



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 306 199**

51 Int. Cl.:
C08L 67/00 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05774991 .3**
86 Fecha de presentación : **19.07.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1771513**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **11.04.2007**

54 Título: **Método continuo para la preparación de polialquilena arilatos que contienen poliésteres hiper-ramificados y/o policarbonatos.**

30 Prioridad: **21.07.2004 DE 10 2004 035 357**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

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

72 Inventor/es: **Eipper, Andreas;**
Bruchmann, Bernd;
Weiss, Carsten;
Stumbe, Jean-Francois y
Geprägs, Michael

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

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

Método continuo para la preparación de polialquileno arilatos que contienen poliésteres hiper-ramificados y/o policarbonatos.

La invención se refiere a un proceso mejorado para la preparación continua de polialquileno acrilatos que comprenden poliésteres hiper-ramificados y/o que comprenden policarbonatos.

Los polialquileno arilatos se caracterizan por una absorción de agua y una buena estabilidad dimensional como también por resistencia a los solventes.

Una propiedad desventajosa es la insuficiente capacidad de fluir y la baja velocidad de cristalización, lo cual es problemático durante el procesamiento de piezas moldeadas inyectadas de alto peso molecular o con paredes muy delgadas.

La capacidad de fluir puede mejorarse simplemente adicionando un poliéster y/o policarbonato hiper-ramificados, opcionalmente en combinación con otros aditivos, por ejemplo tal como se propuso en las DE-A 10200400562.8 y DE-A 102004005657.9.

Los poliésteres con aditivos se preparan según el estado de la técnica incorporando los aditivos mediante mezcla, por ejemplo, en una extrusora. El paso de proceso adicional es costoso y además causa la degradación térmica del polímero. Existe la necesidad de mejorar las propiedades mecánicas de las composiciones de moldeo conocidas, en particular la resistencia al impacto y la tensión de estiramiento al quiebre. En particular, existe la necesidad de mejorar la capacidad de fluir con el mantenimiento muy sustancial de las propiedades mecánicas.

Por lo tanto el objetivo de la presente invención es suministrar un proceso continuo mejorado para la preparación de polialquileno arilatos A) que comprenden polímeros hiper-ramificados o altamente ramificados B) y, opcionalmente, que comprenden lubricantes C), y el proceso es más económico y produce poliésteres con mejores propiedades sin degradación térmica sustancial del polímero. En particular, deben mejorarse las propiedades mecánicas tales como la fuerza de impacto mutiaxial y la susceptibilidad a ponerse amarillo, garantizándose un mejor procesamiento mediante cristalización rápida.

En particular debe mejorarse significativamente la capacidad de fluir mientras que las propiedades mecánicas obtenidas deben permanecer.

Sorprendentemente se encontró que este objetivo se logra esterificando o transesterificando un ácido dicarboxílico aromático o sus ésteres o bien los derivados formadores de ésteres con un exceso molar de un compuesto alifático dihidroxílico, y policondensando el producto resultante de la transesterificación o esterificación lo cual comprende al alcanzar al menos el 80% del número de viscosidad deseado adicionar el componente B) y también, opcionalmente, el componente C) a la fusión polimérica y, opcionalmente, post-condensar la fusión y luego descargar, enfriar y convertirlo en tabletas, así como también usando como componente B) al menos un policarbonato altamente ramificado o hiper-ramificado B1) con un número OH desde 1 hasta 600 mg KOH/g de policarbonato (según DIN 53240, parte 2) o al menos un poliéster altamente ramificado o hiper-ramificado B2) del tipo A_xB_y , siendo x al menos 1,1 y y al menos 2,1 o las mezclas de los mismos.

La forma preferida de realización deben inferirse de las reivindicaciones dependientes.

Como componente A) las composiciones de moldeo que pueden obtenerse según la invención contienen 10 hasta 99,9, preferentemente 50 hasta 99,5 y en particular 50 hasta 99,3% en peso de un polialquileno arilato.

Polialquileno arilatos de este tipo pueden obtenerse esterificando o transesterificando un ácido dicarboxílico aromático o sus ésteres o derivados formadores de ésteres, con un exceso molar de un compuesto dihidroxílico alifático y policondensando el producto resultante de la transesterificación o esterificación de una manera conocida.

Los ácidos dicarboxílicos preferidos que pueden mencionarse son el ácido 2,6-naftalindicarboxílico y el ácido tereftálico o mezclas de los mismos. Hasta el 30 mol-%, preferentemente no más del 10 mol-% de los ácidos dicarboxílicos aromáticos pueden reemplazarse por ácidos alifáticos o cicloalifáticos dicarboxílicos tales como el ácido adipínico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácidos dodencadoicos y ácidos ciclohexanodicarboxílicos.

Entre los compuestos dihidroxílicos alifáticos se prefieren los dioles que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, en particular 1,2-etandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,4-hexandiol, 2-metil-1,5-pentandiol, 1,4-ciclohexandiol, 1,4-ciclohexandimetanol y neopentilglicol o mezclas de éstos.

Los poliésteres particularmente preferidos (A) a mencionar son polialquileno tereftalatos, que se derivan de alcandioles que tienen 2 hasta 10, preferentemente 2 hasta 6 átomos de C. De éstos se prefieren particularmente los tereftalatos de polietileno y tereftalatos de polibutileno, o mezclas de éstos.

ES 2 306 199 T3

Otros poliésteres preferidos son tereftalatos de polietileno y tereftalatos de polibutileno que comprenden, como otras unidades monoméricas, hasta 1% en peso, con respecto a A), preferentemente hasta 0,75% en peso de 1,6-hexandiol y/o 5-metil-1,5-pentandiol.

5 Tereftalatos de polialquileno de este tipo se conocen de por sí y se describen en la literatura. Su principal cadena comprende un anillo aromático que se deriva del ácido dicarboxílico aromático. El anillo aromático también puede tener sustitución, por ejemplo por halógeno tal como cloro y bromo, o por grupos alquilo de C₁-C₄, tales como grupos metilo, etilo, i- o n-propilo y n-, i- o t-butilo.

10 En particular se prefieren poliésteres, cuyo contenido de grupos carboxílicos extremos sea de hasta 50 meq/kg, preferible hasta 30 meq/kg y en particular hasta 27 meq/kg de poliésteres. Poliésteres de este tipo pueden prepararse mediante un método con referencia al proceso de la DE-A 44 01 055. El contenido de los grupos extremos carboxílicos se determina usualmente mediante método de titulación (por ejemplo, potencionatría).

15 La preparación preferida se lleva a cabo con base en la DE-A 44 01 055 de manera continua,

a) esterificando o transesterificando en una primera etapa un ácido dicarboxílico aromático o sus ésteres o derivados formadores de ésteres con un exceso molar de un compuesto dihidroxílico.

20 b) precondensando el producto de transesterificación o esterificación obtenido en a) en una segunda etapa y

c) en una tercera etapa, policondensando el producto obtenible de b) hasta el número de viscosidad deseado, y las etapas a) y b) se llevan a cabo en al menos dos zonas de temperatura.

25 Las etapas a) del método se denomina una reacción de transesterificación o esterificación. Esto se lleva a cabo en al menos dos, y preferiblemente al menos tres, zonas de temperatura. La temperatura aquí de cada zona debe ser superior que la de la zona precedente en 1-40, preferentemente 2-30 y en particular 5-10°C. El rango de temperatura para toda la reacción de esterificación es generalmente de (dependiendo del material de partida) 160 hasta 240, preferentemente 165 hasta 250 y en particular 180 hasta 240°C, la presión es generalmente de 1 hasta 10, preferentemente de 1 hasta 4
30 y en particular de 1 hasta 2 bar.

Preferentemente la etapa a) se opera en al menos dos zonas de temperatura con condiciones de presión sustancialmente idénticas en las zonas individuales. Los requerimientos técnicos tales como aparatos (por ejemplo en forma de cascadas de reactores) para crear zonas diferentes de temperatura son conocidas para el técnico en la materia y por lo
35 tanto está de más una descripción más detallada.

Los materiales de partida tales como los dioles y ácidos han sido descritos arriba (componente A).

40 La reacción se lleva a cabo usualmente con un exceso molar de diol para ejercer la influencia deseada sobre el equilibrio del éster. Las proporciones molares entre el ácido dicarboxílico y/o éster dicarboxílico y el diol son usualmente de 1:1,1 hasta 1:3,5 preferentemente 1:1,2 hasta 1:2,2. Muy particularmente se prefieren proporciones molares ácido dicarboxílico: diol de 1:1,5 hasta 1:2, así como diéster:diol de 1:1,2 hasta 1,5.

45 Sin embargo, también es posible llevar a cabo la reacción de éster con un pequeño exceso de diol en la primera zona y de manera correspondiente adicionar más cantidades de diol en las otras zonas de temperatura. En la realización preferida del proceso novedoso con tres zonas de temperatura, la cantidad entera de diol se divide en 3 zonas en los siguientes porcentajes: 60 hasta 85 (1), 10 hasta 25 (2) y 5-15 (3), preferentemente: 70 hasta 80 (1), 10 hasta 20 (2), 5 hasta 10 (3).

50 Los tiempos de permanencia para la etapa entera a) son desde 140 hasta 300 minutos, preferentemente de 150 hasta 260 y en particular de 160 hasta 220 minutos, y el tiempo de permanencia para la primera zona es desde 100 hasta 190, preferentemente de 110 hasta 150; para la segunda zona de 65 hasta 140, preferentemente de 65 hasta 110 minutos. Para la forma preferida de realización con tres zonas, el tiempo de permanencia es la tercera zona es 15 hasta 45, preferentemente 15 hasta 30 minutos, con los tiempos de permanencia en la segunda zona de manera correspondiente reduciéndose y reteniéndose la primera zona tal como se describe arriba.
55

En la forma preferida de realización del proceso novedoso, los tiempos de permanencia disminuyen preferiblemente de la primera hasta la tercera zona en una proporción de 6:3:1.

60 Antes de la etapa a) del método, en una realización particularmente preferida se adicionan inicialmente un catalizador y luego un compuesto de metal alcalino o un compuesto de metal alcalino térreo al compuesto dihidroxílico.

Catalizadores preferidos son compuestos de titanio y compuestos de estaño, tal como se divulgan entre otros en las especificaciones de patentes US 39 36 421, US 43 29 444. Compuestos preferidos que pueden mencionarse son
65 ortotitanato de tetrabutilo y titanato de triisopropilo como también dioctotato de estaño que se usan usualmente en la etapa a) en cantidades desde 20 hasta 150 ppm, preferentemente de 20 hasta 120 y en particular de 30 hasta 70 ppm (con respecto al metal).

