



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 352 999**

(51) Int. Cl.:

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **07857359 .9**

(96) Fecha de presentación : **11.12.2007**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2121843**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **25.11.2009**

(54) Título: **Composiciones termoplásticas para moldear que tienen ductilidad mejorada.**

(30) Prioridad: **19.12.2006 EP 06126514**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.02.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.02.2011

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

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

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

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

COMPOSICIONES TERMOPLÁSTICAS PARA MOLDEAR QUE TIENEN DUCTILIDAD MEJORADA

DESCRIPCIÓN

- 5 La presente invención se refiere a composiciones termoplásticas para moldear que contienen
- A) 40 a 96 % en peso de una poliamida semiaromática,
- B) 2 a 30 % en peso de un copolímero de
- B1) 35 a 89,9 % en peso de etileno,
- B2) 10 a 60 % en peso de 1-octeno o 1-butenos o propileno o sus mezclas y
- 10 B3) 0,05 a 5 % en peso de monómeros funcionales, en cuyo caso los monómeros funcionales seleccionados del grupo de los ácidos carboxílicos, anhídridos de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, amidas de ácidos carboxílicos, imidas de ácidos carboxílicos, aminas, hidroxilos, epóxidos, uretanos u oxalinas o sus mezclas,
- C) 1 a 50 % en peso de materiales de carga en forma de fibra o de partículas o sus mezclas
- 15 D) 0,1 a 10 % en peso de
- D1) al menos un policarbonato altamente o hiper-ramificado con un número OH de 1 a 600 mg de KOH/g de policarbonato (según DIN 53240, parte 2) o
- D2) al menos un poliéster altamente o hiper-ramificado del tipo A_xB_y con x de al menos 1,1 e y de al menos 2,1 o sus mezclas,
- 20 E) 0 a 15 % en peso de un aditivo eléctricamente aditivo,
- F) 0 a 30 % en peso de otros aditivos,
- en cuyo caso la suma de los porcentuales en peso de los componentes A) a F) da como resultado 100 %.
- Además la presente invención se refiere al uso de tales composiciones para moldear con el fin de
- 25 elaborar cuerpos moldeados de cualquier tipo y los cuerpos moldeados obtenidos de esta manera, preferiblemente piezas de carrocería de vehículos de cualquier tipo.
- Las mezclas poliméricas de poliamidas y de éteres de polifenilenos encuentran aplicación como materia prima para piezas de carrocería debido a su alta resistencia al calor de moldeamiento.
- Tales productos se comercializan, por ejemplo, por la empresa GEP como Noryl®GTX. Lo
- 30 desventajoso para el uso como material de carrocería es el recorte relativamente alto en la rigidez en condiciones ambientales.
- En la DE-A 101 49 152 como materiales para piezas de carrocería se describen composiciones termoplásticas de moldeamiento a base de poliamidas, cauchos injertados del tipo ABS y materiales de carga en forma de partículas finas. Tales productos se mercadean, por ejemplo, por parte de la
- 35 empresa Lanxess bajo el nombre de producto Triax®. Mientras que la rigidez de estos productos es mayor que la de Noryl®GTX, la ductilidad de este material no es suficiente en la mayoría de los casos.
- De la WO 2004/056919 se conocen composiciones termoplásticas conductoras que contienen mezclas de diferentes aditivos para conductividad.
- 40 De la WO 2004/048452 se conocen composiciones termoplásticas conductoras a base de poliamidas, copolímeros injertados y antiestáticos. Estos productos también tienen una baja resistencia al impacto. De la WO 2006/42705 se conocen composiciones de moldeamiento PA que contienen polímeros altamente o hiper-ramificados en calidad de mejoradores de fluidez.

Por lo tanto, era objetivo de la presente invención suministrar composiciones PA termoplásticas para moldeamiento que presentan una fluidez mejorada así como mejor capacidad de desmoldarse y simultáneamente una mejor ductilidad a temperaturas bajas.

Este objetivo se cumple mediante las composiciones para moldear definidas al inicio. Las modalidades preferidas pueden inferirse de las reivindicaciones de abajo.

De manera sorprendente las composiciones para moldear de la invención también tienen, además de la fluidez mejorada, una ductilidad distintivamente mejorada a 30°C.

Como componente A) las composiciones para moldear de la invención contienen 40 a 96, preferiblemente 45 a 92 y particularmente 50 a 91 % en peso de al menos una poliamida semi-aromática.

Se prefieren aquellas copoliamidas semi-aromáticas como PA 6/6T y PA 66/6T, cuyo contenido de triamina es menor de 0,5, preferiblemente menor de 0,3 % en peso (véase EP-A 299 444).

La elaboración de las copoliamidas semiaromáticas preferidas con bajo contenido de triamina puede efectuarse según los métodos descritos en las EP-A 129 195 y 129 196.

Como componente A) las composiciones termoplásticas para moldear de la invención contienen al menos una copoliamida semi-aromática con la estructura descrita a continuación:

Las copoliamidas semiaromáticas A) contienen como componente a1) 40 a 90 % en peso de unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametilendiamina. Una fracción pequeña del ácido tereftálico, preferiblemente no mayor a 10 % en peso de todos los ácidos dicarboxílicos aromáticos empleados pueden reemplazarse por ácido isoftálico u otros ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferiblemente aquellos en los que los grupos carboxilo se encuentran en posición para.

Además de las unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametilendiamina, las copoliamidas semi-aromáticas contienen unidades que se derivan de ϵ -caprolactama (a2) y/o unidades que se derivan de ácido adípico y hexametilendiamina (a3).

