidroxiometil)tolueno, bis(p-hidroxifenil)metano, bis(p-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(p-hidroxifenil)ciclohexano, dihidroxibenzofenona, poliéterpolioles difuncionales a base de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, politetrahidrofurano, policaprolactona o poliésteroles a base de dioles y ácidos dicarboxílicos.

- 25
- 30

Los dioles sirven para el ajuste fino de las propiedades del policarbonato. En caso de que se usen alcoholes difuncionales, el experto determina la proporción de alcoholes difuncionales (B') con respecto a los alcoholes al menos trifuncionales (B) dependiendo de la propiedades deseadas del policarbonato. En el caso normal, la cantidad del o de los alcoholes (B') asciende a del 0 % al 50 % en mol con respecto a la cantidad total de todos los alcoholes (B) y (B') juntos. Preferentemente, la cantidad asciende a del 0 % al 45 % en mol, de manera especialmente preferente del 0 % al 35 % en mol y de manera muy especialmente preferente del 0 % al 30 % en mol.

- 35

La reacción de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con el alcohol o mezcla de alcoholes se realiza por regla general con eliminación de ácido clorhídrico, la reacción de los carbonatos con el alcohol o mezcla de alcoholes para dar el policarbonato altamente funcional, altamente ramificado de acuerdo con la invención se realiza con eliminación del alcohol monofuncional o fenol de la molécula de carbonato.

- 40

Los policarbonatos altamente funcionales, altamente ramificados formados según el procedimiento de acuerdo con la invención están terminados tras la reacción, o sea sin otra modificación, con grupos hidroxilo y/o con grupos carbonato. Éstos 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.

- 45

Por policarbonato altamente funcional ha de entenderse en el contexto de esta invención un producto que además de los grupos carbonato que forman la estructura básica polimérica presenta de manera terminal o lateral además al menos tres, preferentemente al menos seis, más preferentemente al menos diez grupos funcionales. En caso de los grupos funcionales se trata de grupos carbonato y/o de grupos OH. El número de grupos funcionales terminales o laterales no está limitado en principio hacia arriba, sin embargo los productos con número de grupos funcionales muy alto pueden presentar propiedades indeseadas, tales como por ejemplo alta viscosidad o mala solubilidad. Los policarbonatos altamente funcionales de la presente invención presentan al menos no más de 500 grupos funcionales terminales o laterales, preferentemente no más de 100 grupos funcionales terminales o laterales.

- 50
- 55

En la preparación de los policarbonatos altamente funcionales B1) es necesario ajustar la proporción de compuestos que contienen los grupos OH con respecto a fosgeno o carbonato de modo que el producto de condensación más

sencillo resultante (denominado a continuación producto de condensación (K)) contiene en promedio o bien un grupo carbonato o grupo carbamoilo y más de un grupo OH o un grupo OH y más de un grupo carbonato o grupo carbamoilo. La estructura más sencilla del producto de condensación (K) a partir de un carbonato (A) y un dialcohol (B) da como resultado a este respecto la disposición XY_n o Y_nX , en la que X representa un grupo carbonato, Y representa un grupo hidroxilo y n representa por regla general un número entre 1 y 6, preferentemente entre 1 y 4, de manera especialmente preferente entre 1 y 3. El grupo reactivo que resulta a este respecto como grupo individual se denomina a continuación generalmente "grupo focal".

5

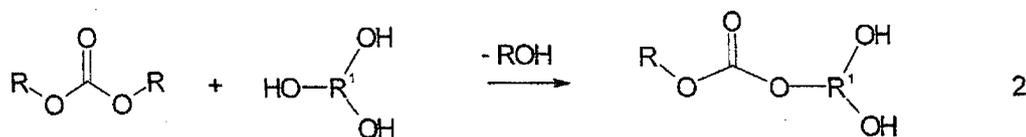
Si, por ejemplo en la preparación del producto de condensación más sencillo (K) a partir de un carbonato y un alcohol dihidroxilado se encuentra la proporción de conversión en 1:1, entonces resulta en promedio una molécula de tipo XY, ilustrada mediante la fórmula general 1.

10

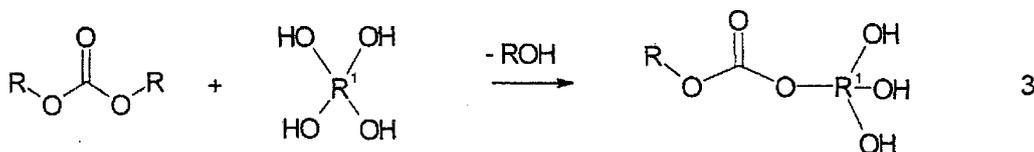


En la preparación del producto de condensación (K) a partir de un carbonato y un alcohol trihidroxilado con una proporción de conversión de 1 : 1 resulta en promedio una molécula de tipo XY_2 , ilustrada mediante la fórmula general 2. En este caso el grupo focal es un grupo carbonato.

15



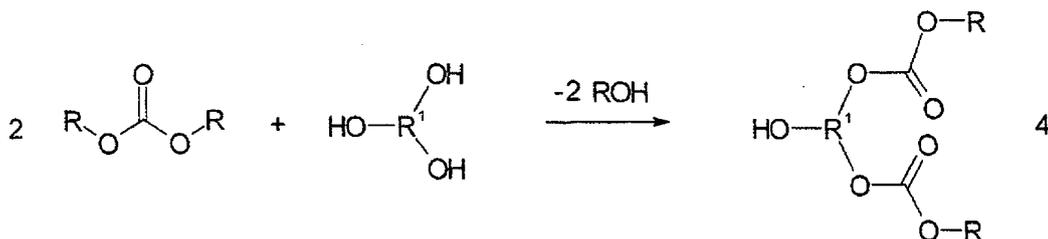
En la preparación del producto de condensación (K) a partir de un carbonato y un alcohol tetrahidroxiado igualmente con la proporción de conversión 1 : 1 resulta en promedio una molécula de tipo XY_3 , ilustrada mediante la fórmula general 3. En este caso el grupo focal es un grupo carbonato.



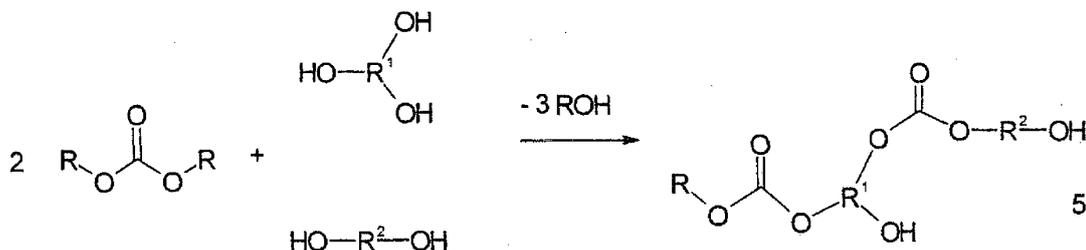
20 En las fórmulas 1 a 3, R tiene el significado definido anteriormente y R^1 representa un resto alifático o aromático.

Además puede realizarse la preparación del producto de condensación (K) por ejemplo también a partir de un carbonato y un alcohol trihidroxilado, ilustrado mediante la fórmula general 4, encontrándose la proporción de conversión en 2:1 molar. En este caso resulta en promedio una molécula de tipo X_2Y , en este caso el grupo focal es un grupo OH. En la fórmula 4, R y R^1 tienen el mismo significado que en las fórmulas 1 a 3.

25



Si a los componentes se añaden adicionalmente compuestos difuncionales, por ejemplo un dicarbonato o un diol, entonces esto provoca un alargamiento de la cadena, tal como se ilustra por ejemplo en la fórmula general 5. Resulta de nuevo en promedio una molécula de tipo XY_2 , siendo el grupo focal un grupo carbonato.



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

Pueden usarse también varios productos de condensación (K) para la síntesis. Según esto pueden usarse por un lado varios alcoholes o varios carbonatos. Además, mediante la elección de la proporción de los alcoholes usados y de los carbonatos o de los fosgenos pueden obtenerse mezclas de distintos productos de condensación de diferente estructura. Esto se explica a modo de ejemplo en el ejemplo de la reacción de un carbonato con un alcohol trihidroxilado. Si se usan los productos de partida en la proporción 1:1, tal como se representa en (II), entonces se obtiene una molécula XY_2 . Si se usan los productos de partida en la proporción 2:1, tal como se representa en (IV), entonces se obtiene una molécula X_2Y . En una proporción entre 1:1 y 2:1 se obtiene una mezcla de moléculas XY_2 y X_2Y .

Los productos de condensación (K) sencillos descritos a modo de ejemplo en las fórmulas 1 - 5 reaccionan de acuerdo con la invención preferentemente de manera intermolecular con formación de productos de policondensación altamente funcionales, denominados a continuación productos de policondensación (P). La reacción para dar el producto de condensación (K) y para dar el producto de policondensación (P) se realiza habitualmente a una temperatura de 0 °C a 250 °C, preferentemente a de 60 °C a 160 °C en sustancia o en disolución. A este respecto pueden usarse generalmente todos los disolventes que sean inertes frente a los respectivos productos de partida. Preferentemente se usan disolventes orgánicos, tales como por ejemplo decano, dodecano, benceno, tolueno, clorobenceno, xileno, dimetilformamida, dimetilacetamida o disolvente nafta.

En una forma de realización preferente se realiza la reacción de condensación en sustancia. El alcohol monofuncional ROH o el fenol que se libera durante la reacción puede eliminarse del equilibrio de reacción para la aceleración de la reacción de manera destilativa, eventualmente a presión reducida.

En caso de la separación por destilación está previsto, es recomendable regularmente, usar aquellos carbonatos que durante la reacción liberan alcoholes ROH con un punto de ebullición inferior a 140 °C.

Para la aceleración de la reacción pueden añadirse también catalizadores o mezclas de catalizadores. Los catalizadores adecuados son compuestos que catalizan a reacciones de esterificación o transesterificación, por ejemplo hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos, hidrogenocarbonatos alcalinos, preferentemente de sodio, potasio o cesio, aminas terciarias, guanidina, compuestos de amonio, compuestos de fosfonio, compuestos orgánicos de aluminio, estaño, cinc, titanio, zirconio o bismuto, además los denominados catalizadores de cianuro de metal doble (DMC), tal como se describe por ejemplo en el documento DE 10138216 o en el documento DE 10147712.

Preferentemente se usan hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de potasio, diazabiciclooctano (DABCO), diazabiciclononeno (DBN), diazabiciclundeceno (DBU), imidazoles, tales como imidazol, 1-metilimidazol o 1,2-dimetilimidazol, tetrabutolato de titanio, tetrakisopropilato de titanio, óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dioctoato de estaño, acetilacetato de zirconio o mezclas de los mismos.

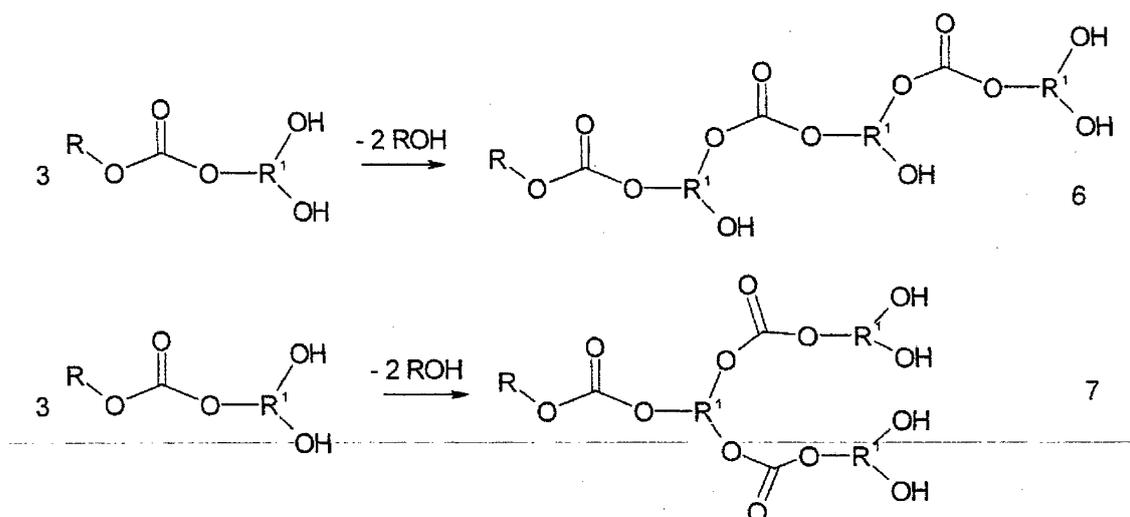
La adición del catalizador se realiza en general en una cantidad de 50 ppm a 10000 ppm en peso, preferentemente de 100 ppm a 5000 ppm en peso con respecto a la cantidad del alcohol o de la mezcla de alcoholes usados.

Además es también posible controlar la reacción de policondensación intermolecular tanto mediante adición del catalizador adecuado, como mediante elección de una temperatura adecuada. Además puede ajustarse el peso molecular promedio del polímero (P) mediante la composición de los componentes de partida y mediante el tiempo de permanencia.

Los productos de condensación (K) o los productos de policondensación (P) que se han preparado a temperatura elevada son estables a temperatura ambiente habitualmente durante un espacio de tiempo más largo.

Debido a la naturaleza de los productos de condensación (K) es posible que de la reacción de condensación puedan resultar productos de policondensación (P) con distintas estructuras que presentan ramificaciones, sin embargo ninguna reticulación. Además, los productos de policondensación (P) presentan en el caso ideal o bien 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. El número de los grupos reactivos resulta a este respecto de la naturaleza de los productos de condensación (K) usados y el grado de policondensación.

Por ejemplo, un producto de condensación (K) de acuerdo con la fórmula general 2 puede reaccionar mediante condensación intermolecular triple para dar dos productos de policondensación (P) distintos que se reproducen en las fórmulas generales 6 y 7.



En las fórmulas 6 y 7 son R y R1 tal como se han definido anteriormente.

5 Para la interrupción de la reacción de policondensación intermolecular existen distintas posibilidades. Por ejemplo puede reducirse la temperatura hasta un intervalo en el que la reacción se detenga y el producto (K) o el producto de policondensación (P) sea estable en almacenamiento.

Además puede desactivarse el catalizador, con base por ejemplo mediante adición de ácidos de Lewis o ácidos protónicos.

10 En otra forma de realización, tan pronto como exista un producto de policondensación (P) con grado de policondensación deseado debido a la reacción intermolecular del producto de condensación (K), puede añadirse al producto (P) para la interrupción de la reacción un producto con grupos reactivos frente al grupo focal de (P). Así, en caso de un grupo carbonato como grupo focal puede añadirse por ejemplo una monoamina, diamina o poliamina. En caso de un grupo hidroxilo como grupo focal puede añadirse al producto (P) por ejemplo un monoisocianato, diisocianato o poliisocianato, un compuesto que contiene grupos epóxido o un derivado de ácido reactivo con grupos

15 OH.

La preparación de los policarbonatos altamente funcionales de acuerdo con la invención se realiza en la mayoría de los casos en un intervalo de presión de 0,01 kPa a 2000 kPa, preferentemente a de 0,1 kPa a 500 kPa, en reactores o cascadas de reactores que se hacen funcionar de manera discontinua, semicontinua o continua.

20 Mediante el ajuste mencionado anteriormente de las condiciones de reacción y eventualmente mediante la elección del disolvente adecuado pueden procesarse posteriormente los productos de acuerdo con la invención tras la preparación sin purificación adicional.

25 En otra forma de realización preferente se separa por destilación el producto, es decir se libera de compuestos de bajo peso molecular, volátiles. Para ello, dado el caso puede desactivarse el catalizador tras alcanzar el grado de conversión deseado y pueden separarse de manera destilativa las partes constituyentes de bajo peso molecular, volátiles, por ejemplo monoalcoholes, fenoles, carbonatos, ácido clorhídrico u oligómeros de fácil evaporación o compuestos cíclicos, eventualmente con introducción de un gas, preferentemente nitrógeno, dióxido de carbono o aire, eventualmente a presión reducida.

30 En otra forma de realización preferente, los policarbonatos de acuerdo con la invención pueden obtener otros grupos funcionales además de los grupos funcionales que obtienen ya mediante la reacción. La funcionalización puede realizarse a este respecto durante la construcción de peso molecular o también posteriormente, es decir tras finalización de la propia policondensación.

Si se añaden antes o durante la construcción de peso molecular componentes que tienen además de los grupos hidroxilo o carbonato otros grupos funcionales o elementos funcionales, entonces se obtiene un polímero de policarbonato con distintas funcionalidades distribuidas estadísticamente de los grupos carbonato o hidroxilo.

35 Los efectos de este tipo pueden conseguirse por ejemplo mediante adición de compuestos durante la policondensación, que portan además de grupos hidroxilo, grupos carbonato o grupos carbamóilo 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 por medio de grupos carbamato pueden usarse por ejemplo etanolamina, propanolamina, isopropanolamina, 2-(butilamino)etanol, 2-(ciclohexilamino)etanol, 2-amino-1-butanol, 2-(2'-aminoetoxi)etanol o productos de alcoxilación de peso molecular

40

superior del amoníaco, 4-hidroxi-piperidina, 1-hidroxi-etilpiperazina, dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, tris(hidroximetil)aminometano, tris(hidroxi-etil)amino-metano, etilen-diamina, propilendiamina, hexametildiamina o isoforondiamina.

5 Para la modificación con grupos mercapto puede usarse por ejemplo mercaptoetanol. Los grupos amino terciarios pueden generarse por ejemplo mediante incorporación de N-metildietanolamina, N-metildipropanolamina o N,N-dimetiletanolamina. Los grupos éter pueden generarse por ejemplo mediante introducción por condensación de poliéteroles difuncionales o de funcionalidad superior. Mediante reacción con alcanodiolos de cadena larga pueden introducirse grupos alquilo de cadena larga, la reacción con alquildiisocianatos o arildiisocianatos genera policarbonatos que presentan grupos alquilo, arilo y uretano o grupos urea.

10 Mediante adición de ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, por ejemplo tereftalato de dimetilo o ésteres de ácidos tricarboxílicos pueden generarse grupos éster.

15 Una funcionalización posterior puede obtenerse haciendo reaccionar el policarbonato obtenido altamente funcional, altamente ramificado o hiper-ramificado en una etapa de procedimiento adicional (etapa c)) con un reactivo de funcionalización adecuado que puede reaccionar con los grupos OH y/o carbonato o grupos carbamoilo del policarbonato.

Los policarbonatos altamente funcionales, altamente ramificados o hiper-ramificados que contienen grupos hidroxilo pueden modificarse por ejemplo mediante adición de moléculas que contienen grupos ácido o grupos isocianato. Por ejemplo pueden obtenerse policarbonatos que contienen grupos ácido mediante reacción con grupos anhídrido.

20 Además, los policarbonatos altamente funcionales que contienen grupos hidroxilo pueden convertirse también mediante reacción con óxidos de alquileo, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, en policarbonato-poliéterpolioles altamente funcionales.

25 Una gran ventaja del procedimiento se encuentra en su rentabilidad. Tanto la reacción para dar un producto de condensación (K) o producto de policondensación (P) como la reacción e (K) o (P) para dar policarbonatos con otros grupos o elementos funcionales puede realizarse en un dispositivo de reacción, lo que es ventajoso técnica y económicamente.

Como componente B2), las masas moldeables de acuerdo con la invención contienen al menos un poliéster hiper-ramificado del tipo A_xB_y , ascendiendo

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

30 Lógicamente pueden usarse como unidades A o B también mezclas.

Por un poliéster del tipo A_xB_y se entiende un condensado que está constituido por una molécula A de funcionalidad x y una molécula B de funcionalidad y. Por ejemplo se menciona un poliéster de ácido adípico como molécula A (x = 2) y glicerina como molécula B (y = 3).

35 Por poliésteres hiper-ramificados B2) se entiende en el contexto de esta invención macromoléculas no reticuladas con grupos hidroxilo y carboxilo que son irregulares tanto estructuralmente como molecularmente. Éstas pueden estar estructuradas por un lado partiendo de una molécula central de manera análoga a dendrímeros, sin embargo con longitud de cadena irregular de las ramas. Éstas pueden estar estructuradas por otro lado también de manera lineal, con grupos laterales funcionales o sin embargo, como combinación de los dos extremos, pueden presentar partes de la molécula lineales y ramificadas. Con respecto a la definición de polímeros dendrímeros e hiper-ramificados véase también P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey *et al.*, Chem. Eur. J. 2000, 6, N.º 14, 2499.

40 Por "hiper-ramificado" se entiende en relación con la presente invención que el grado de ramificación (*degree of branching*, DB), es decir el número promedio de enlaces dendríticos más el número promedio de grupos terminales por molécula, asciende a del 10 % al 99,9 %, preferentemente del 20 % al 99 %, de manera especialmente preferente del 20 - 95 %.

Por "dendrímero" se entiende en relación con la presente invención que el grado de ramificación asciende a del 99,9 - 100 %. Con respecto a la definición del "*degree of branching*" véase H. Frey *et al.*, Acta Polym. 1997, 48, 30.

50 El componente B2) presenta preferentemente un M_n de 300 g/mol a 30.000 g/mol, en particular de 400 g/mol a 25.000 g/mol y muy especialmente de 500 g/mol a 20.000 g/mol, determinado por medio de CPG, patrón PMMA, eluyente dimetilacetamida.

Preferentemente, B2) presenta un índice de OH de 0 mg de KOH/g a 600 mg de KOH/g, preferentemente de 1 mg de KOH/g a 500 mg de KOH/g, en particular de 20 mg de KOH/g a 500 mg de KOH/g de poliéster de acuerdo con la norma DIN 53240, así como preferentemente un índice de COOH de 0 mg de KOH/g a 600 mg de KOH/g, preferentemente de 1 mg de KOH/g a 500 mg de KOH/g y en particular de 2 mg de KOH/g a 500 mg de KOH/g de

poliéster.

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

5 En particular se prefieren aquellos componentes B2) en los que al menos un índice de OH o de COOH es mayor de 0, preferentemente mayor de 0,1 y en particular mayor de 0,5.

En particular mediante el procedimiento descrito a continuación puede obtenerse el componente B2) de acuerdo con la invención, y concretamente haciéndose reaccionar

10 (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

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

15 Los poliésteres altamente funcionales híper-ramificados B2) en el sentido de la presente invención son irregulares molecular y estructuralmente. Éstos se diferencian por su irregularidad molecular de dendrímeros y pueden prepararse por tanto con gasto considerablemente más bajo.

20 A los ácidos dicarboxílicos que pueden hacerse reaccionar según la variante (a) pertenecen por ejemplo ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecano-a,w-dicarboxílico, ácido dodecano-a,w-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,3-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,2-dicarboxílico así como ácido cis- y trans-ciclopentano-1,3-dicarboxílico,

25 pudiendo estar sustituidos los ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente con uno o varios restos seleccionados de grupos alquilo C_1 - C_{10} , 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,

30 grupos cicloalquilo C_3 - C_{12} , por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoililo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo;

35 grupos alquilenos tales como metileno o etilideno o grupos arilo C_6 - C_{14} 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 manera especialmente preferente fenilo.

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

Además, a los ácidos dicarboxílicos que pueden hacerse reaccionar según la variante (a) pertenecen 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.

40 Además, pueden usarse mezclas de dos o varios de los representantes mencionados anteriormente.

Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse o bien como tales o en forma de derivados.

Por derivados se entiende preferentemente

- los respectivos anhídridos en forma monomérica o también polimérica,
- 45 - ésteres monoalquílicos o dialquílicos, preferentemente ésteres monometílicos o dimetílicos o los correspondientes ésteres monoetilílicos o dietílicos, sin embargo también los ésteres monoalquílicos o dialquílicos derivados de alcoholes superiores tales como por ejemplo n-propanol, iso-propanol, n-butanol, isobutanol, terc-butanol, n-pentanol, n-hexanol,
- además ésteres monovinílicos y divinílicos así como
- ésteres mixtos, preferentemente ésteres metiletilílicos.

50

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

5 De manera especialmente preferente se usa ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o sus ésteres monometílicos o dimetílicos. De manera muy especialmente preferente se usa ácido adípico.

10 Como alcoholes al menos trifuncionales pueden hacerse reaccionar por ejemplo: glicerina, butano-1,2,4-triol, n-pentano-1,2,5-triol, n-pentano-1,3,5-triol, n-hexano-1,2,6-triol, n-hexano-1,2,5-triol, n-hexano-1,3,6-triol, trimetilolbutano, trimetilolpropano o di-trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol o dipentaeritritol; alcoholes de azúcar tales como por ejemplo mesoeritritol, treitol, sorbitol, manitol o mezclas de los alcoholes al menos trifuncionales mencionados anteriormente. Preferentemente se usa glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano y pentaeritritol.

15 Los ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos que pueden hacerse reaccionar según la variante (b) son por ejemplo ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico así como ácido melítico.

Los ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos pueden usarse en la reacción de acuerdo con la invención o bien como tales o sin embargo en forma de derivados.

Por derivados se entiende preferentemente

- los respectivos anhídridos en forma monomérica o también polimérica,
- 20 - ésteres monoalquílicos, dialquílicos o trialquílicos, preferentemente ésteres monometílicos, dimetílicos o trimetílicos o los correspondientes ésteres monoetílicos, dietílicos o trietílicos, sin embargo también los monoésteres, diésteres o triésteres derivados de alcoholes superiores tales como por ejemplo n-propanol, iso-propanol, n-butanol, isobutanol, terc-butanol, n-pentanol, n-hexanol, además ésteres monovinílicos, divinílicos o trivinílicos
- 25 - así como ésteres metileílicos mixtos.

En el contexto de la presente invención es también posible usar una mezcla de un ácido tricarboxílico o policarboxílico y uno o varios de sus derivados. Igualmente es posible usarse en el contexto de la presente invención una mezcla de varios derivados distintos de uno o varios ácido tricarboxílicos o policarboxílicos para obtener el componente B2).

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

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

45 Los alcoholes al menos trifuncionales que se han hecho reaccionar según la variante (a) del procedimiento pueden presentar grupos hidroxilo respectivamente de igual reactividad. Se prefieren en este caso también alcoholes al menos trifuncionales, cuyos grupos OH son en primer lugar igualmente reactivos, en los que puede inducirse sin embargo mediante reacción con al menos un grupo ácido una disminución de la reactividad, condicionada por la influencia estérica o electrónica, en los grupos OH restantes. Éste es el caso por ejemplo con el uso de trimetilolpropano o pentaeritritol.

50 Los alcoholes al menos trifuncionales que se han hecho reaccionar según la variante (a) pueden presentar sin embargo también grupos hidroxilo con al menos dos reactividades químicamente distintas.

La distinta reactividad de los grupos funcionales puede deberse a este respecto o bien a motivos químicos (por ejemplo grupos OH primario/secundario/terciario) o a motivos estéricos.

Por ejemplo, en el caso del triol puede tratarse de un triol que presenta grupos hidroxilo primarios y secundarios, siendo un ejemplo preferente glicerina.

En la realización de la reacción de acuerdo con la invención según la variante (a) se trabaja preferentemente en ausencia de dioles y alcoholes monofuncionales.

- 5 En la realización de la reacción de acuerdo con la invención según la variante (b) se trabaja preferentemente en ausencia de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en presencia de un disolvente. Son adecuados por ejemplo hidrocarburos tales como parafinas o compuestos aromáticos. Las parafinas especialmente adecuadas son n-heptano y ciclohexano. Los compuestos aromáticos especialmente adecuados son tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno como mezcla de isómeros, etilbenceno, clorobenceno y orto- y meta-diclorobenceno. Además son muy especialmente adecuados como disolventes en ausencia de reactivos catalizadores ácidos: éteres tales como por ejemplo dioxano o tetrahidrofurano y cetonas tales como por ejemplo metiletilcetona y metilisobutilcetona.

15 La cantidad de disolvente añadido asciende de acuerdo con la invención al menos al 0,1 % en peso, con respecto a la masa de los materiales de partida usados que van a reaccionar, preferentemente al menos al 1 % en peso y de manera especialmente preferente al menos al 10 % en peso. Pueden usarse también excesos de disolvente, con respecto a la masa de los materiales de partida usados que van a reaccionar, por ejemplo de 1,01 a 10 veces. Las cantidades de disolvente de más de 100 veces, con respecto a la masa de los materiales de partida usados que van a reaccionar no son ventajosas, ya que a concentraciones claramente más bajas de los componentes de reacción disminuye claramente la velocidad de reacción, lo que conduce a duraciones de reacción largas no económicas.

20 Para la realización del procedimiento preferente de acuerdo con la invención puede trabajarse en presencia de un agente que extrae agua como aditivo, que se añade al inicio de la reacción. Son adecuados por ejemplo tamices moleculares, en particular tamiz molecular de 4Å, $MgSO_4$ y Na_2SO_4 . Puede añadirse también durante la reacción otro agente que extrae agua o puede sustituirse el agente que extrae agua por agente que extrae agua recientemente añadida. Puede separarse por destilación también alcohol o agua formados durante la reacción y puede usarse por ejemplo un separador de agua.

25 Puede realizarse el procedimiento en ausencia de catalizadores ácidos. Preferentemente se trabaja en presencia de un catalizador ácido inorgánico, organometálico u orgánico o mezclas de varios catalizadores ácidos inorgánicos, organometálicos u orgánicos.

30 Como catalizadores ácidos inorgánicos en el sentido de la presente invención pueden mencionarse por ejemplo ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, sulfato de aluminio hidratado, alumbre, gel de sílice ácido (pH = 6, en particular = 5) y óxido de aluminio ácido. Además pueden usarse por ejemplo compuestos de aluminio de fórmula general $Al(OR)_3$ y titanatos de fórmula general $Ti(OR)_4$ como catalizadores ácidos inorgánicos, pudiendo ser los restos R respectivamente iguales o distintos y seleccionándose independientemente entre sí de restos alquilo C_1-C_{10} , 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, restos cicloalquilo C_3-C_{12} , por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoñilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

40 Preferentemente, los restos R en $Al(OR)_3$ o $Ti(OR)_4$ son respectivamente iguales y se seleccionan de isopropilo o 2-etilhexilo.

Los catalizadores ácidos organometálicos preferentes se seleccionan por ejemplo de óxidos de dialquilestaño R_2SnO , siendo R tal como se ha definido anteriormente. Un representante especialmente preferente de catalizadores ácidos organometálicos es óxido de di-n-butilestaño que puede obtenerse comercialmente como el denominado oxo-estaño, o dilaurato de di-n-butilestaño.

45 Los catalizadores ácidos orgánicos preferentes son compuestos ácidos orgánicos con por ejemplo grupos fosfato, grupos ácido sulfónico, grupos sulfato o grupos ácido fosfónico. Se prefieren especialmente ácidos sulfónicos tales como por ejemplo ácido para-toluensulfónico. Pueden usarse también intercambiadores iónicos ácidos como catalizadores ácidos orgánicos, por ejemplo resinas de poliestireno que contienen grupos ácido sulfónico que están reticuladas con aproximadamente el 2 % en mol de divinilbenceno.

50 Pueden usarse también combinaciones de dos o varios de los catalizadores mencionados anteriormente. También es posible usar en forma inmovilizada tales catalizadores orgánicos u organometálicos o también inorgánicos que se encuentran en forma de moléculas discretas.

Si se desea usar catalizadores ácidos inorgánicos, organometálicos u orgánicos, entonces se usa de acuerdo con la invención del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 2 % en peso de catalizador.

El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza bajo atmósfera de gas inerte, es decir por ejemplo con dióxido de carbono, nitrógeno o gas noble, entre los que puede mencionarse en particular argón.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza a temperaturas de 60 °C a 200 °C. Preferentemente se trabaja a temperaturas de 130 °C a 180 °C, en particular de hasta 150 °C o inferior. Se prefieren especialmente como máximo temperaturas de hasta 145 °C, de manera muy especialmente preferente de hasta 135 °C.

10 Las condiciones de presión del procedimiento de acuerdo con la invención no son en sí críticas. Puede trabajarse con presión claramente reducida, por ejemplo a de 1 kPa a 50 kPa. El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse también a presiones por encima de 50 kPa. Se prefiere por motivos de simplicidad la reacción a presión atmosférica; sin embargo es posible también una realización a presión ligeramente elevada, por ejemplo hasta 120 kPa. Puede trabajarse también con presión claramente elevada, por ejemplo a presiones de hasta 1000 kPa. Se prefiere la reacción a presión atmosférica.

La duración de la reacción del procedimiento de acuerdo con la invención asciende habitualmente a de 10 minutos a 25 horas, preferentemente de 30 minutos a 10 horas y de manera especialmente preferente de una a 8 horas.

15 Tras finalizar la reacción pueden aislarse fácilmente los poliésteres altamente funcionales híper-ramificados, por ejemplo mediante separación por filtración del catalizador y concentración, realizándose la concentración habitualmente a presión reducida. Otros procedimientos de procesamiento muy adecuados son precipitación tras adición de agua y lavado y secado posterior.

20 Además puede prepararse el componente B2) en presencia de enzimas o productos de degradación de enzimas (de acuerdo con el documento DE-A 101 63163). Los ácidos dicarboxílicos que han reaccionado de acuerdo con la invención no pertenecen a los catalizadores ácidos orgánicos en el sentido de la presente invención.

25 Se prefiere el uso de lipasas o esterases. Las lipasas y esterases muy adecuadas son *Candida cylindracea*, *Candida lipolytica*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geotrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor mihei*, páncreas de cerdo, *Pseudomonas spp.*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii* o esterasa de *Bacillus spp.* y *Bacillus thermoglucosidasius*. Se prefiere especialmente lipasa B de *Candida antarctica*. Las enzimas mencionadas pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo por Novozymes Biotech Inc., Dinamarca.

30 Preferentemente se usa la enzima en forma inmovilizada, por ejemplo sobre gel de sílice o Lewatit®. Los procedimientos para la inmovilización de enzimas se conocen en sí, por ejemplo por Kurt Faber, "Biotransformations inorganic chemistry", 3ª edición 1997, Springer Verlag, capítulo 3.2 "Immobilization" página 345-356. Las enzimas inmovilizadas pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo por Novozymes Biotech Inc., Dinamarca.

La cantidad de enzima inmovilizada usada asciende a del 0,1 % al 20 % en peso, en particular del 10 % al 15 % en peso, con respecto a la masa de los materiales de partida usados en total que van a reaccionar.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza a temperaturas por encima de 60 °C. Preferentemente se trabaja a temperaturas de 100 °C o inferiores. Se prefieren temperaturas de hasta 80 °C, de manera muy especialmente preferente de 62 °C a 75 °C y aún más preferentemente de 65 °C a 75 °C.

40 El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en presencia de un disolvente. Son adecuados por ejemplo hidrocarburos tales como parafinas o compuestos aromáticos. Las parafinas especialmente adecuadas son n-heptano y ciclohexano. Los compuestos aromáticos especialmente adecuados son tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno como mezcla de isómeros, etilbenceno, clorobenceno y orto- y meta-diclorobenceno. Además son muy especialmente adecuados: éteres tales como por ejemplo dioxano o tetrahidrofurano y cetonas tales como por ejemplo metiletilcetona y metilisobutilcetona.

45 La cantidad de disolvente añadido asciende al menos a 5 partes en peso, con respecto a la masa de los materiales de partida usados que van a reaccionar, preferentemente al menos a 50 partes en peso y de manera especialmente preferente al menos 100 partes en peso. Las cantidades superiores a 10.000 partes en peso de disolvente no son deseables, ya que con concentraciones claramente más bajas disminuye claramente la velocidad de reacción, lo que conduce a duraciones de reacción largas no económicas.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza a presiones por encima de 50 kPa. Se prefiere la reacción a presión atmosférica o presión ligeramente elevada, por ejemplo de hasta 120 kPa. Puede trabajarse también con presión claramente elevada, por ejemplo a presiones de hasta 1000 kPa. Se prefiere la reacción a presión atmosférica.

La duración de la reacción del procedimiento de acuerdo con la invención asciende habitualmente a de 4 horas a 6 días, preferentemente de 5 horas a 5 días y de manera especialmente preferente de 8 horas a 4 días.

Tras finalizar la reacción pueden aislarse los poliésteres altamente funcionales híper-ramificados, por ejemplo mediante separación por filtración de la enzima y concentración, realizándose la concentración habitualmente a presión reducida. Otros procedimientos de procesamiento muy adecuados son precipitación tras adición de agua y lavado y secado posterior.

- 5 Los poliésteres altamente funcionales, híper-ramificados que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención se caracterizan por proporciones especialmente bajas de descoloramientos y resinaciones. Con respecto a la definición de polímeros híper-ramificados véase también: P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y A. Sunder *et al.*, Chem. Eur. J. 2000, 6, N.º 1, 1-8. Por "altamente funcional híper-ramificado" se entiende en relación con la presente invención sin embargo que el grado de ramificación (*degree of branching*), es decir el número promedio de enlaces dendríticos más el número promedio de grupos terminales por molécula asciende a del 10 - 99,9 %, preferentemente del 20 - 99 %, de manera especialmente preferente del 30 - 90 % (véase para ello H. Frey *et al.* Acta Polym. 1997, 48, 30).

- 15 Los poliésteres de acuerdo con la invención tienen un peso molecular M_w de 500 g/mol a 50.000 g/mol, preferentemente de 1000 g/mol a 20.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 1000 g/mol a 19.000 g/mol. La polidispersidad asciende a de 1,2 a 50, preferentemente de 1,4 a 40, de manera especialmente preferente de 1,5 a 30 y de manera muy especialmente preferente de 1,5 a 10. Éstos son habitualmente muy solubles, es decir pueden prepararse soluciones transparentes 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 puedan detectarse partículas de gel a simple vista.

- 20 Los poliésteres altamente funcionales híper-ramificados de acuerdo con la invención están terminados en carboxilo, están terminados con grupos carboxilo e hidroxilo y preferentemente están terminados con grupos hidroxilo.

Las proporciones de los componentes B1) con respecto a B2) ascienden preferentemente a de 1 : 20 a 20 : 1; en particular de 1 : 15 a 15 : 1 y muy especialmente de 1 : 5 a 5 : 1.

- 25 Los policarbonatos B1) / poliésteres B2) híper-ramificados usados se encuentran finamente distribuidos en la combinación polimérica, ascendiendo el tamaño de las partículas en el material compuesto a de 20 nm a 500 nm, preferentemente a 50 - 300 nm. Los materiales compuestos de este tipo pueden obtenerse comercialmente como Ultradur® high speed.

- 30 Como componente C), las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden contener del 0 % al 60 % en peso, en particular hasta el 50 % en peso de otros aditivos y coadyuvantes de procesamiento que son distintos de B).

Como componente C), las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden contener del 0 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,05 % al 3 % en peso y en particular del 0,1 % al 2 % en peso al menos de un éster o de una amida de ácidos carboxílicos saturados o insaturados alifáticos con 10 a 40, preferentemente de 16 a 22 átomos de C con alcoholes o aminas alifáticos saturados con 2 a 40, preferentemente de 2 a 6 átomos de C.

- 35 Los ácidos carboxílicos pueden ser 1-valentes o 2-valentes. Como ejemplos se mencionan ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margárico, ácido dodecandioico, ácido behénico y de manera especialmente preferente ácido esteárico, ácido cáprico así como ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 a 40 átomos de C).

- 40 Los alcoholes alifáticos pueden ser de 1-valentes a 4-valentes. Los ejemplos de alcoholes son n-butanol, n-octanol, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, prefiriéndose glicerina y pentaeritritol.

- 45 Las aminas alifáticas pueden ser de 1-valentes a 3-valentes. Los ejemplos de ello son estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametildiamina, di(6-aminohexil)amina, prefiriéndose especialmente etilendiamina y hexametildiamina. Los ésteres o amidas preferentes son de manera correspondiente diestearato de glicerina, triestearato de glicerina, diestearato de etilendiamina, monopalmitato de glicerina, trilaurato de glicerina, monobehenato de glicerina y tetraestearato de pentaeritritol.

Pueden usarse también mezclas de distintos ésteres o amidas o ésteres con amidas en combinación, siendo discrecional la proporción de mezcla.

- 50 Otros aditivos C) habituales son por ejemplo polímeros elásticos como el caucho (denominados con frecuencia también modificadores a resistencia elevada a los choques, elastómeros o cauchos) en cantidades de hasta el 40 % en peso, preferentemente de hasta el 30 % en peso.

De manera muy general se trata a este respecto de copolímeros que están constituidos preferentemente de al menos dos de los siguientes monómeros: etileno, propileno, butadieno, isobuteno, isopreno, cloropreno, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo y ésteres de ácido acrílico o metacrílico con 1 a 18 átomos de C en el componente alcohol.

Los polímeros de este tipo se describen por ejemplo en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961), páginas 392 a 406 y en la monografía de C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, Londres, 1977).

A continuación se presentan algunos tipos preferentes de tales elastómeros.

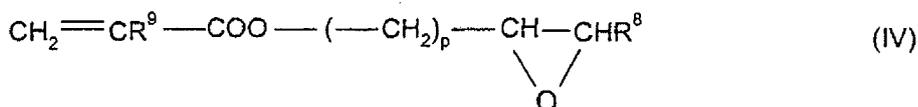
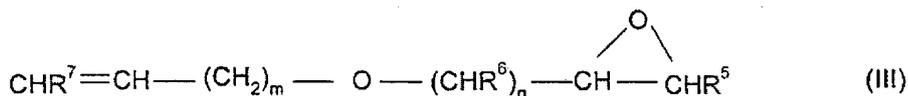
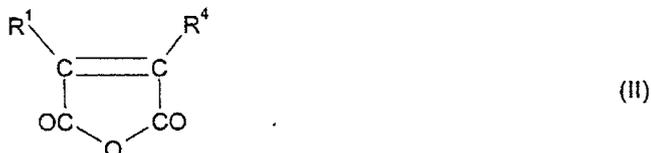
- 5 Los tipos preferentes de tales elastómeros son los denominados cauchos de etileno-propileno (EPM) o de etileno-propileno-dieno (EPDM).

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

- 10 Como monómeros de dieno para cauchos de EPDM se mencionan por ejemplo dienos conjugados tales como isopreno y butadieno, dienos no conjugados con 5 a 25 átomos de C tales como penta-1,4-dieno, hexa-1,4-dieno, hexa-1,5-dieno, 2,5-dimetilhexa-1,5-dieno y octa-1,4-dieno, dienos cíclicos tales como ciclopentadieno, ciclohexadienos, ciclooctadienos y dicitropentadieno así como alquelinorbornenos tales como 5-etiliden-2-norborneno, 5-butiliden-2-norborneno, 2-metil-5-norborneno, 2-isopropenil-5-norborneno y triciclodienos tales como 3-metiltriciclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadieno o sus mezclas. Se prefieren hexa-1,5-dieno, 5-etilidennorborneno y dicitropentadieno. El contenido en dieno de los cauchos de EPDM asciende preferentemente a del 0,5 % al 50 %, en particular del 1 % al 8 % en peso, con respecto al peso total del caucho.

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

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

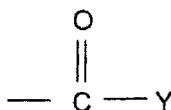


- 30 en la que R¹ a R⁹ representan hidrógeno o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C y m es un número entero de 0 a 20, g es un número entero de 0 a 10 y p es un número entero de 0 a 5.

Preferentemente, los restos R¹ a R⁹ significan hidrógeno, representando m 0 o 1 y representando g 1. Los correspondientes compuestos son ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, alilglicidiléter y vinilglicidiléter.

- 35 Los compuestos preferentes de fórmulas I, II y IV son ácido maleico, anhídrido maleico y ésteres que contienen grupos epoxi del ácido acrílico y/o ácido metacrílico, tales como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y los ésteres con alcoholes terciarios, tales como acrilato de t-butilo. Estos últimos si bien no presentan grupos carboxilo libres, sin embargo se aproximan en su comportamiento a los ácidos libres y se designan por tanto como monómeros con grupos carboxilo latentes.

- 40 Ventajosamente, los copolímeros están compuestos del 50 % al 98 % en peso de etileno, del 0,1 % al 20 % en peso de monómeros que contienen grupos epoxi y/o monómeros que contienen ácido metacrílico y/o grupos anhídrido de ácido así como de la cantidad residual de ésteres de ácido (met)acrílico.



Y O-Z o NH-Z y

Z un grupo alquileo C₁ a C₁₀ o arileno C₆ a C₁₂.

5 También los monómeros de injerto descritos en el documento EP-A 208 187 son adecuados para la introducción de grupos reactivos en la superficie.

Como otros ejemplos se mencionan aún acrilamida, metacrilamida y ésteres sustituidos del ácido acrílico o ácido metacrílico tales como metacrilato de (N-t-butilamino)-etilo, acrilato de (N,N-dimetil-amino)etilo, acrilato de (N,N-dimetilamino)-metilo y acrilato de (N,N-dietilamino)etilo.

10 Además pueden estar reticuladas también las partículas de la fase de caucho. Los monómeros que actúan como agente reticulador son por ejemplo buta-1,3-dieno, divinilbenceno, ftalato de dialilo y acrilato de dihidrodiclopentadienilo así como los compuestos descritos en el documento EP-A 50 265.

15 Además pueden usarse también los denominados monómeros de reticulación de injerto (*graft-linking monomers*), es decir monómeros con dos o más dobles enlaces polimerizables que reaccionan durante la polimerización con distintas velocidades. Preferentemente se usan aquellos compuestos en los que al menos un grupo reactivo polimeriza con aproximadamente la misma velocidad que los demás monómeros, mientras que el otro grupo reactivo (o grupos reactivos) polimeriza (polimerizan) por ejemplo de manera claramente más lenta. Las distintas velocidades de polimerización conllevan una determinada proporción de dobles enlaces insaturados en el caucho. Si se injerta a continuación sobre este caucho de este tipo otra fase, entonces reaccionan los dobles enlaces existentes en el caucho al menos parcialmente con los monómeros de injerto con formación de enlaces químicos, es decir la fase injertada está enlazada al menos parcialmente a través de enlaces químicos con la base de injerto.

20

Los ejemplos de tales monómeros de reticulación de injerto son monómeros que contienen grupos alilo, en particular éster alílicos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como acrilato de alilo, metacrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, itaconato de dialilo o los correspondientes compuestos de monoalilo de estos ácidos dicarboxílicos. Además existe una multiplicidad de otros monómeros de reticulación de injerto adecuados; para más detalles se remite en este caso por ejemplo al documento US-PS 4148 846.

25

En general, la proporción de estos monómeros de reticulación en el polímero que modifica la resistencia a los choques asciende a hasta el 5 % en peso, preferentemente no más del 3 % en peso, con respecto al polímero que modifica la resistencia al choque.

30 A continuación se mencionan algunos polímeros por emulsión preferentes. En primer lugar pueden mencionarse en este caso polímeros de injerto con un núcleo y al menos una cubierta exterior que tienen la siguiente estructura:

Tipo	Monómeros para el núcleo	Monómeros para la envoltura
I	buta-1,3-dieno, isopreno, acrilato de n-butilo, acrilato de etilhexilo o sus mezclas	estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo
II	como I sin embargo con uso conjunto de agentes reticuladores	como I
III	Como I o II	acrilato de n-butilo, acrilato de etilo, acrilato de metilo, buta-1,3-dieno, isopreno, acrilato de etilhexilo
IV	Como I o II	Como I o III sin embargo con uso conjunto de monómeros con grupos reactivos tal como se ha descrito en el presente documento
V	estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo o sus mezclas	primera envoltura de monómeros tal como se ha descrito en I y II para el núcleo segunda envoltura tal como se ha descrito en I o IV para la envoltura

Estos polímeros de injerto, en particular polímeros de ABS y/o de ASA en cantidades de hasta el 40 % en peso, se usan preferentemente para la modificación a resistencia elevada a los choques de PBT, eventualmente en mezcla con hasta el 40 % en peso de poli(tereftalato de etileno). Los correspondientes productos de combinación pueden obtenerse con la marca registrada Ultradur®S (antiguamente Ultrablend®S de BASF AG).

- 5 En lugar de polímeros de injerto con una estructura de múltiples estratos pueden usarse también elastómeros homogéneos, es decir de un solo estrato de buta-1,3-dieno, isopreno y acrilato de n-butilo o sus copolímeros. También pueden prepararse estos productos mediante uso conjunto de monómeros de reticulación o monómeros con grupos reactivos.

- 10 Los ejemplos de polímeros por emulsión preferentes son copolímeros de acrilato de n-butilo/ácido (met)acrílico, copolímeros de acrilato de n-butilo/acrilato de glicidilo o de acrilato de n-butilo/metacrilato de glicidilo, polímeros de injerto con un núcleo interno de acrilato de n-butilo o a base de butadieno y una envoltura externa de los copolímeros mencionados anteriormente y copolímeros de etileno con comonómeros que proporcionan grupos reactivos.

- 15 Los elastómeros descritos pueden prepararse también según otros procedimientos habituales, por ejemplo mediante polimerización por suspensión.

Se prefieren igualmente cauchos de silicona, tal como se han descrito en el documento DE-A 37 25 576, el documento EP-A 235 690, el documento DE-A 38 00 603 y el documento EP-A 319 290.

Lógicamente pueden usarse también mezclas de los tipos de caucho mencionados anteriormente.

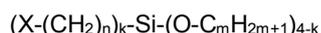
- 20 Como cargas en forma de fibras o en forma partículas C) se mencionan fibras de carbono, fibras de vidrio, esferas de vidrio, ácido silícico amorfo, asbesto, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, creta, cuarzo en polvo, mica, sulfato de bario y feldespato, que se usan en cantidades de hasta el 50 % en peso, en particular de hasta el 40 %.

- 25 Como cargas en forma de fibras preferentes se mencionan fibras de carbono, fibras de aramida y fibras de titanato de potasio, prefiriéndose especialmente fibras de vidrio como vidrio E. Éstas pueden usarse como fibras discontinuas o vidrio cortado en las formas habituales en el comercio.

Se prefieren en particular mezclas de fibras de vidrio C) con componente B) en la proporción de 1 : 100 a 1 : 2 y preferentemente de 1 : 10 a 1 : 3.

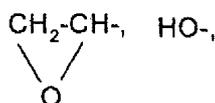
Las cargas en forma de fibras pueden estar pretratadas en superficie con un compuesto de silano para la mejor compatibilidad con el termoplástico.

- 30 Los compuestos de silano adecuados son aquéllos de fórmula general



en la que los sustituyentes tienen el siguiente significado:

X NH₂-,



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

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

Los compuestos de silano se usan en general en cantidades del 0,05 % al 5 %, preferentemente del 0,5 % al 1,5 % y en particular del 0,8 % al 1 % en peso (con respecto a C) para el revestimiento de superficies.

Son adecuadas también cargas minerales en forma de aguja.

- 45 Por cargas minerales en forma de aguja se entiende en el sentido de la invención una carga mineral con carácter en forma de aguja fuertemente marcado. Como ejemplo se menciona wollastonita en forma de aguja. Preferentemente, el mineral presenta una proporción de L/D (longitud / diámetro) de 8 : 1 a 35 : 1, preferentemente de 8 : 1 a 11 : 1. La carga mineral puede estar pretratada eventualmente con los compuestos de silano mencionados anteriormente; sin embargo el pretratamiento no es forzosamente necesario.

Como otras cargas se mencionan caolín, caolín calcinado, wollastonita, talco y creta.

Como componente C), las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención pueden contener coadyuvantes de procesamiento habituales tales como estabilizadores, antioxidantes, agentes contra la descomposición térmica y descomposición mediante luz ultravioleta, agentes de deslizamiento y de desmoldeo, agentes colorantes tales como colorantes y pigmentos, agentes de formación de germen, plastificantes etc.

5 Como ejemplos de antioxidantes y estabilizadores térmicos se mencionan fenoles estéricamente impedidos y/o fosfitos, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas tales como difenilaminas, distintos representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta el 1 % en peso, con respecto al peso de las masas moldeables termoplásticas.

10 Como estabilizadores UV que se usan en general en cantidades de hasta el 2 % en peso, con respecto a la masa moldeable, se mencionan distintas resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas.