ES 2 306 199 T3

Para reducir más el contenido de grupos extremos carboxílicos del poliéster puede ser ventajoso que antes de reaccionar los monómeros de partida se adicionen 0,1 hasta 10 mmol, preferentemente 0,2 hasta 0,65 mmol, de un compuesto de metal alcalino o de un compuesto de metal alcalino térreo (calculado como metal alcalino o metal alcalino térreo) por kg de poliéster. Compuestos de este tipo se proponen en la DE-A 43 33 930. Compuestos preferidos que pueden mencionarse son carbonato de sodio, acetato de sodio y alcoholatos de sodio, en particular metanolato de sodio.

Los productos de transesterificación o esterificación se transfieren luego continuamente a la etapa de precondensación b).

Ésta tiene al menos dos zonas de temperatura, preferiblemente al menos tres y en particular cuatro. La temperatura de cada zona aquí es más alta que aquella de la zona precedente en 1 hasta 40, preferentemente 2- 30 y en particular 5-20°C. El rango de temperatura para la precondensación entera es generalmente (dependiendo de los materiales de partida) desde 220 hasta 300, preferentemente de 225 hasta 290 y en particular de 240 hasta 290°C.

La precondensación se realiza preferiblemente con una presión en la primera zona de 0,5 hasta 1 bar, preferentemente 0,6 hasta 0,8 bar y en la segunda o última zona de 20 hasta 200, preferentemente 25 hasta 150 mbar y en particular 50 hasta 150 mbar. Un ejemplo de un reactor que puede usarse industrialmente para este propósito es un reactor vertical de haz de tubos, y para este propósito se conocen otros reactores por parte de la persona técnica versada en la materia.

Los tiempos de permanencia para la totalidad de la etapa b) del método son de 10 hasta 80, preferentemente de 15 hasta 50 y en particular de 20 hasta 40 minutos.

En una forma preferida de realización del método de la invención se usan cuatro zonas de temperatura. Las relaciones de temperatura que crecen de zona a zona son como se describen arriba y la presión se reduce de la primera hasta la cuarta zona dentro de los límites descritos. En esta realización preferida del intercambiador de calor de haz de tubos la cuarta zona se compone de un equipo para separar la fase líquida de la fase de vapor (denominado también separador de vapor). La proporción entre el volumen del separador de vapor y el volumen en los tubos es preferiblemente de 5 hasta 15: 1, en particular 8 hasta 13: 1.

Las proporciones de volumen de las primeras tres zonas en esta realización particularmente preferida se configuran de tal manera que la proporción por volumen constituida por la primera zona (proporciones de volumen) es de 30 hasta 60, preferentemente 50%, y la constituida por la segunda zona es de 20 hasta 40, preferentemente 30% y la tercera zona de 10 hasta 30, preferentemente 20%. Los rangos de temperatura, los rangos de presión y los tiempos de permanencia para la forma particularmente preferida de realización del proceso de invención se indican abajo:

1. Zona: Temperatura de 230 hasta 270, preferentemente de 240 hasta 250°C, Presión de 0,6 hasta 0,9, preferentemente de 0,7 hasta 0,9 bar.

Tiempo de permanencia de 10 hasta 30, preferentemente de 15 hasta 25 minutos

2. Zona: Temperatura de 240 hasta 280, preferentemente de 250 hasta 270°C, Presión de 0,2 hasta 0,6, preferentemente de 0,3 hasta 0,5 bar.

Tiempo de permanencia de 5 hasta 25, preferentemente de 7 hasta 15 minutos.

3. Zona: Temperatura de 245 hasta 290 preferentemente de 250 hasta 280°C, presión de 0,1 hasta 0,3, preferentemente de 0,1 hasta 0,25 bar.

Tiempo de permanencia de 5 hasta 10, preferentemente de 4 hasta 8 minutos.

4. Zona: Temperatura de 250 hasta 300, preferentemente de 252 hasta 285°C, presión de 0,015 hasta 0,2, preferentemente de 0,025 hasta 0,15 bar.

Tiempo de permanencia de 10 hasta 30, preferentemente de 14 hasta 24 minutos.

Los catalizadores mencionados previamente en la etapa a) del proceso y otros aditivos pueden dosificarse adicionalmente en las cantidades mencionadas a la etapa b).

Después de la etapa b) del proceso de la invención el prepolímero de poliéster tiene un número de viscosidad de 15 hasta 50, preferentemente de 20 hasta 30 ml/g, medido en una solución al 0,5% en peso en fenol/o-diclorobenceno (1:1) según DIN 53728, parte 3 (1985) a 25°C.

El prepolímero de poliéster se transfiere luego a la etapa c) del método de la invención, Esto se lleva a cabo preferiblemente en un solo paso a temperaturas de 240 hasta 290, preferentemente de 240 hasta 270 y en particular 240 hasta 265°C. La presión es de 0,3 hasta 10, preferentemente 0,3 hasta 5 y en particular 0,3 hasta 2 mbar.

ES 2 306 199 T3

Los tiempos de permanencia son usualmente de 30 hasta 180, preferentemente de 35 hasta 150 minutos.

Preferiblemente durante la policondensación, la superficie del producto puede renovarse. La renovación de la superficie es la llegada continua de polímero siempre nuevo a la superficie de la fusión, facilitando la salida del diol.

Esta es preferiblemente de 1 hasta 20 y en particular 1,5 hasta 6 m²/kg de producto y minuto.

Además, puede ser ventajoso también en esta etapa del proceso adicionar catalizadores y otros aditivos, tal como se ha descrito previamente.

Después del proceso continuo de policondensación el poliéster tiene un número de viscosidad desde 60 hasta 180, preferentemente de 90 hasta 160 ml/g, determinado en una solución de 0,5% de fuerza en peso en una mezcla de fenol/o-diclorobenceno (proporción en peso de 1:1 a 25°C) según DIN 53728, 3a. Parte (1985).

Una característica sustancial del proceso inventivo es aquel que al alcanzar al menos el 80%, preferiblemente al menos 95% y en particular el 100% del número de viscosidad general final del poliéster, al menos un policarbonato altamente ramificado o hiper-ramificado B) con un número OH de 1 hasta 600mg de KOH/g de policarbonato (según DIN 53 240 parte 2) y, opcionalmente, lubricante C), se adiciona conjuntamente a la fusión de polímero, la fusión se post-condensa, opcionalmente y luego se descarga, se enfría y se granula. La cantidad del lubricante C) preferiblemente adicionada es de 0,1 hasta 3% en peso, preferible de 0,1 hasta 1% en peso y en particular de 0,2 hasta 0,8%, con respecto al 100% en peso de los componentes A) hasta C).

La adición se realiza de manera particularmente preferible en forma de una suspensión, suspendiéndose en el lubricante el componente B antes de la adición a la fusión, opcionalmente a una temperatura alta. Dependiendo de la naturaleza del lubricante usado puede ser necesario precalentar la mezcla compuesta de lubricante y agente nucleante hasta temperaturas de 30 hasta 150, preferentemente de 60 hasta 130°C para preparar una suspensión y luego adicionar el material a la fusión polimérica.

Un ejemplo que puede mencionarse de estos materiales son ceras polietilénicas de bajo peso molecular que se conocen por ser sólidas a temperatura ambiente y que deben calentarse para preparar una suspensión con el agente nucleante.

La adición de los componentes B) y, opcionalmente, C) se realiza preferiblemente durante el proceso de policondensación al alcanzarse al menos el 80% del número de viscosidad final. Para la persona versada en la materia son conocidos los aparatos de policondensación y por lo tanto no se requieren más detalles al respecto. En una forma particularmente preferida de realización del proceso de la invención la fusión puede descargarse desde el reactor de policondensación y la mezcla compuesto de B) y C) pueden adicionarse por medio de aparatos adecuados, por ejemplo una bomba de dosificación con un sistema de calentamiento y la fusión polimérica puede entonces transferirse a un tubo de Sulzer, por ejemplo, y condensarse hasta el número de viscosidad final después de lo cual tiene lugar la homogenización de la fusión y entonces el material puede descargarse, enfriarse y granularse.

Como componente B) las composiciones de moldeamiento que pueden obtenerse según la invención contienen de 0,01 hasta 50, preferentemente 0,5 hasta 20 y en particular 0,7 hasta 10% en peso de al menos un policarbonato altamente ramificado o hiper-ramificado B1) con un número de OH de 1 hasta 600, preferentemente 10 hasta 550 y en particular de 50 hasta 550 mgKOH/g de policarbonato (según DIN 53240, parte 2) o al menos de un poliéster B2) o mezclas de éstos, tal como se ilustra abajo.

Por policarbonatos hiper-ramificados B1) en el marco de la presente invención se entienden macromoléculas no reticuladas que tienen grupos hidroxilo y grupos carbonato y que son estructural y molecularmente no uniformes. Pueden tener inicialmente una estructura basada en una molécula central, como en el caso de los dendrímeros, pero con longitud de cadena no uniforme de las ramas. En segundo lugar, pueden tener una estructura lineal que tiene grupos laterales funcionales o también, combinando los dos extremos, tienen grupos funcionales moleculares lineales y ramificados. Para una definición de dendrímeros y de polímeros hiper-ramificados véase también P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey *et al.*, Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

En correlación con la presente invención se entiende por “hiper-ramificado” que el grado de ramificación (Degree of Branching, DB), es decir el número promedio de grupos extremos por molécula, es de 10 hasta 99.9%, preferible 20 hasta 99%, particularmente preferible 20-95%.

En correlación con la presente invención se entiende por “dendrímero” que el grado de ramificación es de 99,9-100%. Para la definición de “Degree of Branching” (grado de ramificación) véase H. Frey *et al.*, Acta Polim. 1997, 48, 30 y se define como

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

ES 2 306 199 T3

(en la cual T es el número promedio de unidades monoméricas terminales, Z es el número promedio de unidades monoméricas ramificadas y L es el número promedio de unidades monoméricas lineales en las macromoléculas de las sustancias respectivas).

- 5 Preferentemente el componente B1) tiene una masa molar con promedio numérico M_n de 100 hasta 15000, preferentemente de 200 hasta 12000 y en particular de 500 hasta 10000 g/mol (GPC, PMMA estándar).

La temperatura de transición vítrea T_g es en particular de -80°C hasta $+140$, preferentemente de -60 hasta 120°C (según DSC, DIN 53765).

- 10 En particular, la viscosidad (mPas) a 23°C (según DIN 53019) es de 50 hasta 200000, en particular de 100 hasta 150000 y muy particularmente preferible de 200 hasta 100000.

- 15 El componente B1) puede obtenerse preferentemente mediante un proceso que comprende al menos los siguientes pasos:

- a) Reacción de al menos un carbonato orgánico (A) de la fórmula general $\text{RO}[(\text{CO})_n]\text{OR}$ con al menos un alcohol (B) alifático, alifático/aromático o aromático, el cual tiene al menos 3 grupos OH, con la eliminación de alcoholes ROH lo cual conduce a uno o varios productos de condensación (K), en la cual cada R, independientemente uno de otros, es un radical hidrocarburo alifático de cadena recta o ramificada, alifático/aromático o aromático que tiene de 1 hasta 20 átomos de carbono y en la cual los radicales R también pueden tener enlaces unos con otros para formar un anillo y n es un número entero de 1 hasta 5, o

- 25 ab) Reacción de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con el alcohol (B) mencionado arriba con la eliminación de cloruro de hidrógeno así como

- b) Reacción intermolecular del producto de condensación (K) lo que conduce a un policarbonato altamente funcional, altamente ramificado o hiper-ramificado y la proporción de cantidades en la mezcla de reacción entre los grupos OH y los carbonatos se selecciona de tal manera que los productos de condensación (K) tienen un promedio de un grupo carbonato y más de un grupo OH o un grupo OH y más de un grupo carbonato.

Los materiales de partida usados pueden comprender fosgeno, difosgeno o trifosgeno aunque aquí se prefieren los carbonatos orgánicos.

- 35 Cada uno de los radicales R de los carbonatos orgánicos (A) usados como material de partida y que tienen la fórmula general $\text{RO}(\text{CO})_n\text{OR}$ es, independientemente uno de otros, un radical de hidrocarburo alifático de cadena recta o ramificada, aromático/alifático o aromático que tiene de 1 hasta 20 átomos de C. Los dos radicales R también pueden tener un enlace uno con otro para formar un anillo. EL radical es preferiblemente un radical hidrocarburo alifático y particularmente preferible un radical alquilo de cadena recta o ramificada que tiene de 1 a 5 átomos de carbono o un radical fenilo sustituido o sin sustituir.

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

- 45 Por ejemplo, los dialquil- o diarilcarbonatos pueden prepararse a partir de la reacción de alcoholes alifáticos, aralifáticos o aromáticos, preferiblemente monoalcoholes, con fosgeno. También pueden prepararse mediante la carboxilación oxidativa de los alcoholes o fenoles por medio de CO en presencia de metales nobles, oxígeno o NO_x . En relación con los métodos de preparación para diarilo- o dialquilo carbonatos, véase también "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6th Edition, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH.

- 50 Ejemplos de carbonatos adecuados comprenden carbonatos alifáticos, aromáticos/alifáticos o aromáticos como etilencarbonato, 1,2- o 1,3-propilencarbonato, difenilcarbonato, ditolilcarbonato, dixililcarbonato, dinaftilcarbonato, etilfenilcarbonato, dibenzilcarbonato, dimetilcarbonato, dietilcarbonato, dipropilcarbonato, dibutilcarbonato, diisobutilcarbonato, dipentilcarbonato, dihexilcarbonato, dicitclohexilcarbonato, diheptilcarbonato, dioctilcarbonato, didecila-

- 55 carbonato o didodecilcarbonato.
- Ejemplos de carbonatos en los que n es mayor que 1 comprenden dialquildicarbonatos, como di(-t-butil)dicarbonato o dialquiltricarbonatos como Di(-t-butiltricarbonato).

- 60 Se prefiere usar carbonatos alifáticos, en particular aquellos en los que los radicales comprenden de 1 hasta 5 átomos de C, como por ejemplo dimetilcarbonato, dietilcarbonato, dipropilcarbonato, dibutilcarbonato o diisobutilcarbonato.

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

Ejemplos de compuestos que tienen al menos tres grupos OH comprenden glicerina, trimetilolmetano, trimetilole-

tano, trimetilolpropano, 1,2,4-butantriol, tris(hidroximetil)amina, tris(hidroxietil)amina, tris(hidroxipropil)amina, pen-

taeritritol, diglicerina, triglicerina, poliglicerinas, bis(tri-metilolpropan), tris(hidroxi-metil)isocianurato, tris(hidroxi-etil)isocianurato floroglucinol, trihidroxitolueno, trihidroxidimetilbenceno, floroglucidas, hexahidroxibenceno, 1,3,5-benzenotrimetanol, 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)metano, 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)etano, bis(tri-metilolpropano) o azúcar, como por ejemplo glucosa, polieteroles tri- o polifuncionales superiores a base de alcoholes tri- o poli-funcionales superiores y óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o poliesteroles. Particularmente se prefieren glicerina, trimetiloetano, trimetilolpropano, 1,2,4-butantriol, pentaeritritol, así como sus polieteroles a base de óxido de etileno u óxido de propileno.

Estos alcoholes multifuncionales pueden usarse también en mezcla con alcoholes difuncionales (B') con la condición de que la funcionalidad OH total promedio de todos los alcoholes empleados en conjunto es mayor que 2. Ejemplos de compuestos adecuados con dos grupos OH comprenden etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2- y 1,3-propandiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butandiol, 1,2-, 1,3- y 1,5-pentandiol, hexandiol, ciclopentandiol, ciclohexandiol, ciclohexandimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano, bis(4-hidroxiciclohexil)etano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxifenilo, bis-(4-bis(hidroxifenil)sulfuro, bis(4-hidroxifenil)sulfona, bis(hidroxi-metil)benceno, bis(hidroxi-metil)tolueno, bis(p-hidroxifenil)metano, bis(p-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(p-hidroxifenil)ciclohexano, dihidroxibenzofenona, polioles polietéricos difuncionales a base de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos, politetrahidrofurano, policaprolactona o poliésteroles a base de dioles y ácidos dicarboxílicos.

Los dioles sirven para el ajuste fino de las propiedades de los policarbonatos. Si se usan alcoholes difuncionales la proporción entre alcoholes difuncionales (B') y los alcoholes al menos trifuncionales (B) se ajusta por parte de la persona versada en la materia como una función de las propiedades deseadas del policarbonato. La cantidad del o los alcoholes (B') es generalmente de 0 hasta 50% molar con respecto en la cantidad total de todos los alcoholes (B) y (B') tomados todo. La cantidad es preferiblemente de 0 hasta 45% molar, particularmente preferible de 0 hasta 35% molar y muy particularmente preferible 0 hasta 30% molar.

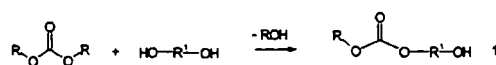
La reacción de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con el alcohol o mezcla de alcoholes generalmente tienen lugar con eliminación de cloruro de hidrógeno, y la reacción de los carbonatos con el alcohol o la mezcla de alcohol para producir el policarbonato altamente funcional altamente ramificado de la invención tiene lugar con eliminación de alcohol monofuncional o fenol de la molécula de carbonato.

Los policarbonatos altamente funcionales altamente ramificados formados mediante el proceso de la invención terminan con grupos hidroxilo y/o por grupos carbonato después de la reacción; es decir, sin más modificaciones. Tienen buena solubilidad en diversos solventes, por ejemplo en agua, alcoholes tales como metanol, etanol, butanol, mezclas alcohol/agua, acetona, 2-butanona, éster acético, butilacetato, metoxipropilacetato, metoxietilacetato, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, etilencarbonato o propilencarbonato.

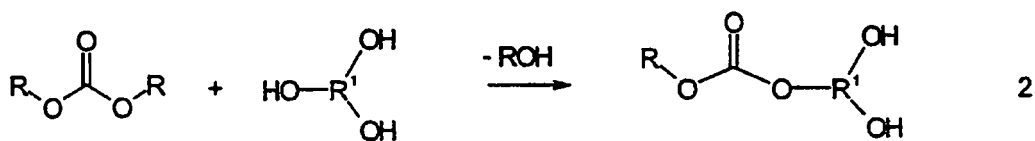
En el contexto de esta invención se entiende por un policarbonato altamente funcional como un producto que tiene, además de los grupos carbonato que forman el esqueleto polimérico, al menos tres, preferiblemente al menos seis, más preferiblemente al menos diez, grupos funcionales terminales o laterales. Los grupos funcionales son grupos carbonato y/o grupos OH. En principio no existe una restricción superior al número de los grupos funcionales terminales o laterales, pero los productos que tienen un número muy alto de grupos funcionales laterales pueden tener propiedades indeseadas, tales como una viscosidad alta o mala solubilidad. Los policarbonatos altamente funcionales de la presente invención no tienen más de 500 grupos funcionales terminales o laterales en la mayoría de los casos, preferiblemente no más de 100 grupos funcionales terminales o laterales.

Al preparar los policarbonatos altamente funcionales B1) es necesario ajustar la proporción entre los compuestos que contienen grupos OH y el fosgeno o carbonato de tal manera que el producto condensado resultante más simple (de aquí en adelante denominado condensado (K)) comprende un promedio de un grupo carbonato o un grupo carbamoilo y más de un grupo OH o un grupo OH y más de un grupo carbonato o un grupo carbamoilo. La estructura más simple del condensado (K) hecho de un carbonato (A) y un di- o poli-alcohol (B) da lugar aquí a la agrupación XY_n o Y_nX , en la que X es un grupo carbonato, Y es un grupo hidroxilo y n es generalmente un número de 1 hasta 6, preferiblemente de 1 a 4, particularmente preferible de 1 a 3. El grupo reactivo que es aquí el grupo individual resultante se denomina generalmente como "grupo focal".

A manera de ejemplo, si durante la preparación del condensado más simple (K) a partir de un carbonato y un alcohol difuncional la proporción de reacción es 1:1, el resultado promedio es una molécula del tipo XY, ilustrada por la fórmula general 1.



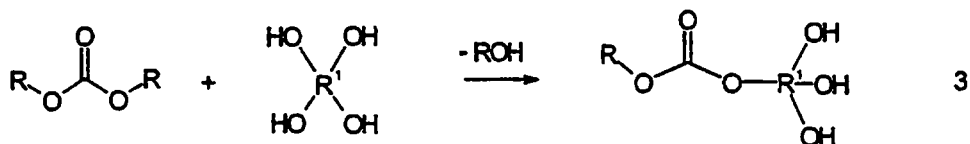
Durante la preparación del condensado (K) a partir de un carbonato y un alcohol trifuncional con una proporción de reacción de 1:1, el resultado promedio es una molécula del tipo XY_2 , ilustrada mediante la fórmula general 2. Aquí el grupo focal es un grupo carbonato.



5

Durante la preparación del producto de condensación (K) a partir de un carbonato y un alcohol tetrafuncional, también con la proporción de reacción 1:1, el resultado promedio es una molécula del tipo XY_3 , ilustrada por la fórmula general 3. Aquí el grupo focal es un grupo carbonato

10



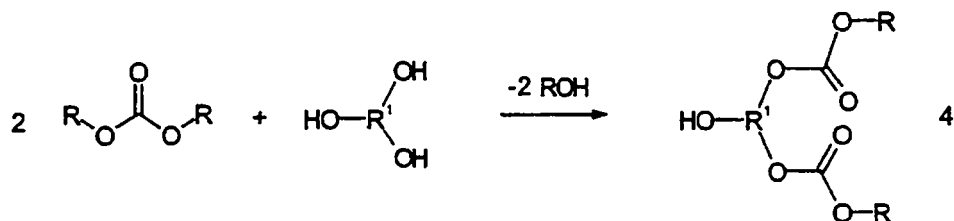
15

En las fórmulas 1 hasta 3 R tiene el significado definido al comienzo y R' representa un radical alifático o aromático.

20

Además, la preparación del producto de condensación (K) puede realizarse por ejemplo a partir de un carbonato y un alcohol trifuncional, ilustrada mediante la fórmula general 4, siendo la proporción de reacción de 2:1 molar. En promedio resulta una molécula del tipo X_2Y , el grupo focal aquí es un grupo OH. En la fórmula 4 R y R' tienen el mismo significado que en las fórmulas 1 hasta 3.

25

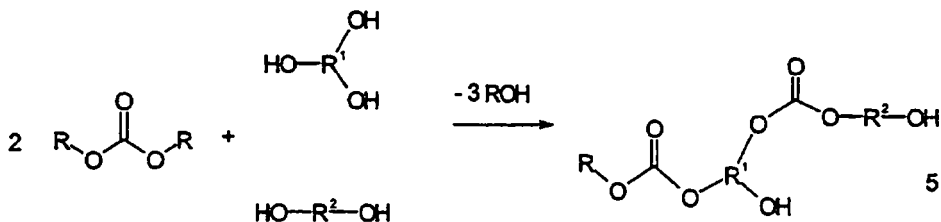


30

35

Si a los componentes se adicionan además un dicarbonato o un diol, esto hace que se extiendan las cadenas tal como se ilustra, por ejemplo, en la fórmula general 5. El resultado promedio es de nuevo una molécula del tipo XY_2 , siendo el grupo focal un grupo carbonato.

40



45

50

En la fórmula 5 R'' significa un radical orgánico, preferiblemente alifático, R y R' son tal como se definieron previamente.

También es posible usar dos o más productos de condensación (K) para la síntesis. En este caso pueden usarse dos o más alcoholes o dos o más carbonatos. Además, pueden obtenerse mezclas de diversos productos de condensación de estructura diferente mediante la selección de la proporción de los alcoholes usados y de los carbonatos o los fosgenos. Esto se ilustrará tomando el ejemplo de la reacción de un carbonato con un alcohol trifuncional. Si los materiales de partida reaccionan en una proporción de 1:1, tal como se ilustra en (II), el producto es una molécula XY_2 . Si los materiales de partida reaccionan en una proporción de 2:1, tal como se ilustra en (IV), el producto es una molécula X_2Y . Si la proporción es desde 1:1 hasta 2:1, el producto es una mezcla de moléculas XY_2 y X_2Y .

60

De acuerdo con la invención, los productos condensados simples (K) descritos a manera de ejemplo en las fórmulas 1 hasta 5 reaccionan preferentemente de manera intermolecular para formar productos policondensados de alta funcionalidad, productos de policondensación (P). La reacción para producir el producto de condensación (K) y para producir el producto de policondensación (P) tiene lugar usualmente a una temperatura de 0 hasta 250°C, preferiblemente a 60 hasta 160°C en masa o en solución. En tal caso se hace uso generalmente de cualquiera de los solventes que son inertes frente a cada uno de los materiales de partida. Se usan preferiblemente solventes orgánicos como,

65

por ejemplo, decano, dodecano, benceno, tolueno, clorobenceno, xileno, dimetilformamida, dimetilacetamida o nafta solvente.

En una realización preferida, la reacción de condensación se lleva a cabo en masa. Durante la reacción el fenol o el alcohol monofuncional pueden retirarse mediante destilación del equilibrio de la reacción para acelerar la reacción, opcionalmente a presión reducida.

Si está previsto el retiro mediante destilación, generalmente es aconsejable usar aquellos carbonatos que durante la reacción liberan alcoholes ROH con un punto de ebullición por debajo de 140°C.

Para acelerar la reacción pueden adicionarse también catalizadores o mezclas de catalizadores. Los catalizadores adecuados son compuestos que catalizan reacciones de esterificación o transesterificación, por ejemplo hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrocarbonatos de metal alcalino, preferiblemente de sodio, de potasio o de cesio, aminas terciarias, guanidinas, compuestos de amonio, compuestos de fosfonio, compuestos orgánicos de aluminio de estaño, de cinc, de titanio, de circonio o de bismuto, o también lo que se conoce como catalizadores de cianuros de metal doble (DMC, por su sigla en el idioma original), por ejemplo tal como se describe en DE 10138216 o en la DE 10147712.

Es preferible usar hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidrocarbonatos de potasio, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN), diazabicycloundeceno (DBU), imidazoles tales como imidazol, 1-metilimidazol o 1,2-dimetilimidazol, tetrabutylato de titanio, tetraisopropilato de titanio, dibutilo-óxido de estaño, dibutilestaño-dilaurato, dioctoato de estaño, acetilacetato de circonio o mezclas de los mismos.

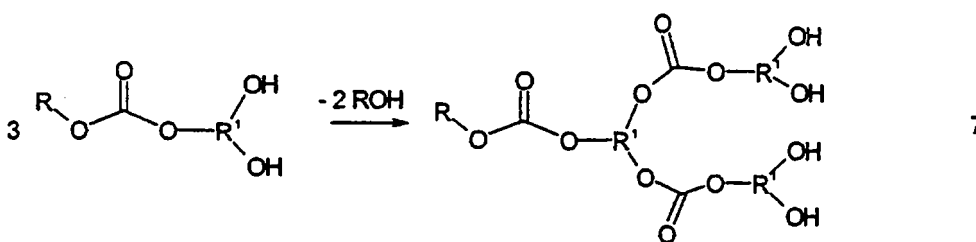
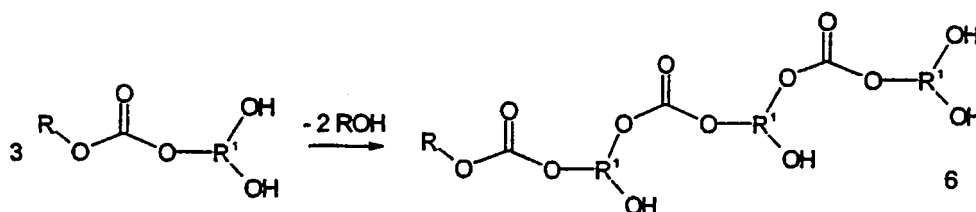
La adición del catalizador se realiza en general en una cantidad de 50 hasta 10000, preferible de 100 hasta 5000 ppm en peso con respecto a la cantidad del alcohol o mezcla de alcoholes usados.

Además, también es posible controlar la policondensación intermolecular por medio de la adición del catalizador adecuado o también mediante la selección de una temperatura adecuada. El peso molecular promedio del polímero (P) puede ajustarse además por medio de la composición de los componentes de partida y por medio del tiempo de permanencia.

Los productos de condensación (K) o los productos de policondensación (P) preparados a una temperatura elevada son usualmente estables a temperatura ambiente por un periodo relativamente largo.

Debido a la naturaleza de los productos de condensación (K) es posible que a partir de la reacción de condensación puedan resultar productos de policondensación (P) con estructuras diferentes y que tengan ramificación pero no reticulación. En el caso ideal, además, los productos de policondensación (P) tienen un grupo carbonato como grupo focal y más de dos grupos carbonatos. El número de los grupos reactivos aquí es el resultado de la naturaleza de los productos condensados (K) usados y el grado de policondensación.

A manera de ejemplo, de acuerdo con la fórmula general 2 un producto de condensación (K) puede reaccionar mediante una condensación intermolecular triple para producir dos productos de policondensación (P) diferentes, representados en las fórmulas generales 6 y 7.



En las fórmulas 6 y 7 R y R' son tal como se habían definido previamente.

ES 2 306 199 T3

Existen diversas maneras de terminar la reacción de policondensación intermolecular. A manera de ejemplo puede disminuirse la temperatura hasta un rango en el que se detiene la reacción y el producto (K) o el producto de policondensación (P) es estable al almacenamiento.

- 5 Además, también el catalizador puede desactivarse, en el caso de catalizadores básicos por ejemplo, mediante adición de ácidos de Lewis o ácidos protónicos.

10 En otra forma de realización para terminar la reacción, tan pronto como la reacción intermolecular del producto de condensación (K) haya producido un producto de policondensación (P) con el grado deseado de policondensación, puede adicionarse al producto (P) un producto que tenga grupos reactivos con el grupo focal de (P). Por ejemplo, en el caso de un grupo carbonato como grupo focal, puede adicionarse una mono-, di- o poliaminas, a manera de ejemplo. En el caso de un grupo hidroxilo como grupo focal, al producto (P) pueden adicionarse un mono-, di- o poliisocianato o un compuesto que contiene grupos epoxi o un derivado de ácido que reacciona con grupos OH.

- 15 Los policarbonatos altamente funcionales de la invención se preparan, la mayor parte, en el rango de presión de 0,1 mbar hasta 20 bar, preferiblemente a 1 mbar hasta 5 bar, en reactores o cascadas de reactores que se operan por lotes, semicontinuamente o continuamente.

20 Los productos de la invención pueden procesarse más allá, sin purificación después de su preparación, gracias al ajuste mencionado arriba de las condiciones de reacción y, opcionalmente, gracias a la selección del solvente adecuado.

25 En otra forma preferida de realización el producto se “pela” (stripped), lo cual significa que se libera de compuestos volátiles de bajo peso molecular. Para esto, una vez se logra el grado deseado de conversión se desactiva opcionalmente el catalizador y pueden retirarse mediante destilación los componentes volátiles de bajo peso molecular como, por ejemplo, los monoalcoholes, fenoles, carbonatos, cloruro de hidrógeno o los compuestos cíclicos u oligoméricos volátiles, opcionalmente con introducción de un gas, preferiblemente nitrógeno, dióxido de carbono o aire, opcionalmente a presión reducida.

30 En otra forma preferida de realización, los policarbonatos de la invención pueden conseguir otros grupos funcionales además de los grupos funcionales obtenidos por la reacción. La funcionalización puede tener lugar durante el proceso para aumentar el peso molecular o también a continuación; es decir, después de completarse propiamente la policondensación.

35 Si antes o durante el proceso de incrementar el peso molecular se adicionan componentes que tienen otros grupos funcionales o elementos funcionales además de los grupos hidroxilos o carbonatos, el resultado es un polímero de policarbonato con funcionalidades distribuidas aleatoriamente distintas de los grupos carbonato o hidroxilo.

40 Efectos de este tipo pueden lograrse, por ejemplo, mediante adición durante la policondensación de compuestos que cargan otros grupos funcionales o elementos funcionales, tales como grupos mercapto, grupos de aminas primarias, secundarias o terciarias, grupos de éter, derivados de ácidos carboxílicos, derivados de ácidos sulfónicos, derivados de ácidos fosfónicos, grupos silano, grupos siloxano, radicales arilo o radicales alquilo de cadena larga, además de grupos hidroxilo, grupos carbonato o grupos carbamoilo. Ejemplos de compuestos que pueden usarse para modificación por medio de grupos carbamato o etanolamina, propanolamina, isopropanolamina, 2-(butilamino)etanol, 2-(ciclohexilamino)etanol, 2-amino-1-butanol, 2-(2'-aminoetoxi)etanol o productos superiores de alcoxilización del amoniaco, 4-hidroxipiperidina, 1-hidroxietilpiperazina, dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, tris(hidroximetil)aminometano, tris(hidroxietil)aminometano, etilen-diamina, propilendiamina, hexametildiamina o isoforesidiamina.

50 Un ejemplo de un compuesto que puede usarse para modificación con grupos mercapto es mercaptoetanol. A manera de ejemplo, pueden producirse grupos amino terciarios por medio de la incorporación de N-metildietanolamina, N-metildipropanolamina o N,N-dimetiletanolamina. A manera de ejemplo, pueden generarse grupos de éter por medio de la co-condensación de polieteroles de funcionalidad más alta. Los radicales alquilo de cadena larga pueden introducirse mediante la reacción con alcandioles de cadena larga y la reacción con alquilo o arilo diisocianatos general policarbonatos que tienen grupos alquilo, arilo y uretano o grupos urea.

55 Los grupos de éster pueden producirse mediante la adición de ácidos dicarboxílicos o ácidos tricarboxílicos o, por ejemplo, tereftalato de dimetilo o ésteres tricarboxílicos.

60 Puede lograrse a continuación una funcionalización usando un paso adicional del proceso (paso c)) para hacer reaccionar el policarbonato altamente funcional altamente ramificado o altamente funcional hiper-ramificado resultante con un reactivo de funcionalización adecuado que puede reaccionar con los grupos OH y/o carbonato o grupos carbamoilo del policarbonato.

65 Por ejemplo, los policarbonatos altamente funcionales altamente ramificados o altamente funcionales hiper-ramificados que comprenden grupos hidroxilo pueden modificarse mediante adición de moléculas que comprenden grupos ácidos o grupos isocianato. Por ejemplo, los policarbonatos que comprenden grupos ácidos pueden obtenerse mediante reacción con compuestos que comprenden grupos anhídridos.

ES 2 306 199 T3

Además, los policarbonatos altamente funcionales que comprenden grupos hidroxilo pueden convertirse también en polioles de poliéter-policarbonatos altamente funcionales mediante reacción con óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno.

- 5 Una gran ventaja del proceso es su economía. LA reacción para dar un producto de condensación (K) o un producto de policondensación (P) y la reacción de (K) o (P) para dar policarbonatos que tienen otros grupos o elementos funcionales pueden tener lugar en un aparato de reacción y esto es ventajoso técnica y económicamente.

- 10 Como componente B2) las composiciones de moldeamiento que pueden obtenerse según la invención pueden comprender desde al menos 0,01 hasta 50, preferentemente 0,5 hasta 20 y en particular 0,7 hasta 10% en peso de al menos un poliéster hiper-ramificado del tipo A_xB_y , donde x es al menos 1,1 preferentemente al menos 1,3, en particular al menos 2 y al menos 2,1, preferentemente al menos 2,5, en particular al menos 3.

- 15 Las unidades usadas A y, respectivamente, B pueden obviamente comprender mezclas.

Por un poliéster del tipo A_xB_y se entiende un producto de condensación que se componen de una molécula x-funcional A y una molécula y-funcional B. Por ejemplo, puede mencionarse un poliéster compuesto de ácido adipínico como molécula A (x=2) y glicerina como molécula B (y=3).

- 20 Por poliésteres hiper-ramificados B2), en el contexto de la presente invención, se entienden macromoléculas no reticuladas que tienen grupos hidroxilo y grupos carboxilo, teniendo éstos no uniformidad tanto estructural como molecular. Su estructura puede basarse primero en una molécula central de la misma manera que los dendrímeros pero con longitud no uniforme de cadena de las ramas. Segundo, también pueden tener una estructura lineal con grupos funcionales laterales, o también combinan los dos extremos, teniendo porciones moleculares lineales y ramificadas.
- 25 Véase también, para la definición de polímeros dendrímicos e hiper-ramificados, P.J. Flori, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey *et al.*, Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

- En el contexto de la presente invención por “hiper-ramificado” se entiende que el grado de ramificación (Degree of Branching, DB), es decir el número promedio de enlaces dendríticos más el número promedio de grupos extremos por molécula, es de 10 hasta 99,9%, preferiblemente 20 hasta 99%, particularmente preferible 20-95%. En el contexto de la presente invención se entiende por “dendrímico” que el grado de ramificación es de 99,9-100%. Para la definición de “Degree of Branching” véase H. Frey *et al.*, Acta Polim. 1997, 48, 30.
- 30

- El componente B2) tiene preferentemente un Mn de 300 hasta 30 000, en particular de 400 hasta 25000 y muy particularmente de 500 hasta 20000 g/mol, determinado por medio de GPC, PMMA estándar, dimetilacetamida como eluyente.
- 35

- Preferentemente B2) tiene un número de OH de 0 hasta 600, preferentemente 1 hasta 500, en particular de 20 hasta 500 mg KOH/g de poliéster según DIN 53240 así como preferiblemente un número de COOH de 0 hasta 600, preferentemente de 1 hasta 500 y en particular de 2 hasta 500 mg KOH/g de poliéster.
- 40

La Tg es preferentemente de -50°C hasta 140°C y en particular de -50 hasta 100°C (mediante DSC, según DIN 53765).

- 45 Se prefieren en particular aquellos componentes B2) en los que al menos un número de OH o de COOH es mayor que 0, preferentemente mayor que 0,1 y en particular mayor que 0,5.

El componente B2) puede obtenerse en particular mediante los procesos descritos abajo, entre otros haciendo reaccionar

- 50 (a) uno o más ácidos dicarboxílicos o uno o más derivados del mismo con uno o más alcoholes al menos trifuncionales o

- 55 (b) uno o más ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos superiores o uno o más derivados de los mismos con uno más dioles

en presencia de un solvente y opcionalmente en presencia de un catalizador inorgánico, organometálico u orgánicos de bajo peso molecular, o de una enzima. La reacción en el solvente es el método de preparación preferido.

- 60 Los poliésteres hiper-ramificados altamente funcionales B2), en el sentido de la presente invención, tienen no uniformidad molecular y estructural. Su no uniformidad molecular los distingue de los dendrímeros y pueden prepararse por lo tanto a un costo considerablemente más bajo.

- Entre los ácidos dicarboxílicos que pueden hacerse reaccionar de acuerdo con la variante (a) se encuentran, por ejemplo, el ácido oxálico, el ácido masónico, el ácido succínico, el ácido glutámico, el ácido adipínico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebácico, el ácido undecan- α,ω -dicarboxílico, el ácido dodecan- α,ω -dicarboxílico, ácidos cis- y trans-ciclohexan-1,2-dicarboxílicos, ácidos cis- y trans-ciclohexan-1,3-dicarboxílicos, ácidos cis- y trans-ciclohexan-1,4-dicarboxílicos, ácidos cis- y trans-ciclopentan-1,2-dicarboxílicos así como ácidos
- 65

ES 2 306 199 T3

cis- y trans-ciclopentan-1,3-dicarboxílicos, y los ácidos dicarboxílicos mencionados pueden ser substituidos con uno o más radicales seleccionados de grupos alquilo de C₁-C₁₀, 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, grupos cicloalquilo de C₃-C₁₂, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo;

Grupos alquilenos como metileno o etilideno o

Grupos arilo de C₆-C₁₄ como por ejemplo fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferiblemente fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, particularmente preferible fenilo.

Representantes ejemplares de ácidos dicarboxílicos sustituidos son: ácido 2-metilmalónico, ácido 2-etilmalónico, ácido 2-fenilmalónico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido 2-fenilsuccínico, ácido itacónico, ácido 3,3-dimetilglutámico.

Entre los ácidos dicarboxílicos que pueden hacerse reaccionar de acuerdo con la variante (a) se encuentran también los ácidos etilénicamente insaturados, tales como ácido maleico y ácido fumárico y ácidos aromáticos dicarboxílicos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico.

También es posible usar mezclas de dos o más de los compuestos representativos arriba mencionados.

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

Por derivados se entiende preferiblemente

- los anhídridos relevantes en forma monomérica o también polimérica,

- ésteres mono- o dialquílicos, preferiblemente ésteres mono- o dimetílicos, o los ésteres mono- o dietílicos correspondientes, pero también los ésteres mono- y dialquílicos derivados de alcoholes superiores tales como n-propanol, iso-propanol, n-butanol, isobutanol, terc.-butanol, n-pentanol, n-hexanol,

- y también ésteres mono- y divinílicos, y

- ésteres mezclados, preferiblemente metiletiléster.

En el marco de la preparación preferida también es posible usar una mezcla compuesta de un ácido dicarboxílico y uno o más de sus derivados. Igualmente es posible usar una mezcla de dos o más derivados diferentes de uno o más ácidos dicarboxílicos.

Es particularmente preferible usar ácido succínico, ácido glutámico, ácido adipínico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o los ésteres mono- o dimetílicos de los mismos. Es muy particularmente preferible usar ácido adipínico.

Ejemplos de alcoholes al menos trifuncionales que pueden hacerse reaccionar son: glicerina, butan-1,2,4-triol, n-pentan-1,2,5-triol, n-pentan-1,3,5-triol, n-hexan-1,2,6-triol, n-hexan-1,2,5-triol, n-hexan-1,3,6-triol, trimetilolbutano, trimetilolpropano o di-trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol o dipentaeritritol; alcoholes de azúcar como por ejemplo mesoeritritol, treitol, sorbitol, mannitol o mezclas de los alcoholes precedentes al menos trifuncionales. Preferiblemente se usan glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano y pentaeritritol.

Ejemplos de ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos que pueden hacerse reaccionar de acuerdo con la variante (b) son ácidos tricarboxílicos o policarboxílicos como por ejemplo ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico, ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico y ácido melítico.

Los ácidos tricarboxílicos o policarboxílicos pueden usarse en la reacción de la invención como tales o en forma de sus derivados.

Por derivados se entienden preferiblemente

- Los anhídridos relevantes en forma monomérica o también polimérica,

- mono-, di- o trialquílésteres, preferiblemente mono-, di- o trimetilésteres o los mono-, di-, o trietilésteres correspondientes, pero también los mono-, di-, o trietilésteres derivados de alcoholes superiores tales como por ejemplo n-propanol, iso-propanol, n-butanol, isobutanol, terc.-butanol, n-pentanol, n-hexanol, o también mono-, di- o trivinilésteres

- y metiletilésteres mezclados.

ES 2 306 199 T3

En el marco de la presente invención también es posible usar una mezcla compuesta de un ácido tri- o policarboxílico y uno o más de sus derivados. Para los propósitos de la presente invención también es igualmente posible usar una mezcla de dos o más derivados diferentes de uno o más ácidos tri- o policarboxílicos para obtener el componente B.

Ejemplos de dioles usados para la variante (b) de la presente invención son etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, butan-1,2-diol, butan-1,3-diol, butan-1,4-diol, butan-2,3-diol, pentan-1,2-diol, pentan-1,3-diol, pentan-1,4-diol, pentan-1,5-diol, pentan-2,3-diol, pentan-2,4-diol, hexan-1,2-diol, hexan-1,3-diol, hexan-1,4-diol, hexan-1,5-diol, hexan-1,6-diol, hexan-2,5-diol, heptan-1,2-diol, 1,7-heptandiol, 1,8-octandiol, 1,2-octandiol, 1,9-nonandiol, 1,10-decandiol, 1,2-decandiol, 1,12-dodecandiol, 1,2-dodecandiol, 1,5-hexadien-3,4-diol, ciclopentandioles, ciclohexandioles, inositol y derivados, (2)-metil-2,4-pentandiol, 2,4-dimetil-2,4-pentandiol, 2-etil-1,3-hexandiol, 2,5-dimetil-2,5-hexandiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ o polipropilenglicoles $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ o mezclas de dos o más compuestos representativos de los compuestos de arriba, donde n es un número entero y $n = 4$ hasta 25. Uno o también ambos grupos hidroxilo aquí en los dioles arriba mencionados pueden sustituirse por grupos SH. Se prefieren etilenglicol, propan-1,2-diol así como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol.

La proporción molar entre las moléculas A y las moléculas B en poliésteres A_xB_y en las variantes (a) y (b) es de 4:1 hasta 1:4, en particular 2:1 hasta 1:2.

Los alcoholes al menos trifuncionales que reaccionaron según la variante (a) del proceso pueden tener grupos hidroxilo que tienen todos reactividad idéntica. Se prefieren en este caso alcoholes al menos trifuncionales cuyos grupos OH tengan inicialmente reactividad idéntica pero en los que la reacción con al menos un grupo ácido pueda inducir una caída en la reactividad de los grupos OH restante como resultado de efectos estéricos o electrónicos. Esto aplica, por ejemplo, cuando se usa trimetilolpropano o pentaeritritol.

Sin embargo, los alcoholes al menos trifuncionales que reaccionaron según la variante (a) también pueden tener grupos hidroxilos que tienen al menos dos diferentes reactividades químicas.

La reactividad diferente de los grupos funcionales en este caso puede derivar de causas químicas (por ejemplo grupo OH primario/secundario/terciario) o de causas estéricas.

Por ejemplo, el triol puede comprender un triol que tiene grupos hidroxilo primario y secundario, y el ejemplo preferido es glicerina.

Cuando se lleva a cabo la reacción de la invención de acuerdo con la variante (a) es preferible operar en ausencia de dioles y alcoholes monofuncionales.

Cuando se lleva a cabo la reacción de la invención según la variante (b) es preferible trabajar en ausencia de ácidos mono- o dicarboxílicos.

El proceso de la invención se lleva a cabo en presencia de un solvente. Ejemplos de solventes adecuados son hidrocarburos tales como parafinas o aromáticos. Las parafinas particularmente adecuadas son n-heptano y ciclohexano. Los aromáticos particularmente adecuados son tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno como mezcla isomérica, etilbenceno, clorobenceno y orto- y meta-diclorobenceno. Otros solventes muy particularmente adecuados en la ausencia de catalizadores ácidos son: éteres tales como dioxano o tetrahidrofurano y cetonas como por ejemplo metiletilcetona y metilisobutylcetona.

Según la invención, la cantidad de solvente adicionado es de al menos 0,1% en peso, con respecto a la masa de los materiales de partida usados y a reaccionar, preferiblemente de al menos 1% en peso y particularmente preferible de al menos 10% en peso. También es posible usar excesos de solvente con base en el peso de los materiales de partida usados y a reaccionarse, como por ejemplo de 1,01 hasta 10 veces la cantidad. Las cantidades de solvente de más de 100 veces el peso de los materiales de partida usados y a reaccionar no son ventajosas porque la velocidad de reacción marcadamente a concentraciones marcadamente más bajas de los reactivos, dando tiempos de reacción anti-económicamente largos.

Para llevar a cabo el proceso preferido de acuerdo con la invención pueden llevarse a cabo operaciones en la presencia de un agente deshidratante en calidad de aditivo, adicionado al inicio de la reacción. Ejemplos adecuados son tamices moleculares, en particular tamiz molecular 4Å, MgSO_4 y Na_2SO_4 . Durante la reacción también es posible adicionar más agente deshidratante o reemplazar agente deshidratante por agente deshidratante fresco. Durante la reacción también es posible retirar mediante destilación el agua o el alcohol formados y usar, por ejemplo, un separador de agua.

La reacción puede llevarse a cabo en ausencia de catalizadores ácidos. Es preferible operar en presencia de un catalizador ácido inorgánico, organometálico u orgánico, o de una mezcla compuesta de dos o más catalizadores ácidos inorgánicos, organometálicos u orgánicos.

ES 2 306 199 T3

En el sentido de la presente invención, ejemplos son catalizadores son ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, sulfato de aluminio hidrato, alúmina, gel de sílice ácida (pH = 6, en particular = 5) y óxido de aluminio ácido. Ejemplos de otros compuestos que pueden usarse como catalizadores inorgánicos ácidos son compuestos de aluminio de la fórmula general Al(OR)_3 y titanatos de la fórmula general Ti(OR)_4 , en las que cada uno de los radicales R puede ser idéntico o diferente y se selecciona independientemente de los otros a partir de

Radicales alquilo de 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,

Radicales de ciclocalquilo de C_3 - C_{12} , por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

Se prefieren los radicales R en Al(OR)_3 o Ti(OR)_4 respectivamente iguales y seleccionados de isopropilo o 2-etilhexilo.

Ejemplos de catalizadores ácidos organometálicos se seleccionan de óxidos de alquilestano R_2SnO , donde R es tal como se define arriba. Un compuesto representativo particularmente preferido para los catalizadores ácidos organometálicos es óxido di-n-butil-estaño, el cual se encuentra comercialmente disponible como oxo-estaño, o dilaurato di-n-butilestano.

Los catalizadores orgánicos ácidos preferidos son compuestos orgánicos ácidos que tienen, por ejemplo, grupos fosfato, grupos de ácido sulfónico, grupos sulfato, o grupos de ácido fosfónico. Se prefieren particularmente ácidos sulfónicos tales como ácido para-toluensulfónico. Pueden usarse también intercambiadores ácidos de iones en calidad de catalizadores orgánicos ácidos, por ejemplo resinas de poliestireno que contienen grupos de ácido sulfónico y reticuladas con alrededor de 2% molar de divinilbenceno.

Pueden usarse combinaciones de dos o más de los catalizadores previamente mencionados. También es posible usar en aquellos catalizadores orgánicos u organometálicos o también inorgánicos que se encuentran en forma de moléculas discretas en forma inmovilizada.

Si se desea emplear catalizadores ácidos inorgánicos, organometálicos u orgánicos, éstos se emplean según la invención de 0,1 hasta 10% en peso, preferible 0,2 hasta 2% en peso de catalizador.

El proceso se lleva a cabo preferentemente en una atmósfera de gas inerte, es decir, por ejemplo, bajo dióxido de carbono, nitrógeno o un gas noble, de entre los cuales debe mencionarse en particular a argón.

El proceso se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de 60 hasta 200°C. Preferentemente se trabaja a temperaturas de 130 hasta 180, en particular hasta 150°C o menos. En particular se prefieren temperaturas máximas de hasta 145°C, muy particularmente se prefieren hasta 135°C.

Las condiciones de presión del proceso no son críticas. Puede operarse a presión claramente reducida como, por ejemplo, a 10 hasta 500 mbar. El proceso de la invención puede llevarse a cabo también a presiones por encima de 500 mbar. Se prefiere por razones de simplificación la reacción a presión atmosférica; aunque también es posible llevar a cabo el proceso a presión ligeramente elevada como, por ejemplo, hasta 1200 mbar. También puede trabajarse a presión claramente elevada como, por ejemplo, a presiones de hasta 10 bar. Se prefiere la reacción a presión atmosférica.

La duración de la reacción del proceso es usualmente de 10 minutos hasta 25 horas, preferible de 30 minutos hasta 10 horas y particularmente preferible de una hasta 8 horas.

Después de finalizar la reacción los poliésteres B2) altamente funcionales hiper-ramificados pueden aislarse fácilmente, por ejemplo mediante filtración del catalizador y concentración de la mezcla; el proceso de concentración en este caso se lleva a cabo usualmente a presión reducida. Otros métodos de procesamiento muy bien adecuados son la precipitación después de adicionar agua, seguida de lavado y secado.

Además, el componente B2) también puede prepararse en la presencia de enzimas o de productos de descomposición de enzimas (según DE-A 101 63163). En el sentido de la presente invención el término catalizador orgánico ácido no incluye los ácidos dicarboxílicos que reaccionan de acuerdo con la invención.

Se prefiere usar lipasas o esterases. 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*, pig páncreas (páncreas de cerdo), *Pseudomonas spp.*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus orizae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii* o esterases de *Bacillus spp.* y *Bacillus thermoglucosidasius*. Particularmente se prefiere candida antarctica lipasa B. Las enzimas indicadas se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo, de Novozymes Biotech Inc., Dinamarca.

ES 2 306 199 T3

La enzima se usa preferiblemente en forma inmovilizada, por ejemplo sobre gel de sílice o Lewatit®. Los procesos para inmovilizar enzimas son conocidos de por sí; por ejemplo, de Kurt Faber, "Biotransformations in organic chemistry" (Biotransformaciones en química orgánica), 3. Edición 1997, Springer Verlag, capítulo 3.2 "Immobilization" páginas 345-356. Las enzimas inmovilizadas pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo, de Novozymes Biotech Inc., Dinamarca.

La cantidad de enzima inmovilizada usada es de 0,1 hasta 20% en peso, en particular de 10 hasta 15% en peso, con respecto a la masa de los materiales de partida usados y a reaccionar.

El proceso se lleva a cabo a temperaturas por encima de 60°C. Es preferible trabajar a temperaturas de 100°C o menores. Se prefieren temperaturas de hasta 80°C, muy particularmente se prefiere de 62 hasta 75°C y aún más preferible de 65 hasta 75°C.

El proceso se lleva a cabo en la presencia de un solvente. Ejemplos de solventes adecuados son hidrocarburos tales como parafinas o aromáticos. Las parafinas particularmente adecuadas son n-heptano y ciclohexano. Los aromáticos particularmente adecuados son tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno como mezcla isomérica, etilbenceno, clorobenceno y orto- y meta-diclorobenceno. Además son muy particularmente adecuados: éteres como, por ejemplo, dioxano o tetrahidrofurano y cetonas como por ejemplo metiletilcetona y metilisobutilcetona.

La cantidad de solvente adicionado es de al menos 5 partes en peso, con respecto a la masa de los materiales de partida usados y a reaccionar, preferiblemente de al menos 50 partes en peso y particularmente preferible de al menos 100 partes en peso. Cantidades de más de 10 000 partes en peso de solvente son indeseables porque la velocidad de reacción disminuye marcadamente a concentraciones marcadamente más bajas, conduciendo a tiempos anti-económicamente largos.

El proceso se lleva a cabo a presiones por encima de 500 mbar. Se prefiere la reacción a presión atmosférica o a presión levemente aumentada, por ejemplo hasta 1200 mbar. También es posible trabajar a una presión marcadamente aumentada como, por ejemplo, a presiones de hasta 10 bar. Se prefiere la reacción a presión atmosférica.

El tiempo de reacción para el proceso es usualmente de 4 horas hasta 6 días, preferiblemente de 5 horas hasta 5 días y particularmente preferible de 8 horas hasta 4 días.

Después de finalizada la reacción los poliésteres altamente funcionales hiper-ramificados B2) pueden aislarse fácilmente retirando la enzima mediante filtración y concentración de la mezcla, por ejemplo; el proceso de concentración en este caso se lleva a cabo usualmente a presión reducida. Otros métodos de procesamiento que son bien adecuados son la precipitación después de adicionar agua, seguida de lavado y secado.

Los poliésteres altamente funcionales hiper-ramificados B2) se caracterizan por contenidos particularmente bajos de material resinificado y descolorido. Para la definición de polímeros hiper-ramificados véase también: P.J. Flori, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74,2718 y A. Syer *et al.*, Chem. Eur. J. 2000, 6, No.1, 1-8. Sin embargo, en el contexto de la presente invención se entiende por "altamente funcional hiper-ramificado" que el grado de ramificación (Degree of branching), es decir el número promedio de enlaces dendríticos más el número promedio de grupos extremos por molécula, es de 10-99,9%, preferiblemente 20-99%, particularmente preferible 30-90% (véase al respecto H. Frey *et al.* Acta Polim. 1997, 48, 30).

Los poliésteres B2) según la invención tienen un peso molecular M_w de 500 hasta 50 000 g/mol, preferible 1000 hasta 20 000, particularmente preferible 1000 hasta 19 000. La polidispersidad es de 1,2 hasta 50, preferible 1,4 hasta 40, particularmente preferible 1,5 hasta 30 y muy particularmente preferible 1,5 hasta 10. Usualmente son bien solubles; es decir, pueden prepararse soluciones claras usando hasta 50% en peso, en algunos casos incluso hasta 80% en peso, de los poliésteres según la invención en tetrahidrofurano (THF), n-butilacetato, etanol y otros solventes numerosos sin que se detecten partículas de gel a simple vista.

Los poliésteres altamente funcionales hiper-ramificados B2) según la invención se terminan con grupos carboxilo, grupos carboxilo e hidroxilo y preferiblemente con grupos hidroxilo.

Las proporciones entre los componentes B1) y B2) son preferentemente de 1:20 hasta 20:1, en particular de 1:15 hasta 15:1 y muy particularmente preferible de 1:5 hasta 5:1, si se usa B1 con B2 en mezcla.

Los policarbonatos B1/poliésteres B2, hiper-ramificados, usados son partículas cuyo tamaño es de 20-500 nm. Estas nanopartículas están presentes en dispersión fina en la mezcla polimérica y el tamaño de las partículas en el material compuesto es de 20 hasta 500 nm, preferentemente 50-300 nm.

Materiales compuestos de este tipo se encuentran comercialmente disponibles como Ultradur® high speed.

Lubricantes adecuados C) son ceras polietilénicas de bajo peso molecular que pueden comprender preferiblemente grupos funcionales tales como el grupo glicídico y/o carboxilo, con un peso molecular promedio M_n (promedio numérico) de 500 hasta 20 000, preferentemente 1 000 hasta 10 000, en particular 1 000 hasta 5 000 y muy particularmente 1 000 hasta 3 000 g/mol.

ES 2 306 199 T3

El peso molecular se determina usualmente mediante cromatografía de permeación de gel (GPC, por sus siglas en el idioma original) con estándar LDPE. La viscosidad del material fundido es preferentemente de 10 hasta 10 000, preferentemente 100 hasta 5 000, en particular 100 hasta 3 000 y muy particularmente 100 hasta 2 000 mm²/g (según DIN 51 562) a una temperatura de 120°C.

Los polietilenos que contienen grupos ácidos o contienen grupos epoxi pueden ser copolímeros de etileno con compuestos ácido o epoxi α,β -insaturados o también polietilenos a los cuales se han injertado compuestos ácidos o compuestos epoxi.

Los polietilenos pueden prepararse mediante un proceso de alta, media o baja presión. Puede hacerse uso de polietilenos de alta densidad (HDPE, por su sigla en el idioma original) (rango desde 0,94 hasta 0,97 g/cm³), preparados preferiblemente mediante el proceso Phillips (proceso de presión media), como también de polietilenos de baja densidad (LDPE, por su sigla en el idioma original) (rango de 0,91 hasta 0,94 g/cm³), en particular polietilenos lineales de baja densidad, preparados preferiblemente mediante el proceso en fase gaseosa.

Los procesos para la preparación de copolímeros de este tipo ya son conocidos para la persona versada en la materia (por ejemplo, Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, (Enciclopedia de la química técnica) 4. Edición, tomo 19, páginas 169-175).

Los productos adecuados se encuentran comercialmente disponibles bajo la marca Luwax® (BASF AG), Hoechst-Wachs® PED 191 o H12 (Hoechst AG) así como Poligen® EAS-1 (BASF AG).

Otros lubricantes son ésteres o amidas de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados con 10 hasta 40, preferible 16 hasta 22 átomos de C con alcoholes o aminas alifáticos saturados con 2 hasta 40, preferentemente 2 hasta 6 átomos de C.

Los ácidos carboxílicos pueden ser mono- o bifuncionales. Ejemplos que pueden mencionarse aquí son ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margárico, ácido dodecandioico, ácido behénico y, particularmente preferible, ácido esteárico, ácido capricho y también ácido montánico (una mezcla de ácidos grasos que tienen de 30 a 40 átomos de carbono).

Los alcoholes alifáticos pueden ser mono- hasta tetrafuncionales y no es necesario que todos los grupos OH aquí hayan sido esterificados. Ejemplos de alcoholes son n-butanol, n-octanol, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, prefiriéndose glicerina y pentaeritritol.

Las aminas alifáticas pueden ser mono- hasta trivalentes. Ejemplos de las mismas son estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, di(6-aminohexil)amina, prefiriéndose particularmente etilendiamina y hexametilendiamina. Los ésteres o amidas preferidos son correspondientemente diestearato de glicerina, diestearato de etilendiamina, monopalmitato de glicerina, trilaurato de glicerina, monobehenato de glicerina y tetraestearato de pentaeritritol.

También pueden usarse mezclas de diversos ésteres o amidas o ésteres en combinación con amidas, siendo cualquiera la proporción de mezcla.

Por medio de la microscopía de transmisión de electrones se investigó la morfología de los productos compuestos seleccionados. Se muestra una buena dispersión de las partículas en la mezcla. Se observaron tamaños de partículas de 20-500 nm.

Los poliésteres que pueden obtenerse mediante el proceso descrito previamente muestran características mecánicas mejoradas, en particular la fuerza de impacto multiaxial, menos susceptibilidad al amarillamiento y una mejor capacidad de procesamiento porque la susceptibilidad a la cristalización ha sido mejorada sustancialmente. La capacidad de fluir en particular ha sido mejorada marcadamente con un mantenimiento muy sustancial de propiedades mecánicas.

Para otras aplicaciones, los poliésteres de la invención pueden mezclarse con otros aditivos, preferiblemente para aplicaciones eléctricas y electrónicas, guías de ondas de luz, etc.

Ejemplos

Especificación de preparación para policarbonatos B1

Especificación general de operación

En un matraz de tres cuellos equipado con un dispositivo para revolver, condensador de reflujo y un termómetro interno se mezclaron cantidades equimolares del alcohol polivalente y carbonato de dietilo, tal como se indica en la tabla 1, y 250 ppm de catalizador (con respecto a la cantidad de alcohol). La mezcla se calentó entonces mientras se revolvía hasta 100°C, en el experimento indicado con * hasta 140°C, y se revolió por 2 horas a esta temperatura.

ES 2 306 199 T3

A medida que la duración de la reacción avanzaba, la temperatura de la mezcla de reacción se reducía dependiendo del enfriamiento evaporativo del monoalcohol que se va liberando. El condensador por reflujo se reemplazó ahora por un condensador inclinado, el etanol se retiró mediante destilación y la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó lentamente hasta 160°C.

El etanol destilado se recogió en un matraz de fondo redondo enfriado, se pesó y se determinó entonces la conversión como un porcentaje con respecto a la conversión total teóricamente posible (véase tabla 1).

Los productos de reacción se analizaron luego mediante cromatografía de permeación de gel y se usó dimetilacetamida como eluyente y polimetilmetacrilato (PMMA) como estándar.

TABLA 1

Alcohol	Catalizador	Destilado en mezcla con etanol (% mol)	Pesomolecular Mw Mn	Visc. 23°C [mPas]	Número de OH [mgKOH/g]
TM Px 1,2 PO	K ₂ CO ₃ 3	90	5907 2164	18 10	300
TMP= Trimetilpropano PO= Óxido de propileno					

Alcohol	Catalizador	Cantidad de etanol destilado con respecto a la conversión total [% molar]	Peso molecular Mw Mn	Visc. 23° [mPas]	Número de OH [mgKOH/g]
TMP x 1,2 PO	K ₂ CO ₃	90	5907 2164	1810	300
TMP = trimetilolpropano PO = óxido de propileno					

Componente B2

TABLA 2

	Monómero	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Número de OH (mg de KOH/g)	Número de ácido (mg de KOH/g)
B	Ácido tereftálico y glicerina	90	239	416	0

Preparación de B2

1589 g (8.19 mol) de dimetiléster de ácido tereftálico (tereftalato de dimetilo) y 628 g (6.83 mol) de glicerina se pusieron en un matraz de vidrio de 5 L que estaba equipado con dispositivo para revolver, termómetro interno, tubo para introducir gas, condensador de reflujo y conexión a vacío con trampa de frío. Se adicionaron 4.4 g de óxido de di-n-butil estaño, disponible comercialmente como Fascat® 4201, y se calentó con ayuda de un baño de aceite a

ES 2 306 199 T3

una temperatura interna de 140°C. Una presión reducida de 50 mbar se aplicó para retirar el agua formada durante la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura indicada y la presión indicada por 34 horas. La mezcla se enfrió luego hasta la temperatura ambiente produciéndose 1750 g de poliéster hiper-ramificado en la forma de un líquido claro, altamente viscoso. Los datos analíticos se indican en la tabla 2 de abajo.

Ejemplo 1

De una manera continua se alimentaron 881,8 g de DMT y 563,7 g de 1,4-butandiol a una zona de reacción. Al butandiol se incorporaron continuamente antes de poner en contacto con DMT 781,8 mg tetrabutylorthotitanato y 99 microlitros de una solución al 30% en peso de NaOCH₃ en metanol.

La temperatura en la primera zona de reacción fue de 185°C a una presión de 1 bar y un tiempo de permanencia promedio de 182 minutos.

La temperatura en la segunda zona de reacción fue de 205°C a una presión de 1 bar y un tiempo de permanencia promedio de 63 minutos.

Para producir otras composiciones de producto las composiciones poliestéricas de este tipo pueden mezclarse también con otros aditivos, materiales de relleno, etc.

La temperatura en la tercera zona de reacción fue de 210°C a una presión de 1 bar y un tiempo de permanencia promedio de 40 minutos.

Los destilados producidos de esta manera, que comprendían BDO, DMT, THF y agua, se separaron en un sistema de columnas, retornando a la reacción DMT y BDO. A un 93% de conversión, el producto de transesterificación se pasó a un tubo vertical dividido en cuatro zonas de calentamiento.

La temperatura en la cuarta zona de reacción fue de 247°C a una presión de 700 mbar y un tiempo de permanencia promedio de 22 minutos.

La temperatura en la quinta zona de reacción fue de 252°C a una presión de 400 mbar y un tiempo de permanencia promedio de 11 minutos.

La temperatura en la sexta zona de reacción fue de 255°C a una presión de 150 mbar y un tiempo de permanencia promedio de 5 minutos.

La temperatura en la séptima zona de reacción fue de 256°C a una presión de 30 mbar y un tiempo de permanencia promedio de 18 minutos.

El BDO excesivo y los productos de reacción, tales como THF y agua, se retiraron en el extremo superior del tubo de reacción. El producto pre-condensado se transfirió a un reactor de policondensación (zona 8) sin adicionar más catalizadores.

La temperatura en la octava zona de reacción fue de 257°C a una presión de 0,4 mbar, un tiempo de permanencia promedio de 115 minutos y una renovación de superficie de 4 m²/h*kg de PBT.

Después de la descarga desde la zona de reacción ocho, el producto fundido caliente a 257°C (100% del número de viscosidad final) se trató adicionando 1% en peso, con respecto a A) y B), del componente B2) en forma líquida (T de la línea de alimentación = 80°C).

Ejemplo 2

Se trabajó de manera análoga al ejemplo 1, pero se dosificaron 2% en peso de B2, con respecto al 100% en peso de A) y B).

Ejemplos comparativos A y B

Los componentes A) y B2) o B1) se compusieron de una manera usual, y se usó el componente A que comprendía tereftalato de polibutileno con un número de viscosidad VN de 130 ml/g y un contenido de grupos carboxílicos de 34 mval/kg (Ultradur[®] B4500 de BASF AG), el VN se midió en una solución al 0,5% en peso de fenol/o-diclorobenceno, mezcla 1:1 a 25°C.

Ejemplo 3

Se trabajó de manera análoga al ejemplo 1 aunque se usó 0,75% en peso de B1 a temperatura ambiente (TA), con respecto a 100% en peso de A) y B).

Ejemplo 4

Se trabajó de manera análoga al ejemplo 1 aunque se usó 1% en peso de B1 a TA, con respecto a 100% en peso de A) y B).

Procesamiento para piezas moldeadas

Los productos obtenidos de los ejemplos de la invención y también de los ejemplos comparativos A y B se moldearon por inyección para producir los moldes necesarios para las pruebas de resistencia a impacto. La temperatura de fusión fue de 260°C, la temperatura de maquinado fue de 80°C.

Se realizaron las siguientes mediciones:

El número de viscosidad fue medido a 25°C en una solución al 0,5% del polímero en una mezcla 1:1 de fenol/o-diclorobenceno (DIN 53728).

La prueba de tracción se llevó a cabo según ISO 527-2 (con tensión máxima y expansión al quiebre), la resistencia al impacto de Charpy según ISO 179-1 eU.

Los resultados de las mediciones se encuentran en la tabla 3.

TABLA 3

	Eje. 1	Ej. 2	Ej. A	Ej. 3	Ej. 4	Ej. B
NV [g/l]	127	118	115	118	112	109
MVR (275°C; 2,16 kg)	67	98	85	94	115	99
Módulo E [mpa]	2594	2543	2469	2604	2536	2581
Tracción a máx. [N/mm]	72	64	58	61	57	58
Dentado Charpy [kJ/m ²]	4,9	3,4	1,6	5,3	4,7	4,1
Expansión a quiebre [%]	48,6	36,5	19,7	33,7	42,3	19,7
Espiral de flujo 260°C/80 °C 2 mm	46	51	49	49	55	48

Documentos indicados en la descripción

Esta lista de documentos indicados por el solicitante se registró exclusivamente para la información del lector y no es parte componente del documento europeo de patente. Se compiló con el mayor esmero. La OEP no asume ninguna responsabilidad por errores u omisiones que se encontraren.

Literatura de patentes indicada en la descripción

- DE 10200400562 A [0004]
- DE 102004005657 A [0004]
- DE 4401055 A [0017] [0018]
- US 3936421 A [0027]
- US 4329444 A [0027]
- DE 4333930 A [0028]
- DE 10138216 [0081]
- DE 10147712 [0081]
- DE 10163163 A [0153]

Literatura no patentes indicada en la descripción

- P.J. **FLORI**. *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, vol. 74, 2718 [0048] [0107] [0163]
- H. **FREY** *et al.* *Chem. Eur. J.*, 2000, vol. 6 (14), 2499 [0048] [0107]
- H. **FREY** *et al.* *Acta Polim.*, 1997, vol. 48, 30 [0050]
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Electronic Release. Verlag Wiley-VCH, 2000 [0058]
- Biotransformations in organic chemistry. **KURT FABER**. Immobilization. Springer Verlag, 1997, 345-356 [0155]
- A. **SYER** *et al.* *Chem. Eur. J.*, 2000, vol. 6 (1), 1-8 [0163]
- Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie. vol. 19, 169-175 [0173]

REIVINDICACIONES

1. Proceso continuo para la preparación de polialquilenos arilatos A) que comprenden polímeros altamente ramificados o hiper-ramificados B) y que contienen, opcionalmente, lubricante C), según el cual se esterifica o transesterifica un ácido dicarboxílico aromático o sus ésteres o derivados formadores de ésteres con un exceso molar de un compuesto dihidroxil alifático y se policondensa el producto obtenido de transesterificación o de esterificación **caracterizado** porque al alcanzar al menos el 80% del número de viscosidad deseado se adiciona el componente B), así como opcionalmente C), al polímero fundido A) y opcionalmente se post-condensa y a continuación se descarga, se enfría y se granula el material fundido; y como componente B) se usa al menos un policarbonato altamente ramificado o hiper-ramificado B1) con un número OH desde 1 hasta 600 de KOH/g de policarbonato (según DIN 53240, parte 2) o al menos un poliéster altamente ramificado o hiper-ramificado B2) del tipo A_xB_y , siendo x al menos 1,1 e y al menos 2,1 o mezclas de éstos.

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el componente B) se adiciona en una cantidad de 0,01 hasta 50% en peso, con respecto al 100% en peso de los componentes A) hasta C).

3. Método según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque se usa un tereftalato de polialquileno.

4. Método según las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizado** porque en calidad de lubricante se usan ésteres o amidas de ácidos carboxílicos con 10 hasta 40 átomos de C o mezclas de éstos.

5. Método según las reivindicaciones 1 hasta 4, **caracterizado** porque en calidad de lubricante se usa tetraestearato de pentaeritritol.

6. Método según las reivindicaciones 1 hasta 5, **caracterizado** porque se suspende B) en el lubricante C) antes de la adición al material fundido opcionalmente a temperatura elevada.

7. Método según la reivindicación 6, **caracterizado** porque se prepara la suspensión a temperaturas de 30 hasta 150°C y se adiciona al polímero fundido.

8. Método según las reivindicaciones 1 hasta 7, **caracterizado** porque como componente B1) se usa un policarbonato con un promedio numérico del peso molecular M_n de 100 hasta 15 000 g/mol.

9. Método según las reivindicaciones 1 hasta 7, **caracterizado** porque como componente B1) se usa un policarbonato con una temperatura de transición vítrea T_g de -80°C hasta 140°C.

10. Método según las reivindicaciones 1 hasta 7, **caracterizado** porque como componente B1) se usa un policarbonato con una viscosidad (mPas) a 23°C (según DIN 53019) de 50 hasta 200 000.

11. Método según las reivindicaciones 1 hasta 10, **caracterizado** porque como componente B2) se usa un poliéster con un promedio numérico del peso molecular M_n de 300 hasta 30 000 g/mol.

12. Método según las reivindicaciones 1 hasta 11, **caracterizado** porque como componente B2) se usa un poliéster con un número de OH (según DIN 53 240) de 0 hasta 600 mg de KOH/g de poliéster.

13. Método según las reivindicaciones 1 hasta 12, **caracterizado** porque como componente B2) se usa un poliéster con un número de COOH (según DIN 53 240) de 0 hasta 600 mg de KOH/g de poliéster.

14. Método según las reivindicaciones 1 hasta 13, **caracterizado** porque como componente B2) se usa un poliéster en el cual al menos un número de OH o un número de COOH es mayor que 0.