La fracción de unidades que se derivan de ϵ -caprolactamas es, máximo, de 50 % en peso, preferiblemente 20 a 50 % en peso, particularmente 25 a 40 % en peso, mientras que la fracción de unidades que se derivan de ácido adípico y hexametilendiamina, es de hasta 60 % en peso, preferiblemente 30 a 60 % en peso y particularmente 35 a 55 % en peso.

Las copoliamidas pueden contener tanto unidades de ϵ -caprolactama como también unidades de ácido adípico y hexametilendiamina; en este caso debe prestarse atención a que la fracción de unidades que están libres de grupos aromáticos es de al menos 10 % en peso, preferiblemente de al menos 20 % en peso. La proporción de unidades que se derivan de ϵ -caprolactama y de ácido adípico y hexametilendiamina no está sujeta a ninguna restricción particular.

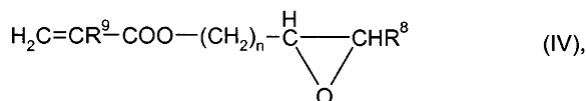
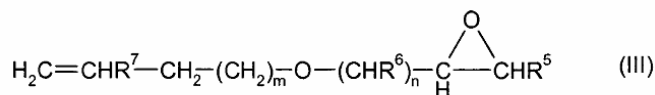
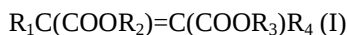
Como particularmente ventajosas para muchos propósitos de aplicación se han mostrado las poliamidas con 50 a 80, particularmente 60 a 75 % en peso de unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametilendiamina (unidades a1)) y 20 a 50, preferiblemente 25 a 40 % en peso de unidades que se derivan de ϵ -caprolactama (unidades a2)).

Además de las unidades a1) a a3) previamente descritas las copoliamidas parcialmente aromáticas de la invención pueden contener cantidades aún inferiores, preferiblemente no mayores a 15 % en peso, particularmente no mayores a 10 % en peso de otras unidades estructurales de poliamida (a4). Tal como se conocen de otras poliamidas. Estas unidades estructurales pueden derivarse de ácidos diacarboxílicos con 4 a 16 átomos de carbono y diaminas alifáticas o cicloalifáticas con 4 a 16 átomos de carbono así como de ácidos aminocarboxílicos o de lactamas correspondientes con 7 a 12 átomos de carbono. Como monómeros adecuados de estos tipos pueden nombrarse aquí solo ácido subérico,

- ácido azelaico, ácido sebácico, ácido sebácico o ácido isoftálico como representantes de los ácidos dicarboxílicos, 1,4-butandiamina, 1,5-pentandiamina, piperazina, 4,4'-diaminod ciclohexilmetano, 2,2-(4,4'-diaminod ciclohexil)propano o 3,3'-dimetil-4,4'-diaminod ciclohexilmetano como representantes de las diaminas y caprilolactama, enantolactama, ácido omega-aminoundecanoico y laurilolactama como representantes de lactamas o de ácidos aminocarboxílicos.
- El punto de fusión de las copoliamidas semiaromáticas A) se encuentra en el rango de 260 a por encima de 300°C, en cuyo caso este punto alto de fusión también está enlazado con una temperatura alta de transición vítrea regularmente mayor a 75, particularmente mayor a 85°C.
- Copoliamidas binarias a base de ácido tereftálico, hexametilendiamina y ϵ -caprolactama tienen, en contenidos de aproximadamente 70 % en peso de unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametilendiamina, puntos de fusión en el rango de 300°C y una temperatura de transición vítrea de más de 110°C.
- Copoliamidas binarias a base de ácido tereftálico, ácido adípico y hexametilendiamina (HMD) alcanzan ya a contenidos bajos de aproximadamente 55 % en peso de unidades de ácido tereftálico y de hexametilendiamina puntos de fusión de 300°C y más, en cuyo caso la temperatura de transición vítrea no se encuentra tan alto como en el caso de poliamidas binarias que en lugar de ácido adípico o ácido adípico/HMD contienen ϵ -caprolactama.
- La elaboración de las copoliamidas semiaromáticas A) puede efectuarse, por ejemplo, según los métodos descritos en las EP-A 129 195 y EP-A 129 196, así como EP-A 299 444.
- El número de viscosidad, medido como solución al 0,5 % (0,5 g/100 ml) en H₂SO₄ de 96 % en peso a 23°C, alcanza en general de 100 a 300, preferiblemente 110 a 250 ml/g según ISO 307.
- También pueden emplearse mezclas de las poliamidas de arriba.
- Como componente B), las composiciones para moldear de la invención contienen 2 a 30, preferiblemente 3 a 25 y particularmente 4 a 20 % en peso de un copolímero de B1) 35 a 89,9 % en peso de etileno, B2) 10 a 60 % en peso de 1-octen o 1-buten o propileno o sus mezclas y B3) 0,05 a 5 % en peso de monómeros funcionales, en cuyo caso los monómeros funcionales se seleccionan del grupo de los ácidos carboxílicos, anhídridos de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, amidas de los ácidos carboxílicos, imidas de los ácidos carboxílicos, grupos amino, hidroxilo, epóxido, uretano u oxazolina o sus mezclas.
- La fracción de los grupos funcionales B3) es de 0,1 a 5, preferiblemente 0,2 a 4 y particularmente 0,3 a 3,5 % en peso, respecto del 100 % en peso de B).
- Componentes B3) particularmente preferidos se estructuran a partir de ácidos mono- o di-carboxílicos etilénicamente insaturados o de un derivado funcional de un ácido así.
- Fundamentalmente son adecuados todos los ésteres de alquilo de C₁-C₁₈ primarios, secundarios y terciarios del ácido acrílico o ácido metacrílico, aunque se prefieren ésteres con 1 - 12 átomos de C, particularmente con 2 - 10 átomos de C.
- Ejemplos de éstos dopn metil-, etil-, propil-, n-, i-butil- y t-butil-, 2-etilhexil-, octil- y decilacrilatos o los ésteres correspondientes del ácido metacrílico. De éstos particularmente se prefieren n-butilacrilato y 2-etilhexilacrilato.
- En lugar de los ésteres o adicionalmente a éstos en los polímeros de olefina también pueden estar contenidos monómeros funcionales ácidos y/o funcionales ácidos latentes de ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados o monómeros que tienen grupos epóxido.