Pueden añadirse como agentes colorantes pigmentos inorgánicos, tales como dióxido de titanio, azul ultramarino, óxido de hierro y hollín, además pigmentos orgánicos, tales como ftalocianinas, quinacridonas, perilenos así como colorantes, tales como nigrosina y antraquinonas.

15 Como agentes de formación de germen pueden usarse fenilfosfinato de sodio, óxido de aluminio, dióxido de silicio así como preferentemente talco.

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

Como ejemplos de plastificantes se mencionan ftalato de dioctilo, ftalato de dibencilo, ftalato de butilbencilo, aceites de hidrocarburo, N-(n-butil)benzenosulfonamida.

25 Las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden contener aún del 0 % al 2 % en peso de polímeros de etileno que contienen flúor. Según esto se trata de polímeros de etileno con un contenido en flúor del 55 % al 76 % en peso, preferentemente del 70 % al 76 % en peso.

30 Los ejemplos de ello son politetrafluoroetileno (PTFE), copolímeros de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno o copolímeros de tetrafluoroetileno con proporciones más pequeñas (por regla general de hasta el 50 % en peso) de monómeros etilénicamente insaturados que pueden copolimerizarse. Éstos se describen por ejemplo por Schildknecht en "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, página 484 a 494 y por Wall en "Fluoropolymers" (Wiley Interscience, 1972).

35 Estos polímeros de etileno que contienen flúor se encuentran distribuidos de manera homogénea en las masas moldeables y presentan preferentemente un tamaño de partícula d_{50} (promedio en número) en el intervalo de 0,05 μm a 10 μm , en particular de 0,1 μm a 5 μm . Estos tamaños de partícula pequeños pueden conseguirse de manera especialmente preferente mediante uso de dispersiones acuosas de polímeros de etileno que contienen flúor y su introducción en una masa fundida de poliéster.

40 Las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos, mezclándose los componentes de partida en dispositivos de mezclado habituales tales como prensas extrusoras de husillo, molinos de Brabender o molinos de Banbury y extruyéndose a continuación. Tras la extrusión puede enfriarse el material extruido y triturarse. Pueden mezclarse previamente también componentes individuales y entonces pueden añadirse las sustancias de partida restantes individualmente y/o igualmente de manera mezclada. Las temperaturas de mezclado se encuentran por regla general a 230 °C a 290 °C.

45 Según otro modo de trabajo preferente pueden mezclarse los componentes B) así como eventualmente C) con un prepolímero de poliéster, pueden confeccionarse y granularse. El granulado obtenido se condensa en fase sólida a continuación bajo gas inerte continua o discontinuamente a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente A) hasta obtener la viscosidad deseada.

50 Es esencial para el procedimiento de acuerdo con la invención el uso del aditivo híper-ramificado B1 y/o B2 para la mejora de la adherencia en cuerpos moldeados de múltiples componentes. Por esto se entiende en el sentido de la invención que se encuentran al menos 2 capas, preferentemente de 2 a 5 capas, estando compuesta al menos una capa de la composición de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1 y estando constituida al menos otra capa de metal, laca o adhesivo así como otras masas de revestimiento, debiéndose encontrar ésta en contacto directo con la capa de poliéster. Según esto puede realizarse la estructura del cuerpo moldeado de múltiples componentes a modo de capas una sobre otra o también con la denominada transición fluida de las capas.

Como capas metálicas adecuadas se mencionan en particular aquéllas de oro, plata, platino, cromo, aluminio, cobre, titanio, níquel, estaño y cinc o sus mezclas.

5 Durante la metalización puede ser necesario un pretratamiento, por ejemplo mediante hinchamiento, activación por plasma, corrosión, pulverización catódica de metales (bombardeo de rayos magnéticos) etc., metalizándose a continuación en particular por medio de PVD o CVD.

Además de la deposición de capas metálicas en procedimientos de baño de inmersión química o galvánicamente reactivos se desarrollaron procedimientos alternativos de capa delgada para la metalización directa de plásticos. Los materiales de revestimiento se transforman a este respecto a vacío o con atmósfera de gas definida en la fase gaseosa y se condensan en la superficie de componentes. Dependiendo de la sustancia de partida antes de la fase gaseosa se distingue entre procedimientos de deposición físicos (PVD = *physical vapour deposition*) y químicos (CVD = *chemical vapour deposition*).

10 Para la metalización de plásticos se usan con frecuencia los procedimientos PVD debido a la temperatura más baja y al control de procedimiento más sencillo. Además de la buena compatibilidad con el medioambiente, los procedimientos PVD ofrecen mejor flexibilidad y con ello un espectro de aplicación más ancho que los procedimientos químico-galvánicos. Por otro lado, debido a las bajas presiones de procedimiento, se requiere técnica de instalación costosa.

En principio se diferencian dos procedimientos PVD. Por un lado, la variante más económica de la deposición a vapor, en la que se evaporan metales mediante alimentación de energía térmica. Por otro lado se usa a escala técnica el empolvado (pulverización catódica de metales) del material de sustrato con ayuda de un gas de procedimiento ionizado. A este respecto se ioniza en la fase gaseosa un gas de procedimiento (en la mayoría de los casos argón) y mediante un campo magnético se precipita (pulverización catódica de metales con magnetrón) sobre el material que va a depositarse (diana). Mediante transmisión de impulsos de los átomos de gas ionizados se extraen átomos y agrupaciones de átomos de la diana y se depositan sobre los sustratos en recipientes a vacío.

15 La metalización por PVD de polímeros se usa en muchos sectores por ejemplo para revestimientos decorativos y reflectantes. Además se usa la tecnología sin embargo también para aplicaciones en la electrónica, tales como por ejemplo para capas de apantallamiento electromagnéticas en artículos de uso electrónicos.

Ciertos desarrollos más nuevos se dedican a la metalización selectiva de componentes de plástico, que son de interés en dispositivos electromecánicos y los denominados *moulded interconnected devices* (3D-MID). A este respecto se usa el procedimiento de capa delgada para el revestimiento de polímeros difícilmente metalizables con una temperatura de uso continuo de hasta 260 °C.

Otra posibilidad de aplicación consiste en la buena acción de barrera de materiales metálicos. Así, una capa metálica puede limitar por ejemplo procesos de difusión en recipientes de plástico.

Los cuerpos moldeados metalizados se usan tal como se ha descrito en la parte de introducción (pág. 1) así como anteriormente.

35 En otra forma de realización preferente de la presente invención, las masas moldeables de poliéster de acuerdo con la invención pueden presentar una adherencia mejorada a lacas, por ejemplo a lacas transparentes y de cubrición, por ejemplo en masas de revestimiento, eventualmente de manera conjunta con otros aglutinantes que presentan grupos hidroxilo o amino, por ejemplo con hidroximetacrilatos, (met)acrilatos de hidroxiestirilo, poliésteres lineales o ramificados, poliéteres, policarbonatos, resinas de melamina o resinas de urea-formaldehído, junto con compuestos reactivos frente a funciones carboxilo y/o hidroxilo. Estos aglutinantes pueden reticularse por ejemplo con isocianatos, isocianatos truncados, epóxidos y/o aminoplásticos, preferentemente isocianatos, epóxidos o aminoplásticos, de manera especialmente preferente con isocianatos o epóxidos y de manera muy especialmente preferente con isocianatos.

40 Los isocianatos son por ejemplo diisocianatos y poliisocianatos alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos con una funcionalidad NCO promedio de al menos 1,8, preferentemente de 1,8 a 5 y de manera especialmente preferente de 2 a 4, así como sus isocianuratos, oxadiazintrionas, iminooxadiazindionas, ureas, biurets, amidas, uretanos, alofanatos, carbodiimidas, uretoniminas y uretdionas.

En caso de los diisocianatos se trata preferentemente de isocianatos con 4 a 20 átomos de C. Los ejemplos de diisocianatos habituales son diisocianatos alifáticos tales como tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (1,6-diisocianatohexano), octametilendiisocianato, decametilendiisocianato, dodecetilendiisocianato, tetradecametilendiisocianato, derivados del lisindiisocianato, trimetilhexandiisocianato o tetrametilhexandiisocianato, diisocianatos cicloalifáticos tales como 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3-diisocianatociclohexano o 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4'-di(isocianatociclohexil)metano o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (isoforondiisocianato), 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o 2,4-diisocianato-1-metilciclohexano o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano así como diisocianatos aromáticos tales como 2,4-tolulendiisocianato o 2,6-tolulendiisocianato y sus mezclas de isómeros, m-xililendiisocianato o p-xililendiisocianato, 2,4'-diisocianatodifenilmetano o 4,4'-diisocianatodifenilmetano y sus

mezclas de isómeros, 1,3-fenilendiisocianato o 1,4-fenilendiisocianato, 1-cloro-2,4-fenilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, difenilen-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 3-metildifenilmetano-4,4'-diisocianato, tetrametilxililendiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno o difeniléter-4,4'-diisocianato.

Pueden encontrarse también mezclas de los diisocianatos mencionados.

- 5 Como poliisocianatos se tienen en consideración poliisocianatos que presentan grupos isocianurato, uretdionadiisocianatos, poliisocianatos que presentan grupos biuret, poliisocianatos que presentan grupos amida, poliisocianatos que presentan grupos uretano o alofanato, poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona o grupos iminooxadiazindiona, poliisocianatos modificados con carbodiimida o uretonimina de alquilen(C₄-C₂₀)diisocianatos de cadena lineal o ramificados, diisocianatos cicloalifáticos con en total de 6 a 20 átomos de C o diisocianatos aromáticos con en total de 8 a 20 átomos de C o sus mezclas.

Los diisocianatos y poliisocianatos que pueden usarse tienen preferentemente un contenido en grupos isocianato (calculado como NCO, peso molecular = 42) del 1 % al 60 % en peso con respecto al (a la mezcla de) diisocianato y poliisocianato, preferentemente del 2 % al 60 % en peso y de manera especialmente preferente del 10 % al 55 % en peso.

- 15 Se prefieren diisocianatos y poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, por ejemplo los diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos mencionados anteriormente, o sus mezclas.

Se prefieren especialmente hexametilendiisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, isoforondiisocianato y di(isocianatociclohexil)metano, se prefieren muy especialmente isoforondiisocianato y hexametilendiisocianato, se prefiere en particular hexametilendiisocianato.

- 20 Además se prefieren

- 1) poliisocianatos que presentan grupos isocianurato de diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. Se prefieren especialmente según esto los correspondientes isocianato-isocianuratos alifáticos y/o cicloalifáticos y en particular aquéllos a base de hexametilendiisocianato e isoforon-diisocianato. En el caso de los isocianuratos a este respecto existentes se trata en particular de tris-isocianatoalquil-isocianuratos o tris-isocianatocicloalquil-isocianuratos, que representan trímeros cíclicos de los diisocianatos, o de mezclas con sus homólogos superiores que presentan más de un anillo isocianurato. Los isocianato-isocianuratos tienen en general un contenido en NCO del 10 % al 30 % en peso, en particular del 15 % al 25 % en peso y una funcionalidad NCO promedio de 2,6 a 4,5.

- 2) Uretidionadiisocianatos con grupos isocianato unidos de manera aromática, alifática y/o cicloalifática, preferentemente unidos de manera alifática y/o cicloalifática y en particular aquéllos derivados de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato. En el caso de uretdionadiisocianatos se trata de productos de dimerización cíclicos de diisocianatos. Los uretdionadiisocianatos pueden usarse en las preparaciones de acuerdo con la invención como componente único o en mezcla con otros poliisocianatos, en particular los mencionados en 1).

- 3) Poliisocianatos que presentan grupos biuret con grupos isocianato unidos de manera aromática, cicloalifática o alifática, preferentemente unidos de manera cicloalifática o alifática, en particular tris(6-isocianatohexil)biuret o sus mezclas con sus homólogos superiores. Estos poliisocianatos que presentan grupos biuret presentan en general un contenido en NCO del 18 % al 23 % en peso y una funcionalidad NCO promedio de 2,8 a 4,5.

- 4) Poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanato con grupos isocianato unidos de manera aromática, alifática o cicloalifática, preferentemente unidos de manera alifática o cicloalifática, tal como pueden obtenerse éstos por ejemplo mediante reacción de cantidades en exceso de hexametilendiisocianato o de isoforondiisocianato con alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados, tales como por ejemplo metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol (alcohol laurílico), 2-etilhexanol, alcohol estearílico, alcohol cetílico, alcohol laurílico, etilenglicolmonometiléter, etilenglicolmonoetiléter, 1,3-propanodiolmonometiléter, ciclopentanol, ciclohexanol, ciclooctanol, ciclododecanol o alcoholes polihidroxilados, tal como se han mencionado anteriormente en los poliésteroles, o sus mezclas. Estos poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanato tienen en general un contenido en NCO del 12 % al 20 % en peso y una funcionalidad NCO promedio de 2,5 a 4,5.

- 5) Poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona, preferentemente derivados de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato. Tales poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona pueden prepararse a partir de diisocianato y dióxido de carbono.

- 6) Poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona, preferentemente derivados de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato. Tales poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona pueden prepararse a partir de diisocianatos por medio de catalizadores especiales.

7) Poliisocianatos modificados con carbodiimida y/o uretonimina.

Los poliisocianatos 1) a 7) pueden usarse en mezcla, eventualmente también en mezcla con diisocianatos.

Los grupos isocianato de los diisocianatos o poliisocianatos pueden encontrarse también en forma truncada. Como agentes de truncamiento para grupos NCO son adecuados por ejemplo oximas, fenoles, imidazoles, pirazoles, pirazolinonas, triazoles, dicetopiperazinas, caprolactama, ésteres de ácido malónico o compuestos tales como se han mencionado en las publicaciones de Z.W. Wicks, Prog. Org. Coat. 3 (1975) 73 - 99 y Prog. Org. Coat 9 (1981), 3 - 28, de D.A. Wicks y Z.W. Wicks, Prog. Org. Coat. 36 (1999), 148 - 172 y Prog. Org. Coat. 41 (2001), 1 - 83 así como en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volumen XIV/2, pág. 61 y siguientes, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

10 Por agentes de truncamiento o de bloqueo se entiende a este respecto compuestos que transforman grupos isocianato en grupos isocianato bloqueados (truncados o protegidos), que entonces por debajo de la denominada temperatura de desbloqueo no muestran las reacciones habituales de un grupo isocianato libre. Tales compuestos con grupos isocianato bloqueados se usan habitualmente en agentes de revestimiento de curado dual o en lacas de polvo que se endurecen finalmente por medio del endurecimiento de grupos isocianato.

15 Los compuestos epoxídicos son aquéllos con al menos uno, preferentemente con al menos dos, de manera especialmente preferente de dos a diez grupos epóxido en la molécula.

20 Se tienen en consideración, por ejemplo, olefinas epoxidadas, ésteres de glicidilo (por ejemplo (met)acrilato de glicidilo) de ácidos carboxílicos saturados o insaturados o glicidiléteres de polioles alifáticos o aromáticos. Los productos de este tipo se ofrecen comercialmente en gran número. Se prefieren especialmente compuestos de poliglicidilo de tipo bisfenol A, bisfenol F o bisfenol B y glicidiléteres de alcoholes polifuncionales, por ejemplo del butanodiol, del 1,6-hexanodiol, de la glicerina y del pentaeritritol. Los ejemplos de compuestos de poliepóxido de este tipo son Epikote[®] 812 (valor epóxido: aproximadamente 0,67 mol/100 g) y Epikote[®] 828 (valor epóxido: aproximadamente 0,53 mol/100 g), Epikote[®] 1001, Epikote[®] 1007 y Epikote[®] 162 (valor epóxido: aproximadamente 0,61 mol/100 g) de la empresa Resolution, Rütapox[®] 0162 (valor epóxido: aproximadamente 0,58 mol/100 g), Rütapox[®] 0164 (valor epóxido: aproximadamente 0,53 mol/100 g) y Rütapox[®] 0165 (valor epóxido: aproximadamente 0,48 mol/100 g) de la empresa Bakelite AG, Araldit[®] DY 0397 (valor epóxido: aproximadamente 0,83 mol/100 g) de la empresa Vantico AG.

30 Además se tienen en cuenta compuestos con grupos metilol o alquilalcoxilo activos, en particular grupos metilalcoxilo, tales como por ejemplo productos de reacción eterificados de formaldehído con aminas, tales como melamina, urea etc., aductos de fenol/formaldehído, siloxano o grupos silano y anhídridos, tal como se han descrito por ejemplo en el documento US-5.770.650.

35 Entre los aminoplásticos preferentes, conocidos y extendidos ampliamente de manera técnica pueden usarse de manera especialmente preferente resinas de urea y resinas de melamina, tales como por ejemplo resinas de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, resinas de melamina-fenol-formaldehído o resinas de melamina-urea-formaldehído.

Como resinas de urea son adecuadas aquéllas que pueden obtenerse mediante reacción de ureas con aldehídos y eventualmente pueden modificarse.

40 Como ureas son adecuadas urea, ureas N-sustituidas o N,N'-disustituidas, tales como por ejemplo N-metilurea, N-fenilurea, N,N'-dimetilurea, hexametilendiurea, N,N'-difenilurea, 1,2-etilendiurea, 1,3-propilendiurea, dietilentiurea, dipropilentiurea, 2-hidroxi-propilendiurea, 2-imidazolidinona (etilenurea), 2-oxohexahidropirimidina (propilenurea) o 2-oxo-5-hidroxihexahidropirimidina (5-hidroxi-propilenurea).

45 Las resinas de urea eventualmente pueden modificarse parcial o completamente, por ejemplo mediante reacción con alcoholes monofuncionales o polifuncionales, amoníaco o aminas (resinas de urea catiónicamente modificadas) o con (hidrogeno)sulfitos (resinas de urea aniónicamente modificadas), en particular son adecuadas las resinas de urea modificadas con alcohol.

Como alcoholes se tienen en cuenta para la modificación alcoholes C₁-C₆, preferentemente alcohol C₁-C₄ y en particular metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol y sec-butanol.

Como resinas de melamina son adecuadas aquéllas que pueden obtenerse mediante reacción de melamina con aldehídos y eventualmente pueden modificarse parcial o completamente.

50 Como aldehídos son adecuados en particular formaldehído, acetaldehído, iso-butiraldehído y glioxal.

Las resinas de melamina-formaldehído son productos de reacción de la reacción de melamina con aldehídos, por ejemplo los aldehídos mencionados anteriormente, en particular formaldehído. Eventualmente se modifican los grupos metilol obtenidos mediante eterificación con los alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados mencionados anteriormente. Además pueden modificarse las resinas de melamina-formaldehído también, tal como se ha descrito

anteriormente, mediante reacción con aminas, ácidos aminocarboxílicos o sulfitos.

Mediante acción de formaldehído sobre mezclas de melamina y urea o sobre mezclas de melamina y fenol se producen resinas de melamina-urea-formaldehído o resinas de melamina-fenol-formaldehído que pueden usarse igualmente de acuerdo con la invención.

5 La preparación de los aminoplásticos mencionados se realiza según procedimientos en sí conocidos.

Los ejemplos especialmente mencionados son resinas de melamina-formaldehído, incluyendo resinas de melamina monoméricas o poliméricas y resinas de melamina parcial o completamente alquiladas, resinas de urea, por ejemplo metilolureas tales como resinas de formaldehído-urea, alcoxiureas tales como resinas de formaldehído-urea butiladas, sin embargo también emulsiones de N-metilol-acrilamida, emulsiones de iso-butoxi-metil-acrilamida, polianhídridos, tales como por ejemplo poli(anhídrido succínico), y siloxanos o silanos, por ejemplo dimetildimetoxisilanos.

Se prefieren especialmente resinas de aminoplásticos tales como resinas de melamina-formaldehído o resinas de formaldehído-urea.

15 En el caso de las lacas o revestimientos puede tratarse de lacas base convencionales, lacas base al agua, lacas base líquidas esencialmente libres de disolvente y agua (sistema al 100 %), lacas base sólidas esencialmente libres de disolvente y agua (lacas en polvo y lacas en polvo pigmentadas) o dispersiones de laca en polvo esencialmente libres de disolvente, eventualmente pigmentadas (lacas base de suspensión de polvo). Éstas pueden curarse térmicamente, mediante radiación o mediante curado dual y pueden ser autorreticulantes o de reticulación externa.

20 Para el revestimiento se reviste habitualmente de manera en sí conocida, a continuación para la eliminación del disolvente eventualmente existente se seca y se cura.

El revestimiento de la capa de poliéster se realiza según procedimientos habituales, conocidos por el experto, aplicándose al menos una masa de revestimiento de acuerdo con la invención sobre el sustrato que va a revestirse en el espesor deseado y eliminándose las partes constituyentes volátiles. Este proceso puede repetirse en caso deseado una o varias veces. La aplicación sobre la capa de poliéster puede realizarse de manera conocida, por ejemplo mediante pulverización, aplicación con espátulas, racleado, cepillado, aplicación con rodillos, aplicación con cilindros o vertido. El espesor de revestimiento se encuentra por regla general en un intervalo de aproximadamente 3 g/m² a 1000 g/m² y preferentemente de 10 g/m² a 200 g/m².

Como aplicaciones se mencionan en particular:

30 lacado de piezas externas de automóvil, piezas moldeadas en el sector exterior o interior, electrodomésticos o piezas de aparatos, piezas de carcasa o también lacados de protección para cuerpos moldeados metalizados.

Ejemplos

Componente A:

35 Poli(tereftalato de butileno) con un índice de viscosidad VZ de 130 ml/g y un contenido en grupos terminales carboxilo de 34 mva/kg (Ultradur® B 4520 de BASF AG) (VZ medido en solución al 0,5 % en peso de fenol/o-diclorobenceno), mezcla 1:1 a 25 °C, que contiene el 0,65 % en peso de tetraestearato de pentaeritrol (componente C1 con respecto al 100 % en peso de A)

Instrucciones de preparación para policarbonatos B1

Instrucciones de trabajo generales:

40 En un matraz de tres cuellos, equipado con agitador, refrigerador con reflujo y termómetro interno se mezcló de acuerdo con la tabla 1 el alcohol polifuncional de manera equimolar con carbonato de dietilo y se añadieron 250 ppm de catalizador (con respecto a la cantidad de alcohol). La mezcla se calentó a continuación con agitación hasta 100 °C, en el ensayo caracterizado con * se calentó hasta 140 °C, y se agitó durante 2 h a esta temperatura. Con duración de la reacción progresiva se redujo a este respecto la temperatura de la mezcla de reacción, de manera condicionada por el enfriamiento por evaporación usado del monoalcohol liberado. Ahora se cambió el refrigerador con reflujo por un refrigerador descendente, se separó el etanol por destilación y se elevó la temperatura de la mezcla de reacción lentamente hasta 160 °C.

El etanol separado por destilación se recogió en un matraz redondo enfriado, se pesó y se determinó porcentualmente la conversión así frente a la conversión total teóricamente posible (véase la tabla 1).

50 Los productos de reacción se analizaron a continuación mediante cromatografía de permeación en gel, siendo el eluyente dimetilacetamida, usándose como patrón poli(metacrilato de metilo) (PMMA).

Tabla 1:

Alcohol	Catalizador	Cantidad de etanol destilado con respecto a la conversión total [Mol %]	Peso molecular		Visc. 23 °C [mPas]	Índice de OH [mg de KOH/g]
			M _w	M _n		
TMP x 1,2 PO	K ₂ CO ₃	90	1836	1292	7150	455

TMP = trimetilolpropano
PO = óxido de propileno

Preparación de las masas moldeables

- 5 Los componentes A) a C) se mezclaron en una prensa extrusora de doble husillo a de 250 °C a 260 °C y se extruyeron en un baño de agua. Tras la granulación y el secado se pulverizaron cuerpos moldeados en una máquina de moldeo por inyección y se sometieron a prueba.

Para la comprobación de la adherencia de superficie se prepararon barras con resalto según la norma ISO 527-2 y se metalizaron. La metalización se realizó por medio de la deposición a vapor de Cu (*physical vapour deposition*, PVD):

- 10 Instalación de deposición a vapor horizontal "Meta 1100 Arc"

Volumen de cámara 1100 dm³. Dimensión del componente de hasta 1000 mm de longitud y 200 mm de diámetro. Muestras: barras de tracción según la norma ISO 527-2.

Las piezas que van a revestirse se fijaron en la cámara de vacío en una cesta giratoria y se hicieron girar durante la deposición a vapor alrededor de la unidad de evaporador.

- 15 Tras el cierre de la cámara de vacío se realizó la evacuación de la instalación hasta una presión de aproximadamente 1×10^{-5} kPa. La evaporación del metal de Cu se realizó con fuentes calentadas por resistencia (Wendel/Schiffchen).

Los espesores de capa típicos se encuentran dependiendo del caso de aplicación entre 50 nanómetros (0,00005 mm) y hasta algunos micrómetros, por ejemplo en caso de capas de apantallamiento electromagnéticas (EMV).

- 20 A continuación se determinó la adherencia del metal a la superficie de plástico en un ensayo de peladura según la norma DIN EN 60249. La resistencia a la peladura se midió con una barra metalizada en 20 repeticiones y se comparó el valor promedio de la adherencia de la peladura:

- 25 Según esto se retiraron en las probetas respectivamente tiras de cobre en un ángulo de 90 °. La peladura de las tiras de cobre se realizó con una velocidad de retirada de 50 mm/min por una longitud de al menos 25 mm. Se registró la fuerza de peladura F dependiendo del trayecto X.

Muestra 1: componente A) + 1 % en peso de B1

Muestra 2: componente A) sin B1 (para la comparación)

Los resultados de las mediciones pueden deducirse de las tablas 2 y 3.

Tabla 2: ensayo de peladura de la muestra 1, 20 repeticiones con valor promedio y desviación estándar

	Adherencia de la peladura (N/mm)	F _{máx} (N)	F _{mín} (N)	Desv. estándar (N)	Varianza (N)	Longitud (mm)
Muestra 1						
P1-1	0,76	1,10	0,04	0,23	0,16	77,32
P1-2	1,01	1,42	0,03	0,27	0,22	78,77
P1-3	1,15	1,44	0,81	0,11	0,03	53,97
P1-4	0,65	1,40	0,41	0,29	0,26	63,25
P1-5	0,66	1,11	0,42	0,14	0,06	36,15
P1-6	0,70	1,27	0,18	0,28	0,23	62,27

ES 2 538 712 T3

(continuación)

	Adherencia de peladura (N/mm)	Fmáx (N)	Fmín (N)	Desv. estándar (N)	Varianza (N)	Longitud (mm)
Muestra 1						
P1-7	0,86	1,21	0,41	0,09	0,03	64,17
P1-8	1,53	2,16	1,01	0,23	0,16	42,27
P1-9	1,00	1,43	0,02	0,23	0,15	78,10
P1-10	1,18	1,65	0,62	0,18	0,10	52,63
P1-11	1,00	1,25	0,78	0,09	0,03	74,90
P1-12	1,29	1,79	0,95	0,14	0,06	72,13
P1-13	1,04	1,53	0,74	0,17	0,08	74,50
P1-14	1,17	1,87	0,44	0,26	0,20	55,23
P1-15	1,18	1,45	0,78	0,14	0,06	48,18
P1-16	0,87	1,70	0,17	0,45	0,61	70,33
P1-17	0,96	1,41	0,47	0,15	0,07	69,53
P1-18	1,47	2,30	0,93	0,25	0,19	45,57
P1-19	1,30	1,84	0,98	0,15	0,07	70,88
P1-20	1,03	1,83	0,30	0,36	0,39	42,75
Valor promedio	1,04	1,56	0,51	0,21	0,16	

Tabla 3: ensayo de peladura de la muestra 2, 20 repeticiones con valor promedio y desviación estándar

	Adherencia de la peladura (N/mm)	Fmáx (N)	Fmín (N)	Desv. estándar (N)	Varianza (N)	Longitud (mm)
Muestra 2						
P2-1	0,45	0,69	0,23	0,12	0,04	55,87
P2-2	0,73	1,75	0,17	0,35	0,37	66,78
P2-3	0,69	0,92	0,50	0,08	0,02	58,58
P2-4	0,84	1,53	0,35	0,26	0,20	62,47
P2-5	0,62	0,87	0,30	0,11	0,03	66,97
P2-6	0,78	1,66	0,19	0,34	0,34	65,23
P2-7	0,56	0,93	0,25	0,12	0,04	63,42
P2-8	0,23	0,56	0,08	0,10	0,03	54,90
P2-9	0,64	0,95	0,46	0,10	0,03	67,80
P2-10	0,94	1,41	0,31	0,23	0,16	59,70
P2-11	0,45	0,73	0,26	0,10	0,03	77,85

ES 2 538 712 T3

(continuación)

	Adherencia de la peladura (N/mm)	Fmáx (N)	Fmín (N)	Desv. estándar (N)	Varianza (N)	Longitud (mm)
Muestra 2						
P2-12	1,13	1,58	0,55	0,19	0,11	72,15
P2-13	1,42	1,94	0,81	0,25	0,19	78,42
P2-14	0,98	1,44	0,64	0,17	0,09	28,72
P2-15	0,52	0,80	0,34	0,09	0,03	77,88
P2-16	0,78	1,34	0,22	0,27	0,22	58,05
P2-17	0,76	1,11	0,52	0,11	0,04	59,77
P2-18	0,81	1,40	0,25	0,24	0,17	48,47
P2-19	0,60	0,91	0,40	0,10	0,03	67,57
P2-20	1,21	1,93	0,64	0,23	0,15	66,98
Valor promedio	0,76	1,22	0,37	0,18	0,12	

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados de múltiples componentes, **caracterizado por que** al menos una capa del cuerpo moldeado está formada por una masa moldeable termoplástica de
- 5 A) del 10 al 99,99 % en peso al menos de un poliéster termoplástico,
 B) del 0,01 al 50 % en peso
 B1) de al menos un policarbonato altamente ramificado o híper-ramificado con un índice de OH de 1 a 600 mg de KOH/g de policarbonato (de acuerdo con la norma DIN 53240, parte 2) o
 B2) de al menos un poliéster altamente ramificado o híper-ramificado del tipo A_xB_y con x al menos 1,1 e y al menos 2,1 o sus mezclas y
- 10 C) del 0 al 60 % en peso de otros aditivos,
- resultando la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) a C) el 100 %.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el componente B1) presenta una media numérica del peso molecular M_n de 100 a 15000 g/mol.
- 15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el componente B1) presenta una temperatura de transición vítrea T_g de -80 °C a 140 °C.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el componente B1) presenta una viscosidad (mPas) a 23 °C (de acuerdo con la norma DIN 53019) de 50 a 200000.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el componente B2) presenta un índice de OH (de acuerdo con la norma DIN 53240) de 0 a 600 mg de KOH/g de poliéster.
- 20 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el componente B2) presenta un índice de COOH (de acuerdo con la norma DIN 53240) de 0 a 600 mg de KOH/g de poliéster.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el componente B2) presenta al menos un índice de OH o un índice de COOH mayor de 0.
- 25 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** al menos una capa de metal, laca, adhesivo o masas de revestimiento se encuentran en contacto con la capa de poliéster.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la capa metálica está constituida por oro, plata, platino, cromo, aluminio, cobre, titanio, níquel, estaño o cinc o sus mezclas.
10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la capa de poliéster se pretrata dado el caso y se metaliza por medio de PVD (*physical vapour deposition*).
- 30 11. Cuerpos moldeados de múltiples componentes metalizados, lacados o que contienen adhesivo así como masas de revestimiento de cualquier tipo, que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10.