



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0720406-0 A2



(22) Data de Depósito: 11/12/2007
(43) Data da Publicação: 31/12/2013
(RPI 2243)

(51) Int.Cl.:
C08L 77/00
C08L 77/06
C08L 51/06
C08L 67/00
C08L 69/00

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE MOLDAGEM TERMOPLÁSTICA, USO DA COMPOSIÇÃO DE MOLDAGEM TERMOPLÁSTICA, E, FIBRAS, FOLHAS, CORPOS MOLDADOS

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 19/12/2006 EP 06126514.6

(73) Titular(es): Basf SE

(72) Inventor(es): Bernd Bruchmann, Hagen Stawitzki, Jörg Schnorr, Martin Weber, Rainer Klenz, Raquel Fernandes Rodiles, Steffen Funkhauser, Walter Heckmann, Xaver Hopfenspirger

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & Cia.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007063662 de 11/12/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/074687 de 26/06/2008

“COMPOSIÇÃO DE MOLDAGEM TERMOPLÁSTICA, USO DA
COMPOSIÇÃO DE MOLDAGEM TERMOPLÁSTICA, E, FIBRAS,
FOLHAS, CORPOS MOLDADOS”

Descrição

- 5 A presente invenção diz respeito às composições de moldagem
termoplásticas compreendendo
- A) de 40 a 96 % em peso de uma poliamida semiaromática,
 - B) de 2 a 30 % em peso de um copolímero composto de
 - 10 B₁) de 35 a 89,9 % em peso de etileno,
 - B₂) de 10 a 60 % em peso de 1-octeno ou 1-buteno ou
propileno ou uma mistura destes e
 - B₃) de 0,05 a 5 % em peso de monômeros funcionais, onde os
monômeros funcionais foram selecionados do grupo dos grupos de ácido
carboxílico, grupos de anidrido carboxílico, grupos de éster carboxílico,
 - 15 grupos de caboxamida, grupos de carboximida, grupos de amino, grupos de
hidróxi, grupos de epóxi, grupos de uretano ou grupos de oxazolina, ou uma
mistura destes,
 - C) de 1 a 50 % em peso de cargas fibrosas ou particuladas, ou
uma mistura destas,
 - 20 D) de 0,1 a 10 % em peso de
 - D₁) pelo menos um policarbonato altamente ramificado ou
hiperramificado com um total de OH de 1 a 600 KOH/g de policarbonato (em
DIN 53240, parte 2) ou
 - D₂) pelo menos um poliéster altamente ramificado ou
 - 25 hiperramificado do tipo A_xB_y, onde x é pelo menos 1,1 e y é pelo menos 2,1,
ou uma mistura destes,
 - E) de 0 a 15 % em peso de um aditivo eletricamente
condutivo,
 - F) de 0 a 30 % em peso de outros aditivos,

onde o total das porcentagens em peso dos componentes de A) a F) é 100 %.

5 A presente invenção além do mais refere-se ao uso destas composições de moldagem para a produção de corpos moldados de qualquer tipo, e aos corpos moldados resultantes, preferivelmente partes da carroceria de veículo a motor de qualquer tipo.

10 As misturas poliméricas com base em poliamidas e em éteres de polifenileno são usadas como um material para partes da carroceria, porque elas possuem resistência térmica elevada. Tais produtos são negociados por meio de exemplo por GEP como Noryl®GTX. Uma desvantagem para o uso como material de carroceria é a diminuição comparativamente elevada na rigidez sob condições ambientais.

15 A DE-A 101 49 152 descreve composições de moldagem termoplásticas com base em poliamidas, em borrachas de enxerto do tipo ABS, e em cargas de partículas finas, como um material para partes da carroceria. Tais produtos são negociados por meio de exemplo pela Lanxess com o nome comercial Triax®. Embora a rigidez destes produtos seja mais elevada do que a de Noryl®GTX, a resistência deste material é na maioria dos casos inadequada.

20 A WO 2004/056919 divulga composições de moldagem termoplásticas condutivas que compreendem misturas de vários aditivos de condutividade.

25 A WO 2004/048452 divulga composições de moldagem termoplásticas condutivas com base em poliamidas, copolímeros de enxerto e agentes antiestáticos. Estes produtos da mesma maneira possuem baixa resistência de impacto.

A WO 2006/42705 divulga composições de moldagem PA que compreendem polímeros altamente ramificados ou hiperramificados como melhoradores do fluxo.

Foi, portanto, um objetivo da presente invenção fornecer composições de moldagem PA termoplásticas que possuem capacidade de circulação melhorada e também capacidade de desmoldar, juntamente com melhor resistência ao impacto em temperatura baixa.

5 Este objetivo é alcançado através das composições de moldagem definidas na introdução. As formas de realização preferidas são observadas nas subreivindicações.

Surpreendentemente, as composições de moldagem da invenção não possuem apenas a capacidade de circulação melhorada, mas
10 também a flexibilidade marcadamente melhorada em -30 °C.

As composições de moldagem da invenção compreendem, como componente A), de 40 a 96 % em peso, preferivelmente de 45 a 92 % em peso, e em particular de 50 a 91 % em peso, de pelo menos uma poliamida semiaromática.

15 Preferência é dada àquelas copoliamidas semiaromáticas, tais como PA 6/6T e PA 66/6T, cujo teor de triamina é menor do que 0,5 % em peso, preferivelmente menos do que 0,3 % em peso (ver a EP-A 299 444).

As copoliamidas semiaromáticas preferidas tendo baixo teor de triamina podem ser preparadas pelos processos descritos na EP-A 129 195
20 e 129 196.

As composições de moldagem termoplásticas da invenção compreendem, como componente A), pelo menos uma copoliamida semiaromática tendo a estrutura descrita abaixo.

As copoliamidas semiaromáticas A) compreendem, como
25 componente a₁) de 40 a 90 % em peso de unidades que derivam do ácido tereftálico e hexametilenodiamina. Uma pequena proporção do ácido tereftálico, preferivelmente não mais do que 10 % em peso dos ácidos dicarboxílicos aromáticos inteiros usados, pode ser substituída por ácido isoftálico ou outros ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferivelmente aqueles

em que os grupos de carbóxi estão na para-posição.

Ao lado das unidades que derivam do ácido tereftálico e hexametenodiamina, outras unidades presentes nas copoliamidas semiaromáticas são unidades derivadas de ϵ -caprolactama (a_2) e/ou unidades
5 que derivam de ácido adípico e hexametenodiamina (a_3).

A proporção de unidades que derivam da ϵ -caprolactama é no máximo 50 % em peso, preferivelmente de 20 a 50 % em peso, em particular de 25 a 40 % em peso, enquanto a proporção das unidades que derivam do ácido adípico e hexametenodiamina é de até 60 % em peso, preferivelmente
10 de 30 a 60 % em peso, em particular de 35 a 55 % em peso.

As copoliamidas também podem compreender não apenas unidades de ϵ -caprolactama, mas também unidades de ácido adípico e hexametenodiamina; neste caso, cuidado deve ser tomado de que a proporção das unidades livres de grupos aromáticos é pelo menos 10 % em
15 peso, preferivelmente pelo menos 20 % em peso. Não existe nenhuma restrição aqui na relação das unidades que derivam de ϵ -caprolactama e de ácido adípico e hexametenodiamina.

As poliamidas tendo de 50 a 80 % em peso, em particular de 60 a 75 % em peso, de unidades que derivam de ácido tereftálico e hexametenodiamina (unidades a_1)) e de 20 a 50 % em peso, preferivelmente de 25 a 40 % em peso, de unidades que derivam da ϵ -caprolactama (unidades
20 a_2)) têm se comprovado particularmente vantajoso para muitas aplicações.

As copoliamidas semiaromáticas da invenção também podem compreender, em comparação com as unidades de a_1) a a_3) descritas acima, quantidades subordinadas, preferivelmente não mais do que 15 % em peso, em particular não mais do que 10 % em peso, de outras unidades de poliamida (a_4) conhecidas de outras poliamidas. Estas unidades podem derivar de ácidos dicarboxílicos tendo de 4 a 16 átomos de carbono e de diaminas alifáticas ou cicloalifáticas tendo de 4 a 16 átomos de carbono, ou então de ácidos
25

aminocarboxílicos e, respectivamente, lactamas correspondentes tendo de 7 a 12 átomos de carbono. Para citar apenas alguns monômeros adequados destes tipos: ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico ou ácido isoftálico como representativos dos ácidos dicarboxílicos, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, piperazina, 4,4'-diaminodiecicloexilmetano, 2,2-(4,4'-diaminodiecicloexil)propano ou 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiecicloexilmetano como representativos das diaminas, e caprilolactama, enantolactama, ácido ômega-aminoundecanóico e laurilolactama como representativos das lactamas ou ácidos aminocarboxílicos.

10 Os pontos de fusão das copoliamidas semiaromáticas A) estão na faixa de 260 a acima de 300 °C, e este ponto de fusão elevado também é assistido por uma temperatura de transição vítrea elevada que é geralmente mais do que 75 °C, em particular mais do que 85 °C.

15 Os pontos de fusão de copoliamidas binárias com base em ácido tereftálico, hexametilenodiamina, e ϵ -caprolactama, os teores fornecidos de cerca de 70 % em peso de unidades que derivam de ácido tereftálico e hexametilenodiamina, estão na região de 300 °C, sua temperatura de transição vítrea sendo mais do que 110 °C.

20 Os pontos de fusão de copoliamidas binárias com base em ácido tereftálico, ácido adípico e hexametilenodiamina (HMD), mesmo em teores relativamente baixos de cerca de 55 % em peso de unidades compostas de ácido tereftálico e hexametilenodiamina alcançam 300 °C e mais, mas a temperatura de transição vítrea não é bastante tão elevado quando para as copoliamidas binárias que compreendem ϵ -caprolactama em lugar de ácido adípico ou ácido adípico/HMD.

25 As copoliamidas semiaromáticas A) podem por meio de exemplo ser preparadas pelo processo descrito na EP-A 129 195 e EP-A 129 196 e EP-A 299 444.

O total de viscosidade, medido em uma solução com 0,5 % de

intensidade (0,5 g/100 ml) em 96 % em peso de H_2SO_4 a 23 °C, é geralmente de 100 a 300 mg/g, preferivelmente de 110 a 250 ml/g em ISO 307.

Também é possível utilizar uma mistura de poliamidas anteriormente citadas.

5 As composições de moldagem da invenção compreendem, como componente B), de 2 a 30 % em peso, preferivelmente de 3 a 25 % em peso, e em particular de 4 a 20 % em peso, de um copolímero composto de

B₁) de 35 a 89,9 % em peso de etileno,

10 B₂) de 10 a 60 % em peso de 1-octeno ou 1-butenos ou propileno ou uma mistura destes e

B₃) de 0,05 a 5 % em peso de monômeros funcionais, onde os monômeros funcionais foram selecionados do grupo consistindo dos grupos de ácido carboxílico, grupos de anidrido carboxílico, grupos de éster carboxílico, grupos de caboxamida, grupos de carboximida, grupos de amino, 15 grupos de hidroxila, grupos de epóxido, grupos de uretano ou grupos de oxazolina, ou uma mistura destes.

A proporção dos grupos funcionais B₃) é de 0,1 a 5 % em peso, preferivelmente de 0,2 a 4 % em peso, e em particular de 0,3 a 3,5 % em peso, com base sobre 100 % em peso de B).

20 Os componentes B₃) particularmente preferidos são compostos de um ácido mono- ou dicarboxílico etilenicamente insaturado ou de um derivado funcional de um tal ácido.

Em princípio, qualquer um dos ésteres alquílicos C₁-C₁₈ primários, secundários e terciários de ácido acrílico ou ácido metacrílico são 25 adequados, mas preferência é dada aos ésteres tendo de 1 a 12 átomos de carbono, em particular tendo de 2 a 10 átomos de carbono.

Exemplos destes são acrilatos de metila, etila, propila, n-butila, isobutila, terc-butila, 2-etilexila, octila e decila e os metacrilatos correspondentes. Entre estes, particular preferência é dada ao acrilato de n-

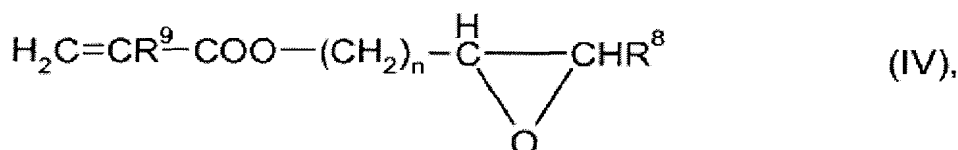
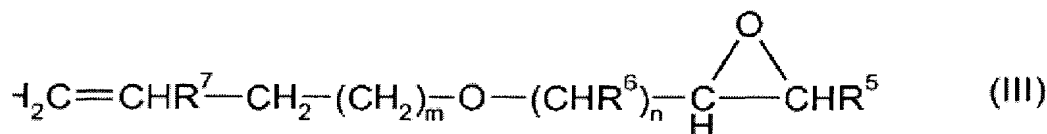
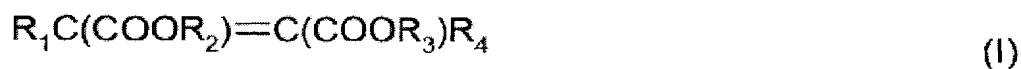
butila e acrilato de 2-etilexila.

Em lugar dos ésteres ou além destes, os polímeros de olefina também podem compreender monômeros funcionais de ácido e/ou funcionais de ácido latente de ácidos mono- ou dicarboxílicos, ou monômeros tendo grupos de epóxi.

Outros exemplos que podem ser mencionados de monômeros B₃) são ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres alquílicos terciários destes ácidos, em particular acrilato de terc-butila, e ácidos dicarboxílicos, tais como ácido maléico e ácido fumárico, ou derivados destes ácidos, ou então seus monoésteres.

Os monômeros funcionais de ácido latente são planejados para serem compostos que sob as condições de polimerização ou durante a incorporação dos polímeros de olefina nas composições de moldagem formam grupos de ácido livre. Exemplos que podem ser mencionados destes são anidridos de ácidos dicarboxílicos tendo até 20 átomos de carbono, em particular anidrido maléico, e ésteres alquílicos C₁-C₁₂ terciários dos ácidos acima mencionados, em particular acrilato de terc-butila e metacrilato de terc-butila.

Os monômeros funcionais de ácido ou monômeros funcionais de ácido latente e os monômeros compreendendo grupos de epóxi são preferivelmente incorporados nos polímeros de olefina através da adição de compostos da fórmula geral de I a IV na mistura monomérica.



onde os radicais de R_1 a R_9 são hidrogênio ou grupos de alquila tendo de 1 a 6 átomos de carbono, e m é um número inteiro de 0 a 20, e n é um número inteiro de 0 a 10.

O hidrogênio é preferível para R^1 a R^7 , o valor 0 ou 1 é preferível para m , e o valor 1 é preferível para n . Os compostos correspondentes são ácido maléico, ácido fumárico, anidrido maléico, e éter alquênico glicídico ou éter vinil glicídico.

Os compostos preferidos das fórmulas I, II, III e IV são ácido maléico e anidrido maléico como componente B_3) e ésteres de ácido acrílico e/ou ácido metacrílico onde estes compreendem grupos de epóxi, preferência particular sendo dada ao acrilato de glicidila e metacrilato de glicidila (como componente B_3)).

Preferência particular é dada aos polímeros de olefina compostos de

de 50 a 89,8 % em peso de etileno, preferivelmente de 55 a 85,7 % em peso,

de 10 a 50 % em peso de 1-butenos, preferivelmente de 14 a 44

% em peso,

de 0,2 a 2 % em peso de ácido acrílico ou ácido maléico ou anidrido maléico, preferivelmente de 0,3 a 1 % em peso,

ou

5 de 40 a 69,9 % em peso de etileno, preferivelmente de 50 a 64,9 % em peso,

de 30 a 60 % em peso de 1-octeno, preferivelmente de 35 a 49 % em peso,

10 de 0,05 a 2 % em peso de ácido acrílico ou ácido maléico ou anidrido maléico, preferivelmente de 0,1 a 1 % em peso.

Os copolímeros de etileno descritos acima podem ser preparados por processos conhecidos per se, preferivelmente através da copolimerização aleatória em alta pressão e temperatura elevada.

15 O índice de fusão dos copolímeros de etileno está geralmente na faixa de 1 a 80 g/10 min (medido em 190 °C com 2,16 kg de carga).

A massa molar destes copolímeros de etileno- α -olefina é de 10.000 a 500.000 g/mol, preferivelmente de 15.000 a 400.000 g/mol (M_n , determinado por meio de GPC em 1,2,4-triclorobenzeno com calibração PS).

20 Em uma forma de realização particular, os copolímeros de etileno- α -olefina preparados por meio de “catalisadores de sítio único” são utilizados. Outros detalhes podem ser observados na US 5.272.236. Neste caso, a polidispersidade dos copolímeros de etileno- α -olefina é menor do que 4, preferivelmente menor do que 3,5, estes valores sendo pequenos para as poliolefinas.

25 Os produtos comercialmente disponíveis preferidos B usados são Exxelor® VA 1801 ou 1803, Kraton® G 1901 FX, ou Fusabond® N NM493 D de Exxon, Kraton, e DuPont, e também Tafmer®MH 7010 da Mitsui.

Naturalmente, também é possível utilizar uma mistura dos

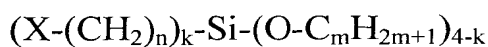
tipos de borracha listados acima.

As cargas fibrosas ou particuladas C) que podem ser mencionadas são fibras de carbono, fibras de vidro, glóbulos de vidro, sílica amorfa, silicato de cálcio, metassilicato de cálcio, carbonato de magnésio, caulim, giz, quartzo em pó, mica, sulfato de bário, e feldspato, as quantidades usadas destes sendo de 1 a 50 % em peso, em particular de 2 a 40 % em peso, preferivelmente de 3 a 30 % em peso.

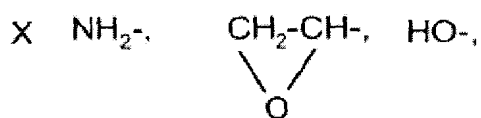
As cargas fibrosas preferidas que podem ser mencionadas são fibras de carbono, fibras de aramida, e fibras de titanato de potássio, preferência particular sendo dada às fibras de vidro na forma de vidro E. Estas podem ser usadas na forma de mechas ou vidro cortado em pedaços nas formas comercialmente disponíveis.

As cargas fibrosas podem ter sido pré-tratadas na superfície com um composto de silano para melhorar a compatibilidade com o termoplástico.

Os compostos de silano adequados são aqueles da fórmula geral



onde os substituintes são>



n é um número inteiro de 2 a 10, preferivelmente de 3 a 4

m é um número inteiro de 1 a 5, preferivelmente de 1 a 2

k é um número inteiro de 1 a 3, preferivelmente 1.

Os compostos de silano preferidos são aminopropiltrimetoxissilano, aminobutiltrimetoxissilano, aminopropiltriethoxissilano, aminobutiltriethoxissilano, e também os silanos correspondentes que compreendem um grupo de glicidila como substituinte

X.

As quantidades geralmente usadas dos compostos de silano para o revestimento superficial são de 0,01 a 2 % em peso, preferivelmente de 0,025 a 1,0 % em peso, e em particular de 0,05 a 0,5 % em peso (com base em C).

As cargas minerais aciculares também são adequadas.

Para os propósitos da invenção, as cargas minerais aciculares são cargas minerais com caráter acicular muito pronunciado. Um exemplo que pode ser mencionado é volastonita. A relação de L/D (comprimento/diâmetro) do mineral é preferivelmente de 8 : 1 a 35 : 1, com preferência de 8 : 1 a 11 : 1. Se apropriado, a carga mineral pode ter sido pré-tratada com os compostos de silano acima mencionados; no entanto, este pré-tratamento não é essencial.

Outras cargas que podem ser mencionadas são caulim, caulim calcinado, volastonita, talco e giz, e também nanocargas lamelares ou aciculares, as quantidades preferidas sendo de 0,1 a 20 %. Aquelas preferivelmente usadas são boemita, bentonita, montmorilonita, vermiculita, hectorita e laponita. As nanocargas lamelares são organicamente modificadas de acordo com a técnica anterior de modo a obter boa compatibilidade das nanocargas lamelares com o aglutinante orgânico. A adição das nanocargas lamelares ou aciculares nos nanocompósitos da invenção leva a uma outra elevação na resistência mecânica.

As composições de moldagem da invenção preferivelmente compreendem talco como o componente C), este sendo um silicato de magnésio hidratado cuja constituição é $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ ou $3 \text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Estes “filossilicatos de três camadas” possuem estrutura de cristal triclinica, monoclinica ou rômica, com hábito lamelar. Outros elementos de traço que podem estar presentes são Mn, Ti, Cr, Ni, Na e K, e o grupo OH pode em certa medida ter sido substituído por flúor.

É particularmente preferível utilizar talco compreendendo 99,5 % de partículas cujos tamanhos são $< 20 \mu\text{m}$. A distribuição do tamanho de partícula é geralmente determinada através da análise de sedimentação DIN 6616-1, e é preferivelmente:

- | | |
|----|---|
| 5 | <p>< 20 µm 99,5 % em peso</p> <p>< 10 µm 99 % em peso</p> <p>< 5 µm 85 % em peso</p> <p>< 3 µm 60 % em peso</p> <p>< 2 µm 43 % em peso</p> |
| 10 | <p>Os produtos deste tipo são comercialmente disponíveis como</p> <p>Micro-Talc I.T. extra (Omya).</p> |

As composições de moldagem da invenção compreendem, como componente D), de 0,1 a 10 % em peso, preferivelmente de 0,1 a 5 % em peso, e em particular de 0,1 a 2 % em peso, de D1), pelo menos um policarbonato ramificado ou hiperramificado com um total de OH de 1 a 600 mg KOH/g de policarbonato, preferivelmente de 10 a 550 mg KOH/g de policarbonato, e em particular de 50 a 550 mg KOH/g de policarbonato (em DIN 53240, Parte 2), ou de pelo menos um poliéster hiperramificado como componente D2), ou uma mistura destes, como explicado abaixo.

20 Para os propósitos desta invenção, os policarbonatos
hiperramificados D1) são macromoléculas não reticuladas tendo grupos de
hidróxi e grupos de carbonato, estes não tendo uniformidade tanto estrutural
quanto molecular. Sua estrutura pode em primeiro lugar ser baseada em uma
molécula central da mesma maneira como os dendrímeros, mas com
25 comprimento de cadeia não uniforme das ramificações. Em segundo lugar,
eles podem ter uma estrutura linear com grupos pendentes funcionais, ou
então eles podem combinar os dois extremos, tendo partes moleculares
lineares e ramificadas. Ver também P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74,
2718, e H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, no. 14, 2499 para definição de

polímeros dendriméricos e hiperramificados.

“Hiperramificado” no contexto da presente invenção significa que o grau de ramificação (DB), isto é, a soma do número médio de ligações dendríticas e de unidades terminais dividido pela soma do número médio de todas as ligações (ligações dendríticas, lineares e terminais) e multiplicado por 100, é de 10 a 99,9 %, preferivelmente de 20 a 99 % e particularmente preferível de 20 a 95 %.

“Dendrimérico” no contexto da presente invenção significa que o grau de ramificação é de 99,9 % a 100 %. Ver H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30 para a definição de “grau de ramificação”.

O componente D1) preferivelmente possui uma massa molar média numérica M_n de 100 a 15.000 g/mol, preferivelmente de 200 a 12.000 g/mol, e em particular de 500 a 10.000 g/mol (GPC, PMMA padrão).

A temperatura de transição vítrea T_g é em particular de -80 °C a +140 °C, preferivelmente de -60 a 120 °C (de acordo com DSC, DIN 53765).

Em particular, a viscosidade (mPas) a 23 °C (em DIN 53019) é de 50 a 200.000, em particular de 100 a 150.000, e muito particularmente preferível de 200 a 100.000.

O componente D1) é preferivelmente obténível através de um processo que compreende pelo menos as seguintes etapas:

a) reação de pelo menos um carbonato orgânico (A) da fórmula geral $RO[(CO)]_nOR$ com pelo menos um álcool alifático, alifático/aromático ou aromático (B) que possui pelo menos 3 grupos de OH, com eliminação de álcoois ROH para fornecer um ou mais condensados (K), onde cada R, independentemente dos outros, é um radical de hidrocarboneto de cadeia reta ou ramificada alifático, aromático/alifático ou aromático tendo de 1 a 20 átomos de carbono, e onde os radicais R também podem ter ligação um com o outro para formar um anel e n é um número inteiro de 1 a 5, ou

ab) reação de fosgênio, difosgênio ou trifosgênio com o álcool acima mencionado (B), com eliminação de cloreto de hidrogênio,

e

b) reação intermolecular dos condensados (K) para fornecer um policarbonato altamente funcional, altamente ramificado ou altamente funcional hiperramificado.

onde a proporção quantitativa dos grupos de OH com os carbonatos na mistura de reação é selecionada de uma tal maneira que os condensados (K) têm uma média de um grupo de carbonato e mais do que um grupo de OH ou um grupo de OH e mais do que um grupo de carbonato.

Fosgênio, difosgênio ou trifosgênio pode ser usado como material de partida, mas preferência é dada aos carbonatos orgânicos.

Cada um dos radicais R dos carbonatos orgânicos (A) usados como material de partida e tendo a fórmula geral $RO(CO)_nOR$ é, independentemente dos outros, um radical de hidrocarboneto de cadeia reta ou ramificada alifático, aromático/alifático ou aromático tendo de 1 a 20 átomos de carbono. Os dois radicais R também podem ter ligação um com o outro para formar um anel. O radical é preferivelmente um radical de hidrocarboneto alifático, e particularmente preferível um radical de alquila de cadeia reta ou ramificada tendo de 1 a 5 átomos de carbono, ou um radical de fenila substituído ou não substituído.

Em particular, uso é feito de carbonatos simples da fórmula $RO(CO)_nOR$; n é preferivelmente de 1 a 3, em particular 1.

Por meio de exemplo, os carbonatos de dialquila ou diarila podem ser preparados a partir da reação de álcoois alifáticos, aralifáticos ou aromáticos, preferivelmente monoálcoois, com fosgênio. Eles também podem ser preparados por meio da carbonilação oxidativa dos álcoois ou fenóis por meio de CO na presença de metais nobres, oxigênio, ou NO_x . Em relação aos métodos de preparação para carbonatos de diarila ou dialquila, ver também

“Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry” 6th edition, 2000 Eletronic Release, Verlag Wiley-VCH.

Exemplos de carbonatos adequados compreendem carbonatos alifáticos, aromáticos/alifáticos ou aromáticos, tais como carbonato de etileno, 1,2- ou 1,3-carbonato de propileno, carbonato de difenila, carbonato de ditolila, carbonato de dixilila, carbonato de dinaftila, carbonato de etil fenila, carbonato de dibenzila, carbonato de dimetila, carbonato de dietila, carbonato de dipropila, carbonato de dibutila, carbonato de diisobutila, carbonato de dipentila, carbonato de diexila, carbonato de dicicloexila, carbonato de dieptila, carbonato de dioctila, carbonato de didecila, ou carbonato de didodecila.

Exemplos de carbonatos onde n é maior do que 1 compreendem dicarbonatos de dialquilam tais como dicarbonato de di(terc-butila), ou tricarbonatos de dialquila, tais como tricarbonato de di(terc-butila).

É preferível utilizar carbonatos alifáticos, em particular aqueles em que os radicais compreendem de 1 a 5 átomos de carbono, por exemplo, carbonato de dimetila, carbonato de dietila, carbonato de dipropila, carbonato de dibutila ou carbonato de diisobutila.

Os carbonatos orgânicos são reagidos com pelo menos um álcool alifático (B) que possui pelo menos 3 grupos de OH, ou com misturas de dois ou mais álcoois diferentes.

Exemplos de compostos tendo pelo menos três grupos de OH compreendem glicerol, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, tris(hidroximetil)amina, tris(hidroxietil)amina, tris(hidroxipropil)amina, pentaetritol, diglicerol, triglicerol, poligliceróis, bis(trimetilolpropano), isocianurato de tris(hidroximetila), floroglucinol, trihidroxitolueno, trihidroxidimetilbenzeno, floroglicídeos, hexaidroxibenzeno, 1,3,5-benzenotrimetanol, 1,1,1-tris(4’-hidroxifenil)metano, 1,1,-tris(4’-hidroxifenil)etano, ou açúcares, por exemplo, glicose, polieteróis triídricos ou

poliidricos superiores com base m álcoois triídricos ou poliidricos superiores e óxido de etileno, óxido de propileno, ou óxido de butileno, ou poliesteróis. Preferência particular é dada aqui ao glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, e também seus polieteróis com base em óxido de etileno ou óxido de propileno.

Estes álcoois poliidricos também podem ser usados em uma mistura com álcoois diídricos (B'), com a condição de que a funcionalidade de OH total média de todos os álcoois usados é maior do que 2. Exemplos de compostos adequados tendo dois grupos de OH compreendem etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, 1,2- e 1,3-propanodiol, dipropileno glicol, tripropileno glicol, neopentil glicol, 1,2-, 1,3- e 1,4-butanodiol, 1,2-, 1,3- e 1,5-pentanodiol, hexanodiol, ciclopentanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, bis(4-hidroxicicloexil)metano, bis(4-hidroxicicloexil)etano, 2,2-bis(4-hidroxicicloexil)propano, 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilcicloexano, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-diidroxifenila, sulfeto de bis(4-bis(hidroxifenila), sulfona de bis(4-hidroxifenila), bis(hidroximetil)benzeno, bis(hidroximetil)tolueno, bis(p-hidroxifenil)metano, bis(p-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(p-hidroxifenil)cicloexano, diidroxibenzofenona, polióis de poliéter diídricos com base em óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, ou misturas destes, politetraidrofurano, policaprolactona, ou poliesteróis com base em dióis e ácidos dicarboxílicos.

Os dióis servem para o ajuste superior das propriedades do policarbonato. Se o uso for feito dos álcoois diídricos, a relação de álcoois diídricos (B)' para os pelo menos álcoois triídricos (B) é determinada pela pessoa versada na técnica e depende das propriedades desejadas do policarbonato. A quantidade do(s) álcool(is) (B') é geralmente de 0 a 39,9 % molar, com base na quantidade total de todos os álcoois (B) e (B') tomados juntos. A quantidade é preferivelmente de 0 a 35 % molar, particularmente

preferível de 0 a 25 % molar, e muito particularmente preferível de 0 a 10 % molar.

5 A reação de fosgênio, difosgênio ou trifosgênio com o álcool ou mistura de álcool geralmente ocorre com a eliminação de cloreto de hidrogênio, e a reação dos carbonatos com o álcool ou mistura de álcool para fornecer o policarbonato altamente funcional altamente ramificado da invenção ocorre com a eliminação do álcool monofuncional ou fenol da molécula de carbonato.

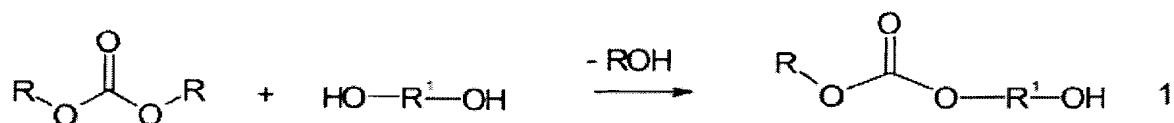
10 Os policarbonatos altamente funcionais altamente ramificados formados pelo processo da invenção possuem a terminação por grupos de hidróxi e/ou por grupos de carbonato após a reação, isto é, sem outra modificação. Eles possuem boa solubilidade em vários solventes, por exemplo, em água, álcoois, tais como metanol, etanol, butanol, misturas de álcool/água, acetona, 2-butanona, acetato de etila, acetato de butila, acetato de metoxipropila, acetato de metoxietila, tetraidrofurano, dimetilformamida, 15 dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, carbonato de etileno, ou carbonato de propileno.

20 Para os propósitos desta invenção, um policarbonato altamente funcional é um produto que, além dos grupos de carbonato que formam a cadeia principal do polímero, ainda possui pelo menos três, preferivelmente pelo menos seis, mais preferivelmente pelo menos dez, grupos funcionais terminais ou pendentes. Os grupos funcionais são grupos de carbonato e/ou grupos de OH. Não existe em princípio nenhuma restrição superior sobre o número de grupos funcionais terminais ou pendentes, mas os produtos tendo 25 um número muito elevado de grupos funcionais podem ter propriedades indesejadas, tais como a viscosidade elevada ou solubilidade fraca. Os policarbonatos altamente funcionais da presente invenção na maior parte não possuem mais do que 500 grupos funcionais terminais ou pendentes, preferivelmente não mais do que 100 grupos funcionais terminais ou

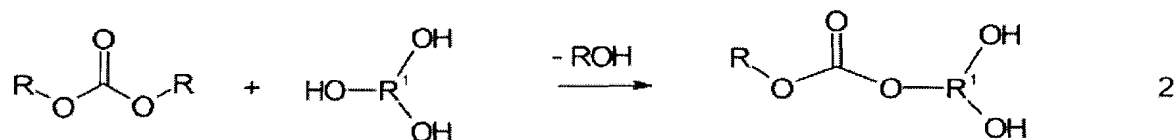
pendentes.

Quando se prepara os polycarbonatos altamente funcionais (D1), é necessário ajustar a relação dos compostos compreendendo grupos de OH para o fosgênio ou carbonato em uma tal maneira que o condensado resultante mais simples (em seguida denominado condensando (K)) compreende uma média de um grupo de carbonato ou grupo de carbamoila e mais do que um grupo de OH ou um grupo de OH e mais do que um grupo de carbonato ou grupo de carbamoila. A estrutura mais simples do condensado (K) composto de um carbonato (A) e um di- ou poliálcool (B) aqui resulta na disposição XY_n ou Y_nX , onde X é um grupo de carbonato, Y é um grupo de hidróxi, e n é geralmente um número de 1 a 6, preferivelmente de 1 a 4, particularmente preferível de 1 a 3. O grupo reativo que é aqui o grupo resultante isolado é geralmente denominado de “grupo focal” abaixo.

Por meio de exemplo, se durante a preparação do condensado mais simples (K) de um carbonato e um álcool diídrico a relação de reação é 1:1, o resultado médio é uma molécula do tipo XY, ilustrado pela fórmula geral 1.

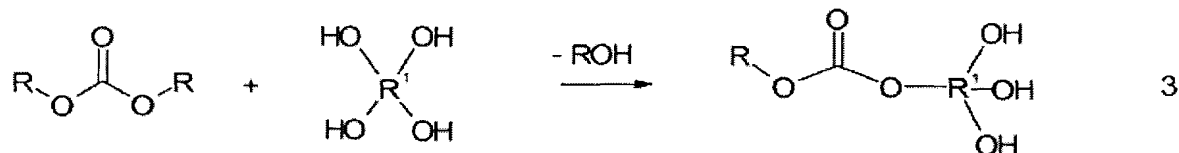


Durante a preparação do condensado (K) a partir de um carbonato e um álcool triídrico com uma relação de reação de 1:1, o resultado médio é uma molécula do tipo XY_2 , ilustrado pela fórmula geral 2. Um grupo de carbonato aqui é o grupo focal.



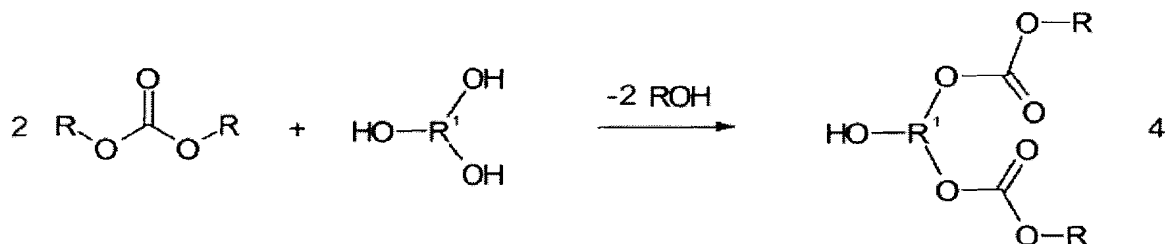
Durante a preparação do condensado (K) a partir de um carbonato e um álcool tetraídrico, da mesma maneira com a relação de reação

de 1:1, o resultado médio é uma molécula do tipo XY_3 , ilustrado pela fórmula geral. Um grupo de carbonato aqui é o grupo focal.

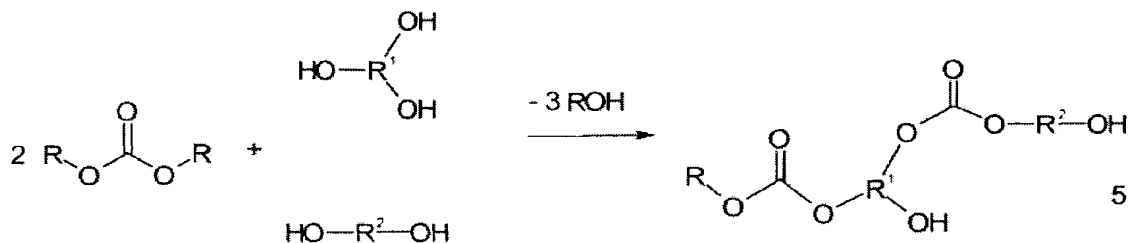


R nas fórmulas de 1 a 3 possui a definição dada no início, e R^1 é um radical alifático ou aromático.

5 O condensado (K) pode, por meio de exemplo, também ser preparado a partir de um carbonato e um álcool triídrico, como ilustrado pela fórmula geral 4, a relação de reação molar sendo de 2:1. Aqui, o resultado médio é uma molécula do tipo X_2Y , um grupo de OH sendo aqui o grupo focal. Na fórmula 4, R e R^1 são como definidos nas fórmulas de 1 a 3.



10 Se os compostos difuncionais, por exemplo, um dicarbonato ou um diol, forem também adicionados aos componentes, isto se estende às cadeias, como ilustrado por meio de exemplo na fórmula geral 5. O resultado médio é novamente uma molécula do tipo XY_2 , um grupo de carbonato sendo o grupo focal.



15 Na fórmula 5, R^2 é um radical orgânico, preferivelmente alifático, e R e R^1 são como definidos acima.

Também é possível utilizar dois ou mais condensados (K) para a síntese. Aqui, em primeiro lugar dois ou mais álcoois ou dois ou mais carbonatos podem ser usados. Além disso, misturas de vários condensados de diferentes estruturas podem ser obtidas através da seleção da relação dos álcoois usados e dos carbonatos ou dos fosgênicos. Isto pode ser ilustrado tomando o exemplo da reação de um carbonato com um álcool triídrico. Se os produtos de partida forem usados em uma relação de 1:1, como mostrado em (II), o resultado é uma molécula XY_2 . Se os produtos de partida forem usados em uma relação de 2:1, como mostrado em (IV), o resultado é uma molécula X_2Y . Se a relação for de 1:1 a 2:1, o resultado é uma mistura de moléculas XY_2 e X_2Y .

De acordo com a invenção, os condensados simples (K) descritos por meio de exemplo nas fórmulas de 1 a 5 preferencialmente reagem intramolecularmente para formar policondensados altamente funcionais, em seguida denominados policondensados (P). A reação para dar os condensado (K) e para dar o policondensado (P) geralmente ocorre em uma temperatura de 0 a 250 °C, preferivelmente de 60 a 160 °C, em massa ou em solução. O uso pode geralmente ser feito aqui de qualquer um dos solventes que são inertes com respeito aos respectivos materiais de partida. Preferência é dada ao uso de solventes orgânicos, por exemplo, decano, dodecano, benzeno, tolueno, clorobenzeno, xileno, dimetilformamida, dimetilacetamida, ou solvente nafta.

Em uma forma de realização preferida, a reação de condensação é realizada em massa. Para acelerar a reação, o fenol ou o álcool monoídrico ROH liberado durante a reação pode ser removido pela destilação do equilíbrio de reação se apropriado em pressão reduzida.

Se a remoção por destilação for planejada, é geralmente recomendável utilizar estes carbonatos que liberam álcoois ROH com um ponto de ebulição abaixo de 140 °C durante a reação.

Os catalisadores ou misturas de catalisador também podem ser adicionados para acelerar a reação. Os catalisadores adequados são compostos que catalisam as reações de esterificação ou transesterificação, por exemplo, hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrogencarbonatos de metal alcalino, preferivelmente de sódio, de potássio, ou de cério, aminas terciárias, guanidinas, compostos de amônio, compostos de fosfônio, compostos de organoalumínio, organoestanho, organozinco, organotitânio, organozircônio ou organobismuto, ou então aqueles que são conhecidos com catalisadores de cianureto de metal duplo (DMC), por exemplo, como descrito nas DE 10138216 ou DE 10147712.

É preferível utilizar hidróxido de potássio, carbonato de potássio, hidrogencarbonato de potássio, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (BDN), diazabicycloundeceno (DBU), imidazóis, tais como imidazol, 1-metilimidazol, ou 1,2-dimetilimidazol, tetrabutóxido de titânio, tetraisopropóxido de titânio, óxido de dibutilestanho, dilaurato de dibutilestanho, dioctoato estânico, acetilacetona de zircônio, ou misturas destes.

A quantidade de catalisador geralmente adicionada é de 50 a 10.000 ppm em peso, preferivelmente de 100 a 5000 ppm em peso, com base na quantidade da mistura de álcool ou álcool usado.

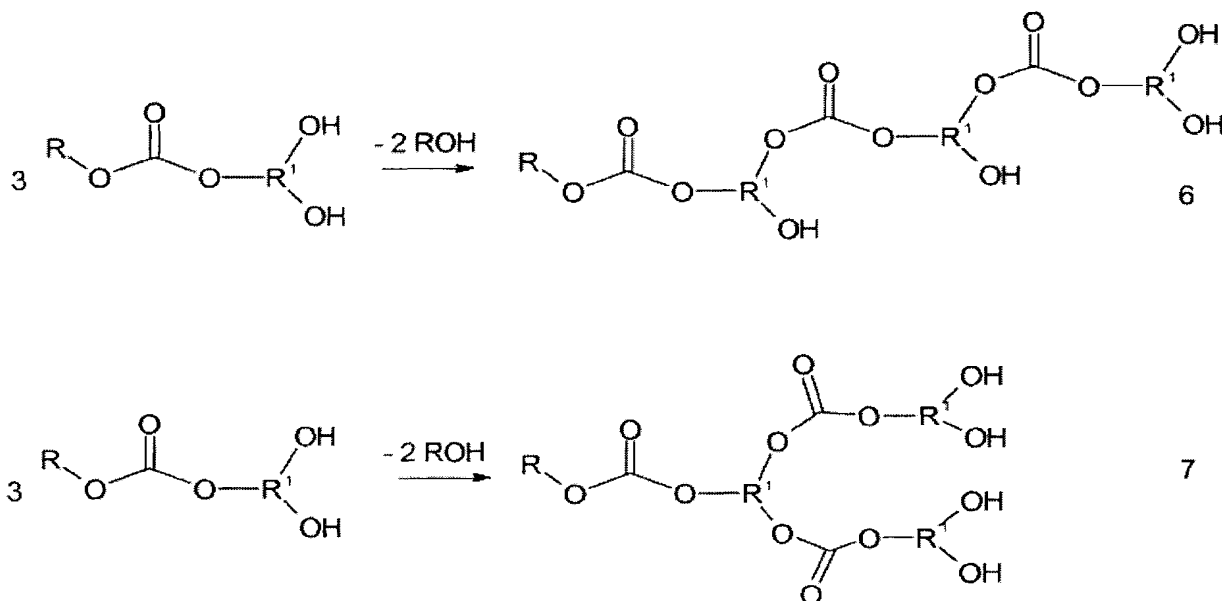
Também é possível controlar a reação de policondensação intramolecular através da adição do catalisador adequado ou então através da seleção de uma temperatura adequada. O peso molecular médio do polímero (P) pode, além do mais, ser ajustado por meio da composição dos componentes de partida e por meio do tempo de permanência.

Os condensados (K) e os policondensados (P) preparados em uma temperatura elevada são geralmente estáveis em temperatura ambiente durante um período relativamente longo.

A natureza dos condensados (K) permite policondensados (P)

com diferentes estruturas para resultar da reação de condensação, estes tendo ramificação, mas nenhuma reticulação. Além disso, no caso ideal, os policondensados (P) possuem um grupo de carbonato como o grupo focal e mais do que dois grupos de OH ou então um grupo de OH como o grupo focal e mais do que dois grupos de carbonato. O número dos grupos reativos aqui é

Por meio de exemplo, um condensado (K) de acordo com a fórmula geral 2 pode reagir através da condensação intermolecular tripla para dar dois policondensados diferentes (P), representados nas fórmulas gerais 6 e 7.



Nas fórmulas 6 e 7, R e R' são como definidos acima.

Existem vários meios de terminar a reação de policondensação intramolecular. Por meio de exemplo a temperatura pode ser diminuída para uma faixa onde a reação pare e o produto (K) ou o policondensado (P) seja estável à armazenagem.

Também é possível desativar o catalisador, por exemplo, no caso de catalisadores básicos através da adição de ácidos de Lewis ou ácidos

de próton.

Em uma outra forma de realização, assim que a reação intermolecular do condensado (K) tiver produzido um policondensado (P) com o grau desejado de policondensação, um produto tendo grupos reativos com respeito ao grupo focal de (P) pode ser adicionado ao produto (P) para 5 terminar a reação. No caso de um grupo de carbonato como grupo focal, por meio de exemplo, uma mono-, di- ou poliamina pode ser adicionada. No caso de um grupo de hidróxi como o grupo focal, por meio de exemplo, um mono-, di- ou poliisocianato, ou um composto compreendendo grupos de epóxi, ou 10 um derivado de ácido que reage com grupos de OH, pode ser adicionado ao produto (P).

Os policarbonatos altamente funcionais da invenção são na maior parte preparados na faixa de pressão de 0,1 mbar a 20 bar, preferivelmente de 1 mbar a 5 bar, em reatores ou cascatas de reator que são 15 operados por batelada, semicontinua ou continuamente.

Os produtos da invenção ainda podem ser processados se mais purificação após a sua preparação em virtude do ajuste acima mencionado das condições de reação e, se apropriado, em virtude da seleção do solvente adequado.

Em uma outra forma de realização preferida, o produto é despojado, isto é, liberto dos compostos voláteis de peso molecular baixo. Para isto, uma vez que o grau desejado de conversão foi alcançado o catalisador pode opcionalmente ser desativado e os constituintes voláteis de peso molecular baixo, por exemplo, monoálcoois, fenóis, carbonatos, cloreto 20 de hidrogênio, ou compostos oligoméricos ou cíclicos voláteis, podem ser removidos por destilação, se apropriado, com introdução de um gás, preferivelmente nitrogênio, dióxido de carbono, ou ar, se apropriado em pressão reduzida.

Uma outra forma de realização preferida pode fornecer os

poli carbonatos da invenção, outros grupos funcionais além dos grupos funcionais presentes por esta etapa em virtude da reação. A funcionalização pode ocorrer durante o processo para aumentar o peso molecular, ou então subsequente, isto é, após a conclusão da policondensação efetiva.

5 Se, antes ou durante o processo para aumentar o peso molecular, os componentes forem adicionados os quais possuem outros grupos funcionais ou elementos funcionais além dos grupos de hidróxi ou carbonato, o resultado em um polímero de policarbonato com funcionalidades distribuídas aleatoriamente diferentes dos grupos de carbonato ou hidróxi.

10 Efeitos deste tipo podem, por meio de exemplo, ser alcançados através da adição, durante a policondensação, de compostos que carregam outros grupos funcionais ou elementos funcionais, tais como grupos de mercapto, grupos de amino primários, secundários ou terciários, grupos de éter, derivados de ácido carboxílico, derivados de ácidos sulfônicos, derivados
15 de ácidos fosfônicos, grupos de silano, grupos de siloxano, radicais de arila, ou radicais de alquila de cadeia longa, além dos grupos funcionais, grupos de carbonato ou grupos de carbamoila. Exemplos de compostos que podem ser usados para modificação por meio de grupos de carbamato são etanolamina, propanolamina, isopropanolamina, 2-(butilamino)etanol, 2-
20 (cicloexilamino)etanol, 2-amino-1-butanol, 2-(2'-aminoetóxi)etanol ou produtos de alcoxilação superiores de amônia, 4-hidroxipiperidina, 1-hidroxietilpiperazina, dietanoamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, tris(hidroximetil)aminometano, tris(hidroxietila)aminometano, etilenodiamina, propilenodiamina, hexametilenodiamina ou isoforonadiamina.

25 Um exemplo de um composto que pode ser usado para a modificação com grupos de mercapto é mercaptoetanol. Por meio de exemplo, os grupos de amino terciários podem ser produzidos através da incorporação de N-metildietanolamina, Mmetildipropanolamina ou N,N-dimetiletanolamina. Por meio de exemplo, grupos de éter podem ser gerados

através da co-condensação de polieteróis diídricos ou poliídricos superiores. Os radicais de alquila de cadeia longa podem ser introduzidos através da reação com alcanodióis de cadeia longa, e reação com diisocianatos de alquila ou arila gera policarbonatos tendo grupos de alquila, arila e uretano, ou grupos de uréia.

Os grupos de éster podem ser produzidos através da adição de ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, ou, por exemplo, tereftalato de dimetila, ou ésteres tricarboxílicos.

A subsequente funcionalização pode ser alcançada mediante o uso de uma etapa adicional do processo (etapa c)) para reagir o policarbonato altamente funcional altamente ramificado ou altamente funcional hiperramificado resultante com um reagente de funcionalização adequado que pode reagir com os grupos de OH e/ou carbonato ou grupos de carbamoíla do policarbonato.

Por meio de exemplo, os policarbonatos altamente funcionais altamente ramificados ou altamente funcionais hiperramificados compreendendo grupos de hidróxi podem ser modificados através da adição de moléculas compreendendo grupos de ácido ou grupos de isocianato. Por meio de exemplo, os policarbonatos compreendendo grupos de ácido podem ser obtidos através da reação compostos que compreendem grupos de anidrido.

Os policarbonatos altamente funcionais compreendendo grupos de hidróxi podem, além do mais, da mesma forma ser convertidos em polióis de poliéter de policarbonato altamente funcional através da reação com óxidos de alquilenos, por exemplo, óxido de etileno, óxido de propileno ou óxido de butileno.

Uma maior vantagem do processo é sua eficácia de custo. Tanto a reação para dar um condensado (K) ou policondensado (P) quanto a reação de (K) ou (P) para dar policarbonatos com outros grupos ou elementos

funcionais podem ocorrer em um reator, este sendo vantajoso tecnicamente e em termos de eficácia de custo.

As composições de moldagem da invenção podem compreender, como componente D2), pelo menos um poliéster
5 hiperramificado do tipo A_xB_y , onde

X é pelo menos 1,1, preferivelmente pelo menos 1,3, em particular pelo menos 2

Y é pelo menos 2,1, preferivelmente pelo menos 2,5, em particular pelo menos 3.

10 Uso também pode ser feito de misturas como unidades A e/ou B, certamente.

Um poliéster tipo A_xB_y é um condensado composto de uma molécula x funcional A e B e uma molécula y funcional B. Por meio de exemplo, menção pode ser feita de um poliéster composto de ácido adípico
15 como molécula A ($x = 2$) e glicerol como molécula B ($y = 3$).

Para os propósitos desta invenção, os poliésteres hiperramificados D2) são macromoléculas não reticuladas tendo grupos de hidróxi e grupos de carbóxi, estes não tendo uniformidade tanto estrutural quanto molecular. Sua estrutura pode em primeiro lugar ser baseada em uma
20 molécula central da mesma maneira como os dendrímeros, mas com comprimento de cadeia não uniforme das ramificações. Em segundo lugar, eles podem ter uma estrutura linear com grupos pendentes funcionais, ou então eles podem combinar os dois extremos, tendo partes moleculares lineares e ramificadas. Ver também P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718, e H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, no. 14, 2499 para definição de
25 polímeros dendriméricos e hiperramificados.

“Hiperramificado” no contexto da presente invenção significa que o grau de ramificação (DB), isto é, a soma do número médio de ligações dendríticas e de unidades terminais dividido pela soma do número médio de

todas as ligações (ligações dendríticas, lineares e terminais) e multiplicado por 100, é de 10 a 99,9 %, preferivelmente de 20 a 99 % e particularmente preferível de 20 a 95 %.

“Dendrimérico” no contexto da presente invenção significa
 5 que o grau de ramificação é de 99,9 % a 100 %. Ver H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30 para a definição de “grau de ramificação”.

O componente D2) preferivelmente possui uma M_n de 300 a 30.000 g/mol, em particular de 400 a 25.000 g/mol, e muito particularmente de 500 a 20.000 g/mol, determinado por meio de GPC, PMMA padrão,
 10 eluente de dimetilacetamida.

D2) preferivelmente possui um total de OH de 0 a 600 mg KOH/g de poliéster, preferivelmente de 1 a 500 mg KOH/g de poliéster, em particular de 20 a 500 mg KOH/g de poliéster em DIN 53240, e preferivelmente um total de COOH de 0 a 600 mg KOH/g de poliéster,
 15 preferivelmente de 1 a 500 mg KOH/g de poliéster, e em particular de 2 a 500 mg KOH/g de poliéster.

A T_g é preferivelmente de -50 °C a 140 °C, e em particular de -50 a 100 °C (por meio de DSC, DIN 53765).

Preferência é particularmente dada a aqueles componentes D2)
 20 em que pelo menos um total de OH ou COOH é maior do que 0, preferivelmente maior do que 0,1, e em particular maior do que 0,5.

O componente da invenção D2) é em particular obtenível através do processo descrito abaixo, especificamente mediante a reação de

(a) um ou mais ácidos dicarboxílicos ou um ou mais derivados
 25 dos mesmos com um ou mais de pelo menos álcoois triídricos
 ou

(b) um ou mais ácidos tricarboxílicos ou ácidos policarboxílicos superiores ou um ou mais derivados dos mesmos com um ou mais dióis

na presença de um solvente e opcionalmente na presença de um catalisador inorgânico, organometálico, ou orgânico de peso molecular baixo, ou de uma enzima. A reação em solvente é o método de preparação preferido.

5 Para os propósitos da presente invenção, os poliésteres hiperramificados altamente funcionais D2) não possuem uniformidade molecular e estrutural. Sua não uniformidade molecular se distingue dos dendrímeros, e eles podem, portanto, ser preparados em custo consideravelmente mais baixo.

10 Entre os ácidos dicarboxílicos que podem ser reagidos de acordo com a variante (a) são, por meio de exemplo, ácido oxálico, ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecano- α,ω -dicarboxílico, ácido dodecano- α,ω -dicarboxílico, ácido cis- e trans-
15 cicloexano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- e trans-cicloexano-1,3-dicarboxílico, ácido cis- e trans-cicloexano-1,4-dicarboxílico, ácido cis- e trans-ciclopentano-1,2-dicarboxílico, e ácido cis- e trans-ciclopentano-1,3-dicarboxílico,

20 onde os ácidos dicarboxílicos acima mencionados podem ter substituição por um ou mais radicais selecionados de

grupos de alquila C_1 - C_{10} , tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, terc-butila, n-pentila, isopentila, sec-pentila, neopentila, 1,2-dimetilpropila, isoamila, n-hexila, isoexila, sec-hexila, n-heptila, isoeptila, n-octila, 2-etilexila, n-nonila, e n-decila,

25 grupos de cicloalquila C_3 - C_{12} , tais como ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, cicloexila, cicloeptila, ciclooctila, ciclonoila, ciclodecila, cicloundecila, e ciclododecila; preferência é dada a ciclopentila, cicloexila e cicloeptila;

grupos de alquilenos, tais como metileno ou etilideno, ou

grupos de arila C_6-C_{14} , tais como fenila, 1-naftila, 2-naftila, 1-antrila, 2-antrila, 9-antrila, 1-fenantrila, 2-fenantrila, 3-fenantrila, 4-fenantrila, e 9-fenantrila, preferivelmente fenila, 1-naftila e 2-naftila, particularmente preferível fenila.

5 Exemplos que podem ser mencionados como representativos de ácidos dicarboxílicos substituídos são: ácido 2-metilmalônico, ácido 2-etilmalônico, ácido 2-fenilmalônico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido 2-fenilsuccínico, ácido itacônico, ácido 3,3-dimetilglutárico.

10 Entre os ácidos dicarboxílicos que podem ser reagidos de acordo com a variante (a) também estão os ácidos etilenicamente insaturados, tais como ácido maléico e ácido fumárico, e ácidos dicarboxílicos aromáticos, tais como ácido ftálico, ácido isoftálico ou ácido tereftálico.

15 Também é possível utilizar misturas de dois ou mais compostos representativos acima mencionados.

Os ácidos dicarboxílicos podem ser usados tal como estão ou ser usados na forma de derivados.

Os derivados são preferivelmente

20 - os anidridos relevantes na forma monomérica ou então polimérica,

 - ésteres mono- ou dialquílicos, preferivelmente ésteres mono- ou dimetílicos, ou os ésteres mono- ou dietílicos correspondentes, ou então os ésteres mono- e dialquílicos derivados de álcoois superiores, tais como n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, terc-butanol n-pentanol, n-

25 hexanol,

 - e também ésteres mono- e divinílicos, e

 - ésteres misturados, preferivelmente ésteres metil etílicos.

No processo de preparação preferido também é possível utilizar uma mistura composta de um ácido dicarboxílico e um ou mais de

seus derivados. Igualmente, é possível utilizar uma mistura de dois ou mais derivados diferentes de um ou mais ácidos dicarboxílicos.

É particularmente preferível utilizar ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ou os
5 ésteres mono- ou dimetílicos destes. É muito particularmente preferível utilizar ácido adípico.

Exemplos de pelo menos álcoois triídricos que podem ser reagidos são: glicerol, 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,
10 trimetilolbutano, trimetilolpropano ou ditrimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol ou dipentaeritritol; álcoois de açúcar, tais como mesoeritritol, treitol, sorbitol, manitol, ou misturas do acima pelo menos álcoois triídricos. É preferível utilizar glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano e pentaeritritol.

Exemplos de ácidos tricarboxílicos ou ácidos policarboxílicos
15 que podem ser reagidos de acordo com a variante (b) são ácido benzeno-1,2,4-tricarboxílico, ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico, ácido benzeno-1,2,4,5-tetracarboxílico, e ácido melítico.

Os ácidos tricarboxílicos ou policarboxílicos podem ser usados na reação da invenção como eles se encontram ou então na forma de
20 derivados.

Os derivados são preferivelmente

- os anidridos relevantes na forma monomérica ou então polimérica,

- ésteres mono-, di- ou triálquílicos, preferivelmente ésteres
25 mono-, di- ou trimetílicos, ou os ésteres mono-, di- ou trietílicos correspondentes, ou então os mono-, di- e triésteres derivados de álcoois superiores, tais como n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, terc-butanol, n-pentanol, n-hexanol, ou então ésteres mono-, di- ou trivinílicos

- e ésteres metil etílicos misturados.

Para os propósitos da presente invenção, também é possível utilizar uma mistura composta de um ácido tri- ou policarboxílico e um ou mais de seus derivados. Para os propósitos da presente invenção é da mesma maneira possível utilizar uma mistura de dois ou mais derivados diferentes de um ou mais ácidos tri- ou policarboxílicos, de modo a obter o componente D2).

Exemplos de dióis usados para a variante (b) da presente invenção são etileno glicol, 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, ciclopentanodióis, cicloexanodióis, inositol e derivados, (2)-metilpentano-2,4-diol, 2,4-dimetilpentano-2,4-diol, 2-etilexano-1,3-diol, 2,5-dimetilexano-2,5-diol, 2,2,4-trimetil-pentano-1,3-diol, pinacol, dietileno glicol, trietileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol, polietileno glicóis $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ ou polipropileno glicóis $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ ou misturas de dois ou mais compostos representativos dos compostos acima, onde n é um número inteiro e $n = 4$ a 25. Aqui, um, ou então ambos, grupos de hidróxi nos dióis acima mencionados também podem ser substituídos por grupos de SH. Preferência é dada ao etileno glicol, propano-1,2-diol, e dietileno glicol, trietileno glicol, dipropileno glicol, e tripropileno glicol.

A relação molar das moléculas A para as moléculas B no poliéster A_xB_y nas variantes (a) e (b) é de 4:1 a 1:4, em particular de 2:1 a 1:2.

Os pelo menos álcoois triídricos reagidos de acordo com a variante (a) do processo podem ter grupos de hidróxi dos quais todos possuem reatividade idêntica. Preferência é aqui dada a pelo menos álcoois triídricos

cujos grupos de OH inicialmente possuem reatividade idêntica, mas onde a reação com pelo menos um grupo de ácido pode induzir a uma diminuição na reatividade dos grupos de OH remanescentes como um resultado dos efeitos esteéricos ou eletrônicos. Por meio de exemplo, isto se aplica quando o

5 trimetilolpropano ou pentaeritritol for usado.

No entanto, os pelo menos álcoois triídricos reagidos de acordo com a variante (a) também podem ter grupos de hidróxi tendo pelo menos duas reatividades químicas diferentes.

A reatividade diferente dos grupos funcionais aqui pode

10 derivar da causas químicas (por exemplo, grupo de OH primário/secundário/terciário) ou de causas estéricas.

Por meio de exemplo, o triol pode compreender um triol que possui grupos de hidróxi primários e secundários, um exemplo preferível sendo glicerol.

15 Quando a reação da invenção for realizada de acordo com a variante (a), é preferível operar na ausência de dióis e de álcoois monoídricos.

Quando a reação da invenção for realizada de acordo com a variante (b), é preferível operar na ausência de ácidos mono- ou dicarboxílicos.

20 O processo da invenção é realizado na presença de um solvente. Por meio de exemplo, os hidrocarbonetos são adequados, tais como parafinas ou aromáticos. As parafinas particularmente adequadas são n-heptano e cicloexano. Os aromáticos particularmente adequados são tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno na forma de uma mistura

25 isomérica, etilbenzeno, clorobenzeno, e orto e meta diclorobenzeno. Outros solventes muito particularmente adequados na ausência de catalisadores ácidos são: éteres, tais como dioxano ou tetraidrofurano, e cetonas, tais como cetona metil etílica e cetona metil isobutílica.

De acordo com a invenção, a quantidade de solvente

adicionada é de pelo menos 0,1 % em peso, com base no peso dos materiais de partida usados e para serem reagidos, preferivelmente pelo menos 1 % em peso, e particularmente preferível pelo menos 10 % em peso. Também é possível utilizar excessos de solvente, com base no peso dos materiais de partida usados e para serem reagidos, por exemplo, de 1,01 a 10 vezes a quantidade. As quantidades de solvente de mais do que 100 vezes o peso dos materiais de partida usados e para serem reagidos não são vantajosas, porque a taxa de reação diminui marcadamente concentrações marcadamente mais baixas dos reagentes, fornecendo tempos de reação não economicamente longos.

Para realizar o processo preferido de acordo com a invenção, operações podem ser realizadas na presença de um agente de desidratação como aditivo, adicionado no início da reação. Exemplos adequados são peneiras moleculares, em particular peneira molecular 4 Å, MgSO_4 e Na_2SO_4 . Durante a reação também é possível adicionar outro agente de desidratação ou substituir o agente de desidratação por agente de desidratação novo. Durante a reação também é possível remover a água ou álcool formado pela destilação e, por exemplo, utilizar um sifão de água.

O processo pode ser realizado na ausência de catalisadores ácidos. É preferível operar na presença de um catalisador ácido inorgânico, organometálico ou orgânico, ou uma mistura composta de dois ou mais catalisadores ácidos inorgânicos, organometálicos ou orgânicos.

Para os propósitos da presente invenção, exemplos de catalisadores inorgânicos ácidos são ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido hipofosforoso, sulfato hidratado de alumínio, alume, sílica gel ácida ($\text{pH} = 6$, em particular $= 5$), e óxido de alumínio ácido. Exemplos de outros compostos que podem ser usados com catalisadores inorgânicos ácidos são compostos de alumínio da fórmula geral $\text{Al}(\text{OR})_3$ e titanatos da fórmula geral $\text{Ti}(\text{OR})_4$, onde cada um dos radicais R podem ser idênticos ou diferentes e é selecionado

independentemente dos outros de

radicais de alquila C_1 - C_{10} , tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, terc-butila, n-pentila, isopentila, sec-pentila, neopentila, 1,2-dimetilpropila, isoamila, n-hexila, isoexila, sec-hexila, n-heptila, isoeptila, n-octila, 2-etilexila, n-nonila e n-decila,

radicais de cicloalquila C_3 - C_{12} , tais como ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, cicloexila, cicloeptila, ciclooctila, ciclonoila, ciclodecila, cicloundecila e ciclododecila; preferência é dada a ciclopentila, cicloexila e cicloeptila.

Cada um dos radicais R em $Al(OR)_3$ ou $Ti(OR)_4$ é preferivelmente idêntico e selecionado de isopropila ou 2-etilexila.

Exemplos de catalisadores organometálicos ácidos preferidos são selecionados de óxidos de dialquilestanho R_2SnO , onde R é definido como acima. Um composto representativo particularmente preferido para catalisadores organometálicos ácidos é óxido de di-n-butilestanho, que é comercialmente disponível como “oxo-estanho”, ou dilaurato de di-n-butilestanho.

Os catalisadores orgânicos ácidos preferíveis são compostos orgânicos ácidos tendo, por meio de exemplo, grupos de fosfato, grupos de ácido sulfônico, grupos de sulfato, ou grupos de ácido fosfônico. Preferência particular é dada aos ácidos sulfônicos, tais como ácido paratoluenossulfônico. Os trocadores de íon ácidos também podem ser usados como catalisadores orgânicos ácidos, por exemplo, resinas de poliestireno compreendendo grupos de ácido sulfônio e reticulados com cerca de 2 % molar de divinilbenzeno.

Também é possível utilizar combinações de dois ou mais catalisadores acima mencionados. Também é possível utilizar uma forma imobilizada destes catalisadores orgânicos ou organometálicos, ou então inorgânicos que tomam a forma de moléculas distintas.

Se a invenção utilizar catalisadores inorgânicos, organometálicos ou orgânicos ácidos, ou catalisadores orgânicos, de acordo com a invenção, a quantidade utilizada é de 0,1 a 10 % em peso, preferivelmente de 0,2 a 2 % em peso, de catalisador.

5 O processo da invenção é realizado sob gás inerte, por exemplo, sob dióxido de carbono, nitrogênio, ou um gás nobre, entre os quais menção pode particularmente ser feita de argônio.

O processo da invenção é realizado em temperaturas de 60 a 200 °C. É preferível operar em temperaturas de 130 a 180 °C, em particular
10 até 150 °C, ou abaixo desta temperatura. As temperaturas máximas de até 145 °C são particularmente preferidas, e temperaturas de até 135 °C são muito particularmente preferidas.

As condições de pressão para o processo da invenção não são críticas per se. É possível operar em pressão marcadamente reduzida, por
15 exemplo, de 10 a 500 mbar. O processo da invenção também pode ser realizado em pressões acima de 500 mbar. Uma reação na pressão atmosférica é preferível por razões de simplicidade; no entanto, conduzir em pressão ligeiramente aumentada também é possível, por exemplo, até 1200 mbar. Da mesma forma é possível operar em pressão marcadamente aumentada, por
20 exemplo, em pressões de até 10 bar. A reação na pressão atmosférica é preferível.

O tempo de reação para o processo da invenção é geralmente de 10 minutos a 25 horas, preferivelmente de 30 minutos a 10 horas, e particularmente preferível de uma a 8 horas.

25 Assim que a reação terminou, os poliésteres hiperramificados altamente funcionais podem ser facilmente isolados, por exemplo, mediante a remoção do catalisador por filtração e concentração da mistura, o processo de concentração aqui geralmente sendo realizado em pressão reduzida. Outros métodos de preparação com boa adequação são a precipitação após a adição

de água, seguido por lavagem e secagem.

O componente D2) também pode ser preparado na presença de enzimas ou produtos de decomposição de enzimas (de acordo com a DE-A 101 63163). Para os propósitos da presente invenção, o termo catalisadores orgânicos ácidos não inclui os ácidos dicarboxílicos reagidos de acordo com a invenção.

É preferível utilizar lipases e esterases. As lipases e esterases com boa adequação são *Candida cylindracea*, *Candida lipolytica*, *Candida rugosa*, *Candida Antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geotrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor mihei*, pâncreas de porco, *pseudomonas* spp., *pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii*, ou esterase de *Bacillus* spp. e *Bacillus thermoglucosidasius*. A lipase *Candida Antarctica B* é particularmente preferida. As enzimas listadas são comercialmente disponíveis, por exemplo, da Novozymes Biotech Inc., Denmark.

A enzima é preferivelmente usada na forma imobilizada, por exemplo, em sílica gel ou Lewatit®. Os processos para a imobilização de enzimas são conhecidos per se, por exemplo, da Kurt Faber, “Biotransformations in organic chemistry”, 3rd edition 1997, Springer Verlag, Chapter 3.2 “Immobilization” pp. 345-356. As enzimas imobilizadas são comercialmente disponíveis, por exemplo, da Novozymes Biotech Inc., Denmark.

A quantidade da enzima imobilizada utilizada é de 0,1 a 20 % em peso, em particular de 10 a 15 % em peso, com base no peso total dos materiais de partida usados e para serem reagidos.

O processo da invenção é realizado em temperaturas acima de 60 °C. É preferível operar em temperaturas de 100 °C ou abaixo desta

temperatura. Preferência é dada às temperaturas de até 80 °C, preferência muito particular é dada às temperaturas de 62 a 75 °C, e ainda mais preferência é dada às temperaturas de 65 a 75 °C.

5 O processo da invenção é realizado na presença de um solvente. Exemplos de compostos adequados são hidrocarbonetos, tais como parafinas ou aromáticos. As parafinas particularmente adequadas são n-heptano e cicloexano. Os aromáticos particularmente adequados são tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno na forma de uma mistura isomérica, etilbenzeno, clorobenzeno e orto- e meta-diclorobenzeno. Outros
10 solventes muito particularmente adequados são: éteres, tais como dioxano ou tetraidrofurano, e cetonas, tais como cetona metil etílica e cetona metil isobutílica.

A quantidade de solvente adicionado é pelo menos 5 partes em peso, com base no peso dos materiais de partida usados e para serem reagidos,
15 preferivelmente pelo menos 50 partes em peso, e particularmente preferível pelo menos 100 partes em peso. As quantidades de mais do que 10.000 partes em peso de solvente são indesejáveis, porque a taxa de reação diminui marcadamente em concentrações marcadamente inferiores, fornecendo tempos de reação não economicamente longas.

20 O processo da invenção é realizado em pressões acima de 500 mbar. Preferência é dada à reação na pressão atmosférica ou pressão ligeiramente aumentada, por exemplo, até 1200 mbar. Da mesma forma é possível operar sob pressão marcadamente aumentada, por exemplo, em pressões de até 10 bar. A reação na pressão atmosférica é preferível.

25 O tempo de reação para o processo da invenção é geralmente de 4 horas a 6 dias, preferivelmente de 5 horas a 5 dias, e particularmente preferível de 8 horas a 4 dias.

Assim que a reação terminou, os poliésteres hiperramificados altamente funcionais podem ser facilmente isolados, por exemplo, mediante a

remoção da enzima por filtração e concentração da mistura, este processo de concentração geralmente sendo realizado em pressão reduzida. Outros métodos de preparação com boa adequação são a precipitação após a adição de água, seguido por lavagem e secagem.

5 Os poliésteres hiperramificados altamente funcionais
obteníveis pelo processo da invenção caracterizam teores particularmente
baixos de material descolorido e submetido a resina. Para a definição de
polímeros hiperramificados, ver também P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952,
74, 2718, e A. Sunder et al., Chem. Eur.J. 2000, 6, no. 1, 1-8. No entanto, no
10 contexto da presente invenção “hiperramificado altamente funcional”
significa que o grau de ramificação, isto é, o número médio de ligações
dendríticas acrescido do número médio de grupos terminais per molécula, é
de 10 a 99,9 %, preferivelmente de 20 a 99 %, particularmente preferível de
30 a 90 % (ver nesta conexão H. Frey et al. Acta Polym. 1997, 48, 30).

15 Os poliésteres da invenção possuem uma massa molar M_w de
500 a 50.000 g/mol, preferivelmente de 1000 a 20.000 g/mol, particularmente
preferível de 1000 a 19.000 g/mol. A polidispersidade é de 1,2 a 50,
preferivelmente de 1,4 a 40, particularmente preferível de 1,5 a 30, e muito
particularmente preferível de 1,5 a 10. Eles são geralmente muito solúveis,
20 isto é, soluções transparentes podem ser preparadas usando até 50 % em peso,
em alguns casos ainda até 80 % em peso, dos poliésteres da invenção em
tetraidrofurano (THF), acetato de n-butila, etanol, e numerosos outros
solventes, sem partículas de gel detectáveis pelo olho nu.

As relações dos componentes D1) : D2) são preferivelmente de
25 1 : 20 a 20 : 1, em particular de 1 : 15 a 15 : 1, e muito particularmente de 1 :
5 a 5 : 1 se uma mistura destes for usada.

Os policarbonatos D1) / poliésteres D2) hiperramificados
usados são partículas cujo tamanho é de 20 a 500 nm. Estas nanopartículas
tomam a forma de partículas finas na mistura polimérica, o tamanho das

partículas no material combinado sendo de 20 a 500 nm, preferivelmente de 50 a 300 nm.

De acordo com a invenção, pelo menos um aditivo eletricamente condutivo pode ser usado como componente E). É preferível utilizar apenas um aditivo eletricamente condutivo, mas também é possível, se apropriado, utilizar dois ou mais aditivos eletricamente condutivos. Exemplos de aditivos eletricamente condutivos adequados são nanotubos de carbono, grafita, ou negro de fumo condutor. Os nanotubos de carbono são preferivelmente usados como componente E) nas composições de moldagem da invenção.

Para os propósitos da presente invenção, os nanotubos de carbono são macromoléculas contendo carbono em que o carbono (principalmente) possui estrutura de grafita e as camadas de grafita individuais possuem uma disposição tubular. Os nanotubos e sua síntese foram anteriormente divulgados na literatura (por exemplo, J. Hu et al., Acc. Chem. Res. 32 (1999), 435 – 445). Para os propósitos da presente invenção, é em princípio possível utilizar qualquer tipo de nanotubos.

O diâmetro das camadas de grafita tubulares individuais (tubos de grafita) é preferivelmente de 4 a 12 nm, em particular de 5 a 10 nm. Em princípio, os nanotubos podem ser divididos os quais são conhecidos como nanotubos de parede isolados (SWNTs) e nanotubos de múltiplas paredes (MWNTs). Os MWNTs, portanto, possuem uma pluralidade de tubos de grafita empilhados.

A forma externa dos tubos pode além do mais variar, e esta pode ter diâmetro uniforme interna e externamente, mas também é possível produzir tubos na forma de um laço e produzir estruturas vermiculares.

A relação de aspecto (comprimento de um tubo de grafita particular com respeito ao seu diâmetro) é pelo menos > 10 , preferivelmente > 5 . O comprimento dos nanotubos é de pelo menos 10 nm. Para os propósitos

da presente invenção, os MWNTs são preferíveis como componente E). Em particular, a relação de aspecto dos MWNTs é de cerca de 1000:1 e seu comprimento médio é de cerca de 10.000 nm.

5 A área superficial específica BET é geralmente de 50 a 2000 m²/g, preferivelmente de 200 a 1200 m²/g. HRTEM mostra que as quantidades de impurezas (por exemplo, óxidos de metal) produzidas durante o processo de preparação catalítica são geralmente de 0,1 a 12 %, preferivelmente de 0,2 a 10 %.

10 Os nanotubos de “múltiplas paredes” adequados podem ser adquiridos da Hyperion Catalysis Int., Cambridge MA (USA) (ver também as EP 205 556, EP 969 128, EP 270 666, US 6.84.061).

O negro de fumo condutor usado pode ser de qualquer forma comumente usada de negro de fumo, um exemplo de um produto adequado sendo Ketjenblack 300 comercialmente disponível da Akzo.

15 A modificação da condutividade também pode ser alcançada mediante o uso de negro de fumo condutor. O negro de fumo conduz elétrons (F. Camona, Ann. Chim. Fr. 13, 395 (1988)) em virtude das camadas de grafita embutidas no carbono amorfo. A eletricidade é conduzida dentro dos agregados compostos de partículas de negro de fumo e entre os agregados se
20 as distâncias entre os agregados forem suficientemente pequenas. De modo a alcançar a condutividade enquanto minimiza a quantidade adicionada, é preferível utilizar negros de fumo tendo uma estrutura anisotrópica (G. Wehner, Advances in Plastics Technology. APT 2005, Paper 11, Katowice 2005). Em tais negros de fumo, as partículas primárias se associam para
25 fornecer estruturas anisotrópicas, o resultado sendo que a distância necessária entre as partículas de negro de fumo para avanço da condutividade é alcançada nos materiais combinados mesmo em carga comparativamente baixa (C. Van Bellinghen, N. Probst, E. Grivei, Advances in Plastics Technology, APT 2005, Paper 13, Katowice 2005).

Por meio de exemplo, a absorção de óleo dos tipos adequados de negro de fumo (medida em ASTM D2414-01) é de pelo menos 60 ml/100 g, preferivelmente mais do que 90 ml/100 g. A área superficial BET de produtos adequados é mais do que 50 m²/g, preferivelmente mais do que 60 m²/g (medida em ASTM D3037-89). Podem existir vários grupos funcionais sobre a superfície do negro de fumo. Os negros de fumo condutores podem ser preparados por vários processos (G. Wehner, *Advances in Plastics Technology*, APT 2005, Paper 11, Katowice 2005).

Também é possível utilizar grafita como aditivo de condutividade. A grafita é uma forma de carbono com descrito por meio de exemplo em A. F. Hollemann, E. Wieberg, N. Wieberg, “*Lehrbuch der anorganischen Chemie*” [Textbook of inorganic chemistry], 91st – 100th edn., pp. 701-702. A grafita é composta de camadas de carbono planares mutuamente superpostas. A grafita pode ser fragmentada por moagem. O tamanho de partícula está na faixa de 0,01 µm a 1 mm, preferivelmente na faixa de 1 a 250 µm.

A proporção do componente E) nas composições de moldagem da invenção é de 0 a 15 % em peso, preferivelmente de 1 a 14 % em peso, particularmente preferível de 1,5 a 13 % em peso, com base no peso total da composição de moldagem.

As composições de moldagem termoplásticas da invenção podem compreender, como o componente F), quantidades de até 30 % em peso, preferivelmente de até 25 % em peso, de outros materiais adicionados, tais como estabilizantes, retardadores da oxidação, agentes para contrariar a decomposição devido ao calor e a decomposição devido à luz ultravioleta, lubrificantes e agentes de liberação do molde, colorantes, tais como tinturas e pigmentos, agentes de nucleação, plastificantes, etc.

As composições de moldagem da invenção podem compreender, como componente F), de 0 a 5 % em peso, preferivelmente de

0,05 a 3 % em peso, e em particular de 0,1 a 2 % em peso, de pelo menos um éster ou amida de ácidos carboxílicos alifáticos saturados ou insaturados tendo de 10 a 40, preferivelmente de 16 a 22, átomos de carbono, com álcoois alifáticos saturados ou aminas tendo de 2 a 40, preferivelmente de 2 a 6, átomos de carbono.

Os ácidos carboxílicos podem ser monobásicos ou dibásicos. Exemplos que podem ser mencionados são ácido pelargônico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margárico, ácido dodecanodióico, ácido beênico, e particularmente preferível ácido esteárico, ácido cáprico, e também ácido montânico (uma mistura de ácidos graxos de 30 a 40 átomos de carbono).

Os álcoois alifáticos podem ser de mono- a tetraídrico. Exemplos de álcoois são n-butanol, n-octanol, álcool estearílico, etileno glicol, propileno glicol, neopentil glicol, pentaeritritol, preferência sendo dada ao glicerol e pentaeritritol.

As aminas alifáticas podem ser de mono- a trifuncionais. Exemplos destas são estearilamina, etilenodiamina, propilenodiamina, hexametilenodiamina, di(6-aminoexil)amina, preferência particular sendo dada às etilenodiamina e hexametilenodiamina. Os ésteres ou amidas preferidos são correspondentemente diestearato de glicerol, triestearato de glicerol, diestearato de etilenodiamina, monopalmitato de glicerol, trilaurato de glicerol, monobeenoato de glicerol, e tetraestearato de pentaeritritol.

Também é possível utilizar uma mistura de vários ésteres ou amidas ou ésteres com amidas em combinação, em qualquer relação de mistura desejada.

Exemplos que podem ser mencionados de retardadores da oxidação e estabilizantes térmicos são fenóis e/ou fosfitos estericamente impedidos, hidroquinonas, aminas secundárias aromáticas, tais como difenilaminas, vários membros substituídos destes grupos, e misturas destes

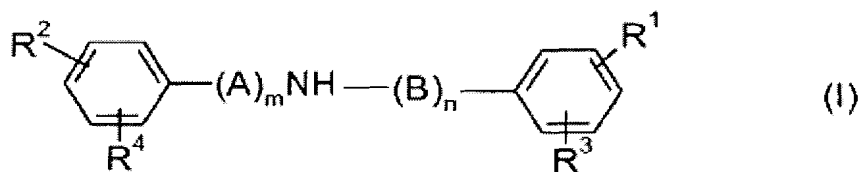
em concentrações de até 1 % em peso, com base no peso das composições de moldagem termoplásticas.

Os estabilizantes de UV que podem ser mencionados, e são geralmente usados em quantidades de até 2 % em peso, com base na
5 composição de moldagem, são vários resorcinóis substituídos, salicilatos, benzotriazóis e benzofenonas.

Os colorantes que podem ser adicionados são pigmentos inorgânicos, tais como dióxido de titânio, azul ultramarino, óxido de ferro e negro de fumo, e também pigmentos orgânicos, tais como ftalocianinas,
10 quinacridonas e perilenos, e da mesma forma tinturas, tais como nigrosina e antraquinonas.

Os agentes de nucleação que podem ser usados são fenilfosfinato de sódio, alumina, sílica, e preferivelmente talco.

Os estabilizantes preferidos são quantidades de até 2,
15 preferivelmente de 0,5 a 1,5, e em particular de 0,7 a 1, % em peso de aminas secundárias aromáticas da fórmula geral I:



onde

m e n = 0 ou 1,

A e B = átomo de carbono terciário substituído por alquila ou
20 fenila C₁-C₄,

R¹ e R² = hidrogênio ou um grupo de alquila C₁-C₆ na orto ou para posição, opcionalmente substituído por 1 a 3 radicais de fenila, halogênio, grupo de carbóxi, ou um sal de metal de transição deste grupo de carbóxi,

25

E

R^3 e R^4 = hidrogênio ou um radical de metila na orto ou para posição, se m acrescido de n for 1 ou um grupo de alquila C_3 - C_9 terciário na orto ou para posição, opcionalmente substituído por 1 a 3 radicais de fenila, se m acrescido de n for 0 ou 1.

5 Os radicais preferidos A ou B são átomos de carbono terciários simetricamente substituídos, preferência particular sendo dada ao carbono terciário substituído por dimetila. Preferência é igualmente dada aos átomos de carbono terciários que possuem de 1 a 3 grupos de fenila como substituintes.

10 Os radicais preferidos R^1 ou R^2 são para terc-butila ou n-butila substituída por tetrametila, onde os grupos de metila podem preferivelmente ter sido substituídos por 1 a 3 grupos de fenila. Os halogêneos preferidos são cloro e bromo. Exemplos de metais de transição são aqueles que podem formar sais de metal de transição com R^1 ou R^2 = carbóxi.

15 Os radicais preferidos R^3 ou R^4 , para m acrescido de n = 2, hidrogênio e, para m acrescido de n = 0 ou 1, um radical de terc-butila na orto ou para posição que em particular pode ter substituição por 1 a 3 radicais de fenila.

Exemplos de aminas aromáticas secundárias F) são

20 4,4'-bis(α,α' -terc-octil)difenilamina

4,4'-bis(α,α -dimetilbenzi)difenilamina

4,4'-bis(α -metilbenzidril)difenilamina

4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-4'-trifenilmetildifenilamina

4,4'-bis(α,α -p-trimetilbenzil)difenilamina

25 2,4,4'-tris(α,α -dimetilbenzil)difenilamina

2,2'-dibromo-4,4'-bis(α,α -dimetilbenzil)difenilamina

4,4'-bis(α,α -dimetilbenzil)-2-carboxidifenilamina-níquel-4,4'-bis(α,α -dimetilbenzil)difenilamina

2-sec-butil-4,4'-bis(α,α -dimetilbenzil)difenilamina

4,4'-bis(α,α -dimetilbenzil)-2-(α -metileptil)difenilamina

2-(α -meteilfenil)- 4,4'-ditritildifenilamina

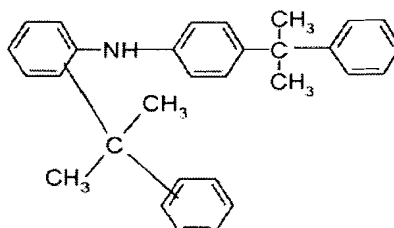
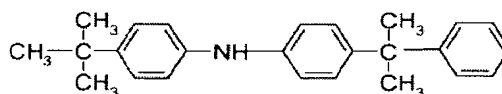
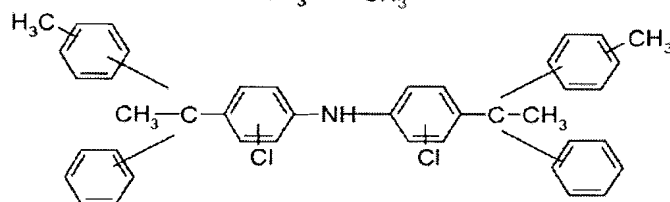
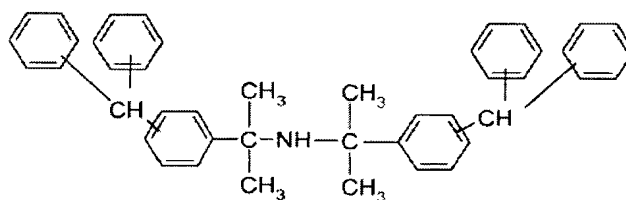
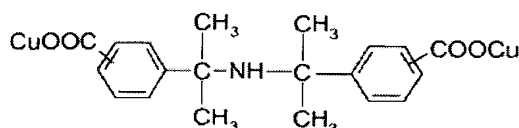
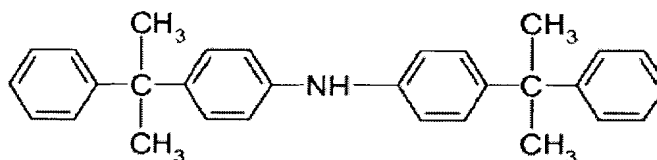
4- α,α -dimetilbenzil-4'-isopropoxidifenilamina

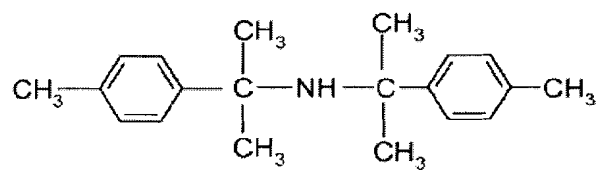
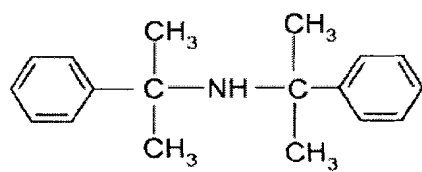
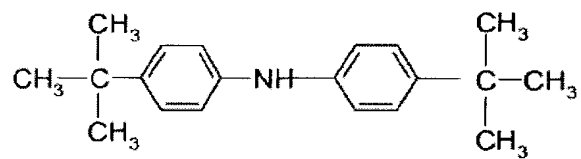
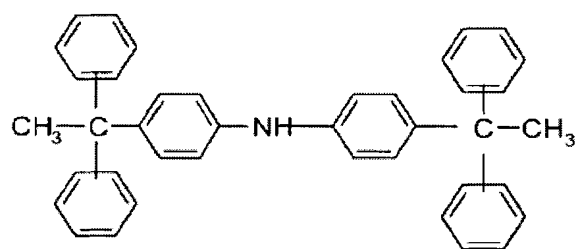
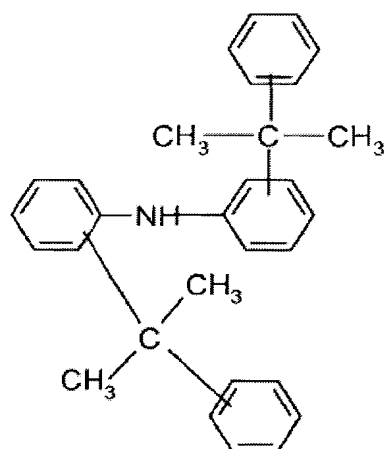
2-(α -metilfenil)- 4'-(α,α -dimetilbenzil)difenilamina

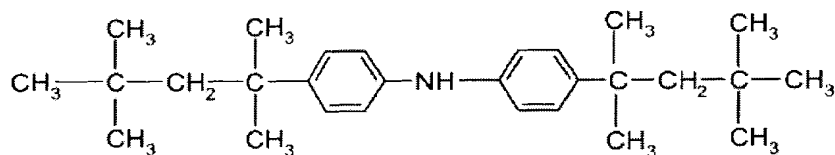
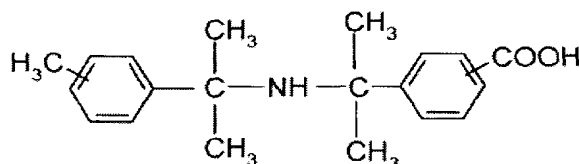
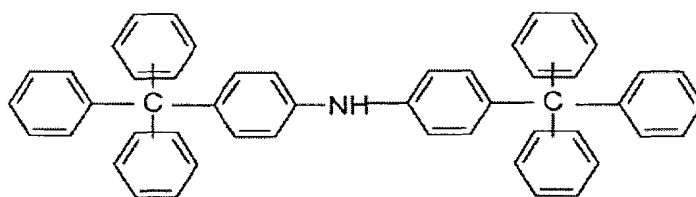
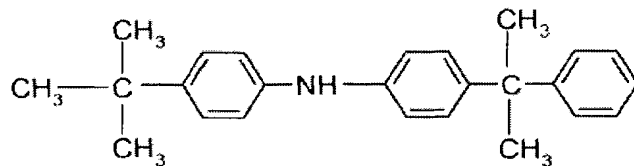
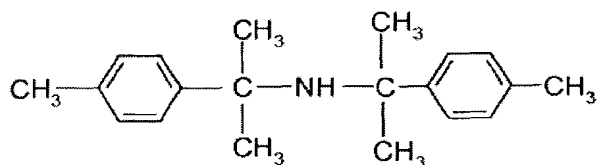
5

2-(α -metilfenil)- 4'-tritildifenilamina

4,4'-bis(terc-butil)difenilamina, e:







Os processos descritos nas BE-A 67/05 00 120 e CA-A 9 63 594 são usados para preparação. As aminas aromáticas secundárias preferidas são difenilamina e seus derivados, que são comercialmente disponíveis como Naugard® (Uniroyal). Estes são preferíveis em combinação com até 2000, preferivelmente de 100 a 2000, com preferência de 200 a 500, e em particular de 200 a 400 ppm de pelo menos um ácido inorgânico compreendendo fósforo ou seus derivados.

Os ácidos preferidos são ácido hipofosforoso, ácido fosforoso ou ácido fosfórico, e também seus sais com metais alcalinos, particular preferência sendo dada ao sódio e potássio. As misturas particularmente preferidas são ácido hipofosforoso e ácido fosforoso ou, respectivamente,

seus sais de metal alcalino em uma relação de 3:1 a 1:3. Os derivados orgânicos destes ácidos são preferivelmente derivados de éster dos ácidos acima mencionados.

As composições de moldagem termoplásticas da invenção
5 podem ser preparadas por métodos conhecidos per se, mediante a mistura dos componentes de partida em mecanismo de mistura convencional, tal como prensas de extrusão, misturadores Brabender ou misturadores de Banbury, e depois a sua extrusão. O extrusado pode ser esfriado e fragmentado. Também é possível pré-misturar os componentes individuais e depois adicionar os
10 materiais de partida remanescentes individualmente e/ou da mesma maneira em uma mistura. As temperaturas de mistura são geralmente de 230 a 320 °C.

Em um outro método preferido de operação, os componentes de B) a D), e também, se apropriado, E) e F), podem ser misturados com um pré-polímero, composto, e granulado. Os grânulos resultantes são depois
15 condensados na fase sólida, continuamente ou por batelada, sob gás inerte, em uma temperatura abaixo do ponto de fusão do componente A) até que a viscosidade desejada tenha sido alcançada.

As composições de moldagem da invenção caracterizam boa resistência de impacto entalhada, capacidade de circulação melhorada, e,
20 surpreendentemente, alta flexibilidade em -30 °C. As composições de moldagem da invenção, além do mais, possuem resistência térmica relativamente elevada (HDT B).

Estes materiais são adequados para a produção de fibras, de lâminas delgadas, e de corpos moldados de qualquer tipo. Alguns exemplos
25 são como se segue: coberturas superiores cilíndricas, coberturas motocicleta, coletores de admissão, coifas refrigeradoras da carga de ar, conectores tampão, rodas de transmissão, ventoinhas de rodas, tanques de arrefecimento de água.

Uso em interiores de automóveis é para painéis de

instrumentos, interruptores da coluna de direção, componentes de assento, apoios para a cabeça, consoles centrais, componentes da caixa de engrenagem e módulos da porta, e uso nos exteriores de automóveis é para maçanetas, componentes secundários exteriores, componentes do limpador de para-
 5 brisas, caixa de proteção do limpador de para-brisas, grades, anteparos da capota, estruturas de teto solar, tampas do motor, tampas da cabeça do cilindro, coletores de admissão, limpadores de para-brisa, e partes exteriores da carroceria, tais como calotas de roda, revestimento da porta, portas traseiras, dispositivos para neutralizar a suspensão, componentes secundários,
 10 módulos da capota e capôs do motor.

Exemplos

Preparação e teste das composições de moldagem

A resistência térmica dos espécimes foi determinada em ISO 75 (HDT B) (carga 0,45 MPa, elevação de temperatura de 50 K per hora, em
 15 ISO specimens). A resistência de impacto marcada dos produtos foi determinada em ISO 179 1eA.

A flexibilidade dos produtos foi caracterizada na base do teste de penetração em ISO 6603. Isto também determina a deformação total (St) em comparação com a absorção de energia total (Ws). O teste foi realizado
 20 em placas de espessura 60*60*3 mm.

A resistividade superficial foi medida em IEC 60093 sob condições padrão (23 °C/50 % r.h.), usando eletrodos compostos de tinta de prata condutora (comprimento 50 mm/separação = 5 mm) e um contra-eletrodo. Antes das medições, os espécimes foram armazenados durante 7
 25 dias sob condições padrão (23 °C/50 % r.h.).

O número de viscosidade das poliamidas foi medido em DIN 53727 em soluções com 0,5 % de intensidade em peso com 96 % em peso de ácido sulfúrico.

Componente A1

Uma copoliâmida náilon-6/6, T semiaromática (relação 30:70) cujo VN foi 130 ml/g em ISO 307 foi usada como o componente A1.

Componente B1

Tafmer®MH 7101: copolímero de etileno-1-butenos tendo 67,9 % em peso de etileno; 31,6 % em peso de buteno, e 0,5 % em peso de ácido maléico para funcionalização.

Componente B2

Fusabond® N NM493D da DuPont, copolímero de etileno-octeno com anidrido maléico para funcionalização, MFR 1,6 g/10' (D1238, 190 °C/2,16 kg).

Componente B

Borracha de etileno-propileno com 0,7 % em peso de ácido maléico/anidrido maléico para modificação, caracterizada por um valor MFI de 3 g per 10 min (medido com 2,16 kg em 230 °C).

Componente C

Talco, por exemplo, talco IT-Extra da Omya. $X_{10} = 1,7 \mu$. $X_{90} = 10,8 \mu$ m (medido por meio de difração de laser, os minerais tendo sido homogeneizados em uma célula de suspensão em uma mistura de tensoativo de água desionizada e 1 % de CV K8 (negociado por: CV-Chemievertrieb, Hanover (agitador magnético, 60 rpm).

Componente D

Especificação da operação geral

O álcool poliidrílico, carbonato de dietila, e 0,15 % em peso de carbonato de potássio como catalisador (quantidade baseada na quantidade de álcool) foram usados como carga inicial de acordo com as quantidades de batelada da tabela 1 em um frasco de três gargalos, equipado com agitador, condensador de refluxo, e termômetro interno, e a mistura foi aquecida para 140 °C e agitada nesta temperatura durante 2 h. Quando o tempo de reação prosseguir, a temperatura desta mistura de reação diminui, a razão para isto

sendo o começo do esfriamento evaporativo pelo etanol liberado. O condensador de refluxo foi depois substituído por um condensador inclinado e, baseado na quantidade equivalente de catalisador, um equivalente de ácido fosfórico foi adicionado, etanol foi removido por destilação, e a temperatura da mistura de reação foi aumentada lentamente para 160 °C. O álcool removido por destilação foi coletado em um frasco de fundo redondo esfriado e pesado, e a conversão foi assim determinada e comparada em termos de porcentagem com a conversão completa teoricamente possível (ver a tabela 1).

Nitrogênio seco foi depois passado em 160 °C através da mistura de reação durante um período de 1 h, de modo a remover quaisquer quantidades de monômeros presentes. A mistura de reação foi depois esfriada para a temperatura ambiente.

Análise dos policarbonatos da invenção

Os policarbonatos foram analisados pela cromatografia de permeação de gel usando um defractômetro como detector. A fase móvel usada compreendia dimetilacetamida, e o padrão usado para a determinação do peso molecular compreendia metacrilato de polimetila (PMMA).

O total de OH foi determinado em DIN 53240, Parte 2.

Tabela 1: Materiais de partida e produtos finais

Bsp N°	Álcool	Relação molar de álcool para carbonato	Destilação, quantidade de álcool, baseada na conversão completa % molar	Massa molar do produto (g/mol) Mw Mn	Total de OH do produto (mg KOH/g) em DIN 53240, Parte 2.
1	TMP x 1,2 PO	1:1	72	2300 1500	400

TMP = trimetilolpropano

PO = óxido de propileno

A expressão TMP x 1,2 PO na tabela descreve um produto que, per mol de trimetilolpropano, foi reagido com uma média de 1,2 mol de

óxido de propileno, e analogamente TMP x 12 EO é um produto que, per mol de trimetilolpropano, foi reagido com uma média de 12 mol de óxido de etileno.

Componente E1

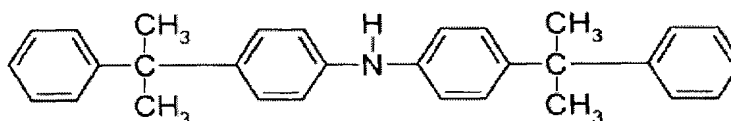
5 Negro de fumo condutor Ensaco 250 da Timcal, caracterizado pela porosidade de 170 kg/m^3 , determinada em ASTM D1539-99.

Componente F1

Naugard®445

4,4'-bis(alfa,alfa-dimetilbenzil)difenilamina

10 CAS Number: 10081-67-1



Componente F2

Hipofosfito de Na

Componente F3

Caesit®AV 40, Fa. Bärlocher: estearato de Ca

15 Componente F4

Tetraestearato de pentaeritritol

Produção de Produtos

20 Os componentes foram misturados em um extrusor de rosca dupla em uma temperatura de fusão de 300 a 330 °C. A fusão foi passada através de um banho de água e granulada.

Os espécimes de teste foram produzidos em uma temperatura de fusão de 330 °C e em uma temperatura de molde de 100 °C.

A tabela 2 lista os resultados dos testes e constituições das composições de moldagem.

Tabela 2:

Composição de moldagem	2	Comp. 3	Comp. 4	5	Comp. 6	Comp. 7
Al	72,7	69,4	69,1	69,1	72,5	69,1
B1	15,8	16	15,8	-	-	-
B2	-	-	-	15,8	-	-
B/V	-	-	-	-	15,8	15,8
C	9,4	7	7	7	9,6	7
D1	0,5	-	0,5	0,5	0,5	0,5
E1	-	6	6	6	-	6
F1	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78
F2	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
F3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
F4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
HDT B [°C]	172	158	169	171	167	159
MVI [ml/101]	19,2	7,2	9,1	14,1	21,2	17,2
ak, RT [kJ/m ²]	13,8	11,1	11,3	10,7	9,7	6,9
Resistência da superfície [Ohm]	$> 10^{15}$	$31 \cdot 10^{13}$	$4 \cdot 10^{13}$	$4 \cdot 10^{13}$	$> 10^{15}$	$3 \cdot 10^{13}$
Ws, -30°C [Nm]	89	58	88	81	54	23
St, -30°C [mm]	14,8	13,7	16,1	16,4	11,7	7,8

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de moldagem termoplástica, caracterizada pelo fato de que compreende

A) de 40 a 96 % em peso de uma poliamida semiaromática,

5 B) de 2 a 30 % em peso de um copolímero composto de

B₁) de 35 a 89,9 % em peso de etileno,

B₂) de 10 a 60 % em peso de 1-octeno ou 1-butenos ou misturas destes e

10 B₃) de 0,05 a 5 % em peso de monômeros funcionais, onde os monômeros funcionais foram selecionados do grupo dos grupos de ácido carboxílico, grupos de anidrido carboxílico, grupos de éster carboxílico, grupos de caboxamida, grupos de carboximida, grupos de amino, grupos de hidróxi, grupos de epóxi, grupos de uretano ou grupos de oxazolina, ou uma mistura destes,

15 C) de 1 a 50 % em peso de cargas fibrosas ou particuladas, ou uma mistura destas,

D) de 0,1 a 10 % em peso de

20 D₁) pelo menos um policarbonato altamente ramificado ou hiperramificado com um total de OH de 1 a 600 KOH/g de policarbonato (em DIN 53240, parte 2) ou

D₂) pelo menos um poliéster altamente ramificado ou hiperramificado do tipo A_xB_y, onde x é pelo menos 1,1 e y é pelo menos 2,1, ou uma mistura destes,

25 E) de 0 a 15 % em peso de um aditivo eletricamente condutivo,

F) de 0 a 30 % em peso de outros aditivos,

onde o total das porcentagens em peso dos componentes de A) a F) é 100 %.

2. Composição de moldagem termoplástica de acordo com a

reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende, como componente B₃),

de 0,05 a 5 % em peso de um ácido mono- ou dicarboxílico etilenicamente insaturado, ou de um derivado funcional de um tal ácido.

5 3. Composição de moldagem termoplástica de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que compreende, como componente E), nanotubos de carbono ou negro de fumo ou grafita, ou uma mistura destes.

10 4. Composição de moldagem termoplástica de acordo com as reivindicações de 1 a 3, caracterizada pelo fato de que a temperatura de transição vítrea T_g de componente D₁) é de 100 a 15.000 g/mol.

5. Composição de moldagem termoplástica de acordo com as reivindicações de 1 a 4, caracterizada pelo fato de que a temperatura de transição vítrea T_g do componente D₁) é de -80 °C a 140 °C.

15 6. Composição de moldagem termoplástica de acordo com as reivindicações de 1 a 5, caracterizada pelo fato de que a viscosidade (mPas) em 23 °C (em DIN 53019) de componente D₁) é de 50 a 200.000.

20 7. Composição de moldagem termoplástica de acordo com as reivindicações de 1 a 6, caracterizada pelo fato de que a massa molar média numérica M_n do componente D₂) é de 300 a 30.000 g/mol.

8. Composição de moldagem termoplástica de acordo com as reivindicações de 1 a 7, caracterizada pelo fato de que a temperatura de transição vítrea T_g do componente D₂) é de -50 °C a 140 °C.

25 9. Composição de moldagem termoplástica de acordo com as reivindicações de 1 a 8, caracterizada pelo fato de que o componente D₂) possui um total de OH (em DIN 53240) de 0 a 600 mg KOH/g de poliéster.

10. Composição de moldagem termoplástica de acordo com as reivindicações de 1 a 9, caracterizada pelo fato de que o componente D₂) possui um total de COOH (em DIN 53240) de 0 a 600 mg KOH/g de

poliéster.

11. Uso da composição de moldagem termoplástica como definido nas reivindicações de 1 a 10, caracterizado pelo fato de ser para a produção de fibras, de folhas, e de corpos moldados de qualquer tipo.

5 12. Fibras, folhas, corpos moldados, caracterizados pelo fato de serem obteníveis a partir das composições de moldagem termoplásticas como definido nas reivindicações de 1 a 10.

RESUMO

“COMPOSIÇÃO DE MOLDAGEM TERMOPLÁSTICA, USO DA COMPOSIÇÃO DE MOLDAGEM TERMOPLÁSTICA, E, FIBRAS, FOLHAS, CORPOS MOLDADOS”

5 Composições de moldagem termoplásticas compreendendo: A) de 40 a 96 % em peso de uma poliamida parcialmente aromática, B) de 2 a 30 % em peso de um copolímero de B₁) de 35 a 89,9 % em peso de etileno, B₂) de 10 a 60 % em peso de 1-octeno ou 1-butenos ou propileno ou uma mistura destes e B₃) de 0,05 a 5 % em peso de monômeros funcionais selecionados do
10 grupo consistindo de grupos de ácido carboxílico, anidrido carboxílico, éster carboxílico, caboxamida, carboximida, amino, hidroxila, epóxido, uretano e oxazolina e misturas destes, C) de 1 a 50 % em peso de cargas fibrosas ou particuladas ou misturas destas, D) de 0,1 a 10 % em peso de D₁) pelo menos um policarbonato altamente ramificado ou hiperramificado tendo um total de
15 OH de 1 a 600 KOH/g de policarbonato (de acordo com DIN 5324, Parte 2) ou D₂) pelo menos um poliéster altamente ramificado ou hiperramificado do tipo A_xB_y onde x é pelo menos 1,1 e y é pelo menos 2,1 ou uma mistura destes, E) de 0 a 15 % em peso de um aditivo eletricamente condutivo, F) de 0 a 30 % em peso de outros aditivos, onde a soma das porcentagens em peso
20 dos componentes de A) a F) é 100 %.