Como otros ejemplos de monómeros B3) pueden nombrarse ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres terciarios de alquilo de estos ácidos, particularmente terc.-butilacrilato y ácidos dicarboxílicos como ácido maleico y ácido fumárico o derivados de estos ácidos así como sus monoésteres.

- Como monómeros con función ácida latente deben entenderse aquellos compuestos que forman grupos de ácidos libres en condiciones de polimerización o durante la incorporación de los polímeros de olefina a las composiciones para moldear. Como ejemplos de estos pueden mencionarse anhídridos de ácidos dicarboxílicos con hasta 20 átomos de C, particularmente anhídrido de ácido maleico y ésteres terciarios de alquilo C₁-C₁₂ de los ácidos previamente nombrados, particularmente terc.-butilacrilato y terc.-butilmetacrilato.
- Los monómeros de funcionalidad ácida o de funcionalidad ácida latente y los monómeros que contienen grupos epoxídicos se incorporan a la estructura preferiblemente mediante adición de compuestos de las fórmulas generales I - IV a la mezcla de monómeros en los polímeros de olefinas.



donde los residuos R¹ - R⁹ representan hidrógeno o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C y m es un número entero de 0 a 20 y n es un número entero de 0 a 10.

- Para R¹ - R⁷ se prefiere hidrógeno, para m se prefiere el valor 0 ó 1 y para n se prefiere el valor 1. Los compuestos correspondientes son ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, o bien éteres de alquénilglicidilo o éteres de vinilglicidilo.

- Compuestos preferidos de las fórmulas I, II, III y IV son ácido maleico y anhídrido de ácido maleico como componente B3) y ésteres del ácido acrílico / metacrílico, que contienen grupos epoxi, en cuyo caso se prefieren particularmente acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo (como componente B3).

- Particularmente se prefieren polímeros de olefinas de
- 50 a 89.8 % en peso de etileno, preferiblemente 55 a 85,7,
 - 10 a 50 % en peso 1-buteno, preferiblemente 14 a 44,
 - 0.2 a 2 % en peso de ácido acrílico o ácido maleico o anhídrido de ácido maleico, preferible de 0,3 a 1
 - % en peso,
 - o
 - 40 a 69.9 % en peso de etileno, preferiblemente 50 a 64,9, 30 a 60 % en peso de 1-octeno, preferiblemente 35 a 49,
 - 0.05 a 2 % en peso de ácido acrílico o ácido maleico o anhídrido de ácido maleico, preferible de 0,1 a
 - 1 % en peso.

La elaboración de los copolímeros de etileno previamente descritos puede efectuarse según métodos conocidos de por sí, preferiblemente mediante copolimerización estadística a presión alta y temperatura elevada.

El índice de fusión de los copolímeros de etileno se encuentra en general en el rango de 1 a 80 g/10 min (medido a 190°C y 2,16 kg de carga).

El peso molecular de estos copolímeros de etileno- α -olefina se encuentra entre 10.000 y 500.000 g/mol, preferible entre 15.000 y 400.000 g/mol (M_n , determinado mediante GPC en 1,2,4-triclorobenceno con calibración PS).

En una forma particular de realización se emplean copolímero de etileno- α -olefina producidos por medio de los llamados "single site catalysts". Pueden inferirse otros detalles de la US 5,272,236. En este caso, los copolímeros de etileno- α -olefina tienen una distribución de peso molecular estrecha para poliolefinas menor de 4, preferiblemente menor de 3,5.

Productos B comerciales, empleados preferiblemente, son Exxelor® VA 1801 o 1803, Kraton® G 1901 FX o Fusabond® N NM493 D de las empresas Exxon, Kraton y DuPont así como Tafmer®MH 7010 de la empresa Mitsui.

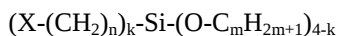
Obviamente también pueden emplearse mezclas de los tipos de caucho descritos previamente.

Como materiales de carga C) en forma de fibras o de partículas pueden nombrarse fibras de carbono, fibras de vidrio, esferas de vidrio, ácido silícico amorfo, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, tiza, cuarzo pulverizado, mica, sulfato de bario y feldespato, los cuales se emplean en cantidades de 1 a 50 % en peso, particularmente de 2 a 40, preferiblemente de 3 a 30 % en peso.

Como materiales de carga preferidos en forma de fibras pueden nombrarse fibras de carbono, fibras de aramida y fibras de titanato de potasio, en cuyo caso se prefieren particularmente fibras de vidrio en calidad de E-vidrio. Estos pueden emplearse como rovings o vidrio cortado en las formas usuales comercialmente.

Los materiales de carga en forma de fibras pueden pre-tratarse en su superficie con un compuesto de silano para una mejor compatibilidad con el termoplástico.

Compuestos de silano adecuados son aquellos de la fórmula general



en la cual los sustituyentes tienen el siguiente significado:

X es NH_2- ,



$HO-$,

n es un número entero de 2 a 10, preferible de 3 a 4

m es un número entero de 1 a 5, preferible de 1 a 2

k es un número entero de 1 a 3, preferido 1

Compuestos preferidos de silano son aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano así como los silanos correspondientes que contienen un grupo glicidilo como sustituyente X.

Los compuestos de silano se emplean para el revestimiento de la superficie en general en cantidades de 0,01 a 2, preferiblemente 0,025 a 1,0 y particularmente de 0,05 a 0,5 % en peso (respecto de C).

También son adecuados materiales de carga minerales aciculares.

En el contexto de la invención por materiales de carga minerales aciculares se entiende un material de carga mineral con un carácter acicular fuertemente acentuado. Como ejemplo puede nombrarse la wollastonita acicular. El material tiene preferiblemente una relación UD (longitud diámetro) de 8 : 1 a 35 : 1, preferida de 8 : 1 a 11 : 1. El material de carga mineral puede pre-tratarse opcionalmente con los compuestos de silano previamente mencionados; sin embargo, el pre-tratamiento no es imprescindible.

Como otros materiales de carga pueden nombrarse caolín, caolín calcinado, wollastonita, talco y tiza así como adicionalmente nanomateriales de carga aciculares o laminares preferible en cantidades entre 0,1 y 20 %. Para esto se emplean preferiblemente bohemia, bentonita, montmorillonita, vermiculita, hectorita y laponita. Para obtener una buena compatibilidad de los nano-materiales de carga laminares con los aglutinantes orgánicos, se modifican orgánicamente los nano-materiales en forma de plaquetas según el estado de la técnica. La adición de los nano-materiales de carga aciculares o en forma de plaquetas a las nano-composiciones de la invención conduce a un incremento de la resistencia mecánica.

Como componente C), las composiciones para moldear de la invención contienen preferiblemente talco que es un silicato de magnesio de la composición $Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$ o $3 MgO \cdot 4 SiO_2 \cdot H_2O$. Estos, así llamados, filosilicatos de tres capas tienen una estructura cristalina triclinica, monoclinica o rómbica con apariencia en forma de hojas. Pueden estar presentes Mn, Ti, Cr, Ni, Na y K como otros microelementos, en cuyo caso el grupo OH puede reemplazarse parcialmente por fluoruro.

Particularmente se prefiere emplear talco cuyos tamaños de partículas son de hasta $< 20 \mu m$ en un 99,5 %. La distribución de tamaños de partícula se determina usualmente mediante análisis de sedimentación según DIN 6616-1 y es preferiblemente de:

$< 20 \mu m$ 99,5 % en peso

$< 10 \mu m$ 99 % en peso

$< 5 \mu m$ 85 % en peso

$< 3 \mu m$ 60 % en peso

$< 2 \mu m$ 43 % en peso

Productos de este tipo se encuentran disponibles en el comercio como Micro-Talc I.T. extra (Omya).

Como componente D) las composiciones para moldear de la invención contienen 0,1 a 10, preferiblemente 0,1 a 5 y particularmente 0,1 a 2 % en peso D1) de al menos un policarbonato altamente o hiper-ramificado, con un número OH de 1 a 600, preferiblemente 10 a 550 y particularmente de 50 a 550 mg de KOH/g de policarbonato (de conformidad con DIN 53240, parte 2) o de al menos un poliéster hiper-ramificado como componente D2) o sus mezclas, tal como se explica previamente.

En el contexto de esta invención, por policarbonatos hiper-ramificados D1) se entienden macromoléculas no reticuladas con grupos hidroxilo y carbonato, los cuales son desiguales tanto estructuralmente como molecularmente. A partir de una molécula central pueden estar estructurados por una parte análogos a dendrímeros aunque con longitud de cadena desigual de las ramas. Por otra parte también pueden estar estructurados linealmente, con grupos laterales funcionales, o sin embargo tener partes de molécula lineales y ramificadas como combinación de ambos extremos. Para la definición de polímeros dendriméricos e hiper-ramificados véase también P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

En el contexto de la presente invención, se entiende por "hiper-ramificado" que el grado de ramificación (Degree of Branching, DB), es decir la suma del número promedio de conexiones

dendríticas y unidades terminales dividida por la suma del número promedio de conexiones totales (conexiones dendríticas, lineales y terminales) multiplicada por 100, es de 10 a 99,9 %, preferible 20 a 99 % y particularmente preferible 20 - 95 %.

- 5 En el contexto de la presente definición se entiende por "dendrímero" que el grado de ramificación sea de 99,9 - 100%. Para la definición del "Degree of Branching" véase H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30.

El componente D1) tiene preferiblemente un promedio numérico del peso molecular M_n de 100 a 15000, preferiblemente de 200 a 12000 y particularmente de 500 a 10000 g/mol (GPC, Standard PMMA).

- 10 La temperatura de transición vítrea T_g es particularmente de -80°C a $+140$, preferiblemente de -60 a 120°C (de conformidad con DSC, DIN 53765).

Particularmente la viscosidad (mPas) a 23°C (de conformidad con DIN 53019) es de 50 a 200.000, particularmente de 100 a 150000 y muy particularmente preferible de 200 a 100.000.

- 15 El componente D1) puede obtenerse preferiblemente mediante un método que comprende al menos los siguientes pasos:

a) reacción de al menos un carbonato orgánico (A) de la fórmula general $\text{RO}[(\text{CO})]_n\text{OR}$ con al menos un alcohol (B) alifático, alifático/aromático o aromático que tiene al menos 3 grupos OH eliminando alcoholes ROH para producir uno o más productos de condensación (K), en cuyo caso, R es respectivamente, de manera independiente uno de otro, un residuo de hidrocarburo alifático, alifático/aromático de cadena recta o ramificada, o aromático con 1 a 20 átomos de C, y en cuyo caso los residuos R también pueden estar enlazados uno con otro formando un anillo y n representa un número entero entre 1 y 5, o

- 20 ab) reacción de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con el alcohol (B) arriba mencionado eliminándose cloruro de hidrógeno

- 25 y

b) reacción intermolecular de los productos de condensación (K) para producir un policarbonato altamente funcional, altamente o hiper-ramificado, en cuyo caso la proporción de cantidad entre los grupos OH y los carbonatos en la mezcla de reacción se selecciona de modo que los productos de condensación (K) tengan en promedio o bien un grupo carbonato y más de un grupo OH, o bien un grupo OH y más de un grupo carbonato.

- 30 Como material de partida puede emplearse fosgeno, difosgeno o trifosgeno, en cuyo caso se prefieren carbonatos orgánicos.

Los residuos R de los carbonatos orgánicos (A), empleados como material de partida, de la fórmula general $\text{RO}(\text{CO})_n\text{OR}$ son respectivamente, de manera independiente unos de otros, un residuo de hidrocarburo alifático de cadena recta o ramificada, aromático/alifático o aromático con 1 a 20 átomos de C. Ambos residuos R también pueden enlazarse uno con el otro formando un anillo. Preferiblemente se trata de un residuo de hidrocarburo alifático y particularmente preferible de un residuo alquilo de cadena recta o ramificado con 1 a 5 átomos de C, o de un residuo de fenilo sustituido o no sustituido.

- 40 Particularmente se emplean carbonatos sencillos de la fórmula $\text{RO}(\text{CO})_n\text{OR}$; n es preferiblemente 1 a 3, particularmente 1.

Pueden producirse dialquil- o diarilcarbonatos, por ejemplo, de la reacción de alcoholes alifáticos, aralifáticos o aromáticos, preferiblemente monoalcoholes con fosgeno. También pueden producirse, además, por carbonilación oxidativa de los alcoholes o fenoles mediante CO en presencia de metales

nobles, oxígeno o NO_x. Para los métodos de producción de diaril- o dialquilcarbonatos véase también "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6th Edition, 2000 Electronic Release, editorial Wiley-VCH.

- Ejemplos de carbonatos adecuados comprenden carbonatos alifáticos, aromáticos/alifáticos o aromáticos tales como etilencarbonato, 1,2- o 1,3-propilencarbonato, difenilcarbonato, ditolilcarbonato, dixililcarbonato, dinaftilcarbonato, etilfenilcarbonato, dibenzilcarbonato, dimetilcarbonato, dietilcarbonato, dipropilcarbonato, dibutilcarbonato, diisobutilcarbonato, dipentilcarbonato, dihexilcarbonato, dicitclohexilcarbonato, diheptilcarbonato, dioctilcarbonato, didecilcarbonato o didodecilcarbonato.
- 5 Ejemplos de carbonatos, en los que n es mayor que 1, comprenden dialquildicarbonatos, como di(-t-butil)dicarbonato o dialquiltricarbonatos como di(-t-butil)tricarbonato.
- Preferiblemente se emplean carbonatos alifáticos, particularmente aquellos en los que los residuos comprenden 1 a 5 átomos de C, como por ejemplo dimetilcarbonato, dietilcarbonato, dipropilcarbonato, dibutilcarbonato o diisobutilcarbonato.
- 15 Los carbonatos orgánicos se hacen reaccionar con al menos un alcohol (B) alifático, el cual tiene al menos 3 grupos OH o mezclas de dos o más alcoholes diferentes.
- Ejemplos de compuestos con al menos tres grupos OH comprenden glicerina, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butantriol, tris(hidroximetil)amina, tris(hidroxietil)amina, tris(hidroxipropil)amina, pentaeritritol, diglicerina, triglicerina, poliglicerinas, bis(tri-metilolpropano),
- 20 tris(hidroximetil)isocianurato, tris(hidroxietil)isocianurato, floroglucinol, trihidroxitolueno, trihidroxidimetilbenceno, floroglucidos, hexahidroxibenceno, 1,3,5-bencenotrimetanol, 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)metano, 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)etano, o azúcares, como por ejemplo glucosa, polieteroles trifuncionales o de funcionalidad mayor a base de alcoholes trifuncionales o de mayor funcionalidad y óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o poliesteres. En tal caso
- 25 se prefieren particularmente glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butantriol, pentaeritritol, así como sus polieteroles a base de óxido de etileno u óxido de propileno.
- Estos alcoholes polifuncionales también pueden emplearse en mezcla con alcoholes difuncionales (B') con la condición de que la funcionalidad de OH promedio de todos los alcoholes empleados juntos sea mayor que 2. Ejemplos de compuestos adecuados con dos grupos OH comprenden etilenglicol,
- 30 dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2- y 1,3-propandiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butandiol, 1,2-, 1,3- y 1,5-pentandiol, hexandiol, ciclopentandiol, ciclohexandiol, ciclohexandimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano, bis(4-hidroxiciclohexil)etano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxifenilo, bis-(4-bis(hidroxifenil)sulfuro, bis(4-hidroxifenil)sulfona,
- 35 bis(hidroximetil)benceno, bis(hidroximetil)tolueno, bis(p-hidroxifenil)metano, bis(p-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(p-hidroxifenil)ciclohexano, dihidroxibenzofenona, poliéterpolioles difuncionales a base de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, politetrahidrofurano, policaprolactona o poliesteres a base de dioles y ácidos dicarboxílicos.
- 40 Los dioles sirven para el ajuste fino de las propiedades del policarbonato. Si se emplean alcoholes difuncionales, la proporción entre alcoholes difuncionales (B') y los alcoholes al menos trifuncionales (B) se establece por parte del experto en la materia según las propiedades deseadas del policarbonato. Por lo regular, la cantidad del o de los alcoholes (B') es de 0 a 39,9 % molar respecto de la cantidad

total de todos los alcoholes (B) y (B') juntos. Preferiblemente la cantidad es de 0 a 35 % molar, particularmente preferible de 0 a 25 % molar y muy particularmente preferible de 0 a 10 % molar.

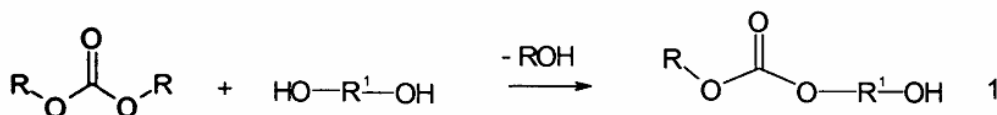
La reacción de fosgeno, difosgeno o trifosgeno, con el alcohol o la mezcla de alcohol, se efectúa regularmente eliminando cloruro de hidrógeno, la reacción de los carbonatos con el alcohol o la mezcla de alcoholes para producir policarbonatos altamente funcionales, altamente ramificados de la invención se efectúa eliminando el alcohol monofuncional o el fenol de la molécula de carbonato.

Los policarbonatos altamente funcionales, altamente ramificados formados de acuerdo con el método de la invención se terminan después de la reacción, es decir sin modificación adicional, con grupos hidroxilo y/o con grupos carbonato. Se disuelven bien en diferentes solventes, como por ejemplo en agua, alcoholes como metanol, etanol, butanol, mezclas de alcohol/agua, acetona, 2-butanona, éster acético, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, acetato de metoxietilo, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, etilencarbonato o propilenocarbonato.

En el contexto de esta invención por policarbonato altamente funcional debe entenderse un producto que tiene, además de los grupos carbonato que forman el esqueleto del polímero, al menos tres, preferible al menos seis, más preferible al menos diez grupos funcionales extremos o laterales. Los grupos funcionales son grupos carbonato y/o grupos OH. El número de los grupos funcionales extremos o laterales teóricamente no se restringe hacia arriba, aunque los productos con un número demasiado alto de grupos funcionales pueden presentar propiedades indeseadas como, por ejemplo, viscosidad alta o mala solubilidad. Los policarbonatos altamente funcionales de la presente invención presentan en su mayoría no más de 500 grupos funcionales extremos o laterales, preferible no más de 100 grupos funcionales extremos o laterales.

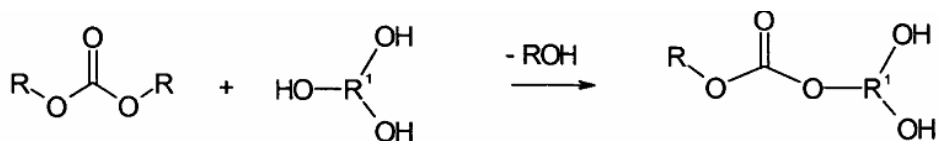
En la preparación de los policarbonatos altamente funcionales D1) es necesario que la proporción entre los compuestos que contienen grupos OH y el fosgeno o el carbonato se ajuste de tal manera que el producto de condensación más simple resultante (en lo sucesivo denominado producto de condensación (K)) en promedio contenga o bien un grupo carbonato o un grupo carbamoilo y más de un grupo OH, o bien un grupo OH y más de un grupo carbonato o grupo carbamoilo. La estructura más sencilla del producto de condensación (K) a partir de un carbonato (A) y un di- o polialcohol (B) da como resultado la agrupación XY_n o Y_nX , en cuyo caso X es un grupo carbonato, Y es un grupo hidroxilo y n representa regularmente un número entre 1 y 6, preferiblemente entre 1 y 4, particularmente preferible entre 1 y 3. El grupo reactivo que resulta en tal caso como grupo individual se llama en lo sucesivo de manera general "grupo focal".

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

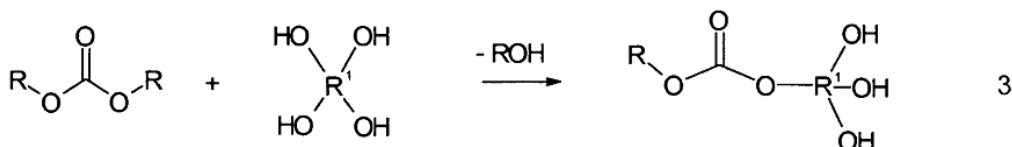


En la preparación del producto de condensación (K) de un carbonato y de un alcohol trihidrico a una proporción de reacción de 1 : 1 en promedio resulta una molécula del tipo XY_2 , ilustrada mediante la fórmula general 2. El grupo focal aquí es un grupo carbonato.

10



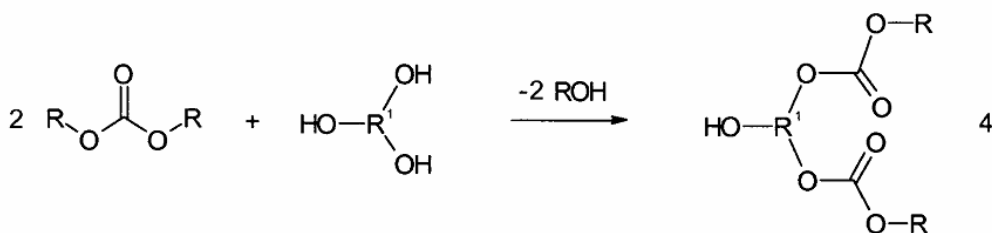
En la preparación del producto de condensación (K) a partir de un carbonato y de un alcohol tetrahídrico con una proporción de reacción 1 : 1 también resulta en promedio una molécula del tipo XY_3 , ilustrado mediante la fórmula general 3. Aquí el grupo focal en un grupo carbonato.



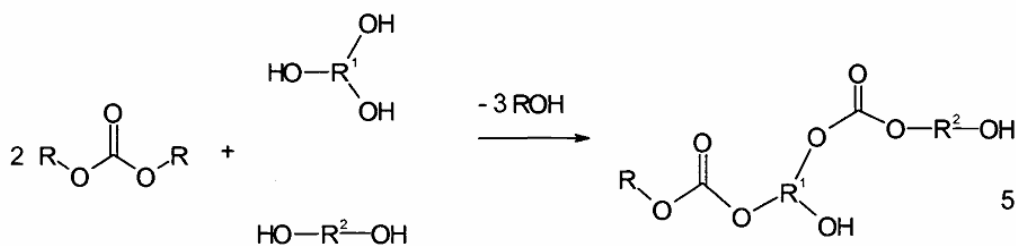
5

En las fórmulas 1 a 3, R tiene el significado definido al inicio y R^1 representa un residuo alifático o aromático.

Además, la elaboración del producto de condensación (K) puede efectuarse, por ejemplo, a partir de un carbonato y un alcohol trihídrico, ilustrado mediante la fórmula general 4, en cuyo caso la proporción de reacción es de 2:1 molar. Aquí resulta en promedio una molécula del tipo X_2Y , el grupo focal aquí es un grupo OH. En la fórmula 4, R y R^1 tienen el mismo significado que en las fórmulas 1 a 3.



Si a los componentes se agregan adicionalmente compuestos difuncionales, por ejemplo un dicarbonato o un diol, esto produce un alargamiento de las cadenas, como por ejemplo se ilustra en la fórmula general 5. De nuevo resulta en promedio una molécula del tipo XY_2 , el grupo focal es un grupo carbonato.



En la fórmula 5 R^2 significa un residuo orgánico, preferible alifático, R y R^1 se definen como se describe previamente.

También pueden emplearse varios productos de condensación (K) para la síntesis. En tal caso pueden emplearse, por un lado varios alcoholes, o bien varios carbonatos. Además, mediante la selección de las proporciones de los alcoholes y carbonatos o fosgenos empleados, pueden obtenerse mezclas de distintos productos de condensación de estructura diversa. Esto puede explicarse en el ejemplo de la reacción de un carbonato con un alcohol trihídrico, a manera de ejemplo. Si se usan los productos de

partida en la proporción 1:1, como se representa en (II), se obtiene una molécula XY_2 . Si se emplean los productos de partida en la proporción 2:1, como se representa en (IV), se obtiene una molécula X_2Y . A una proporción entre 1:1 y 2:1 se obtiene una mezcla de moléculas XY_2 y X_2Y .

Los productos de condensación (K) sencillos descritos a manera de ejemplo en las fórmulas 1 - 5 reaccionan según la invención preferiblemente intermolecularmente formando poliproduitos de condensación altamente funcionales, en lo sucesivo llamados poliproduitos de condensación (P). La reacción para llegar al producto de condensación (K) y al poliproduito de condensación (P) se efectúa usualmente a una temperatura de 0 a 250 °C, preferible a 60 a 160°C en sustancia o en solución. En tal caso, pueden usarse generalmente todos los solventes que son inertes frente a los respectivos materiales de partida. Preferiblemente se usan solventes orgánicos, como por ejemplo decano, dodecano, benceno, tolueno, clorobenceno, xileno, dimetilformamida, dimetilacetamida o solvente de nafta.

En una forma preferida de realización la reacción de condensación se realiza en sustancia. El alcohol ROH o el fenol monofuncional, que se libera durante la reacción puede retirarse del equilibrio de reacción por destilación para acelerar la reacción, opcionalmente a presión reducida.

Si está previsto remover por destilación, regularmente es aconsejable emplear aquellos carbonatos que en la reacción liberan alcoholes ROH con un punto de ebullición 140°C.

Para acelerar la reacción también pueden adicionarse catalizadores o mezclas de catalizadores. Catalizadores adecuados son compuestos que catalizan las reacciones de esterificación o de transesterificación, por ejemplo hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrocarbonatos de metal alcalino, preferiblemente de sodio, potasio o cesio, aminas terciarias, guanidina, compuestos de amonio, compuestos de fosfonio, compuestos orgánicos de aluminio, estaño, cinc, titanio, circonio o bismuto; además, los así llamados catalizadores de doble cianuro metálico (DMC) como, por ejemplo, se describe en la DE 10138216 o en la DE 10147712.

Preferiblemente se emplean hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidrocarbonato de potasio, diazabiciclooctano (DABCO), diazabiciclononas (DBN), diazabiciclundeceno (DBU), imidazoles, como imidazol, 1-metilimidazol o 1,2-dimetilimidazol, tetrabutolato de titanio, tetraisopropilato de titanio, óxido de estaño dibutilo, dilaurato estaño dibutilo, dioctoato de estaño, acetilacetato de circonio o mezclas de éstos.

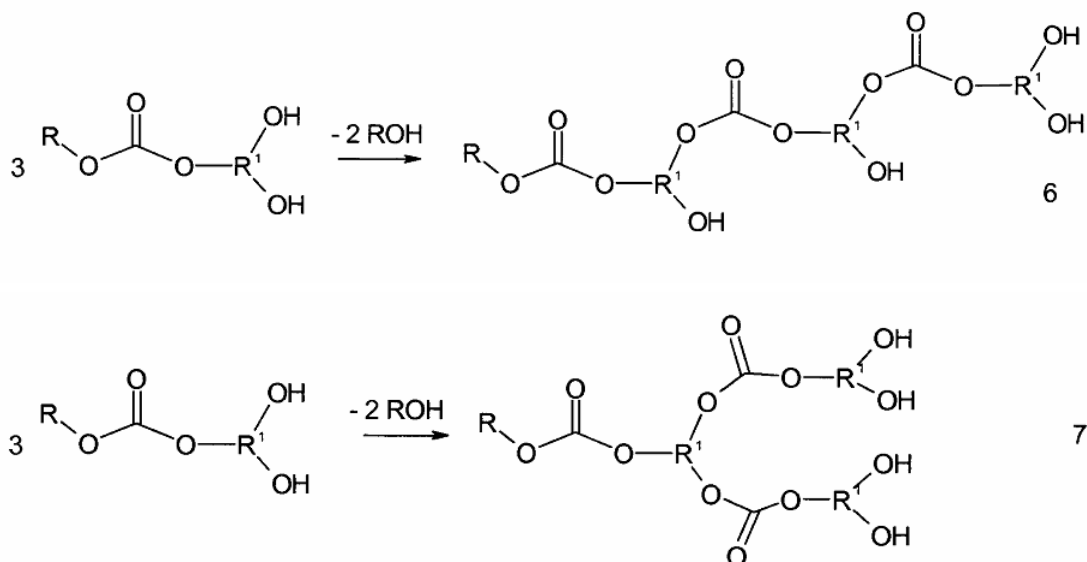
La adición del catalizador se efectúa en general en una cantidad de 50 a 10000, preferible de 100 a 5000 ppm en peso respecto de la cantidad del alcohol o de la mezcla de alcohol empleados.

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

Los productos de condensación (K) o los poliproduitos de condensación (P), que se han producido a temperatura elevada son estables a temperatura ambiente usualmente durante un largo período de tiempo.

Debido a la naturaleza de los productos de condensación (K) es posible que de la reacción de condensación puedan resultar poliproduitos de condensación (P) con estructuras diferentes que tengan ramificaciones pero no reticulaciones. Además, los poliproduitos de condensación (P) tienen en el caso ideal o bien un grupo carbonato como grupo focal y más de dos grupos OH o, pero, un grupo OH como grupo focal y más de dos grupos carbonato. El número de los grupos reactivos resulta en tal caso de la naturaleza del producto de condensación (K) empleado y del grado de policondensación.

Por ejemplo, un producto de condensación (K) según la fórmula general 2 puede reaccionar por condensación intramolecular triple para dar dos diferentes poliproduitos de condensación (P), representados en las fórmulas generales 6 y 7.



5

En la fórmula 6 y 7 R y R¹ son como se definieron previamente.

Para terminar la reacción de policondensación intermolecular existen diferentes posibilidades. Por ejemplo, la temperatura puede disminuirse a un intervalo en el que la reacción llega a un estado de reposo y el producto (K) o el poliproduito de condensación (P) es estable al almacenamiento.

- 10 Además, el catalizador puede desactivarse básicamente mediante la adición de ácidos de Lewis o de ácidos de protones, por ejemplo.

En otra forma de realización, tan pronto la reacción intermolecular del producto de condensación (K) ha producido un poliproduito de condensación (P) con el grado deseado de policondensación, puede adicionarse un producto que tiene grupos reactivos hacia el grupo focal de (P) para terminar la reacción. Así, en el caso de un grupo carbonato como grupo focal, por ejemplo, puede adicionarse una mono-, di- o poliamina. En el caso de un grupo hidroxilo como grupo focal, al producto (P) puede adicionarse, por ejemplo, un mono-, di- o poliisocianato, un compuesto que contiene grupos epóxido o un derivado ácido reactivo con grupos OH.

15

La elaboración de los policarbonatos altamente funcionales de la invención se efectúa la mayoría de veces en un rango de presión de 0,1 mbar a 20 bar, preferible de 1 mbar a 5 bar, en reactores o cascadas de reactores que operan en operación por lotes, de manera semi-continua o continua.

20

Mediante el ajuste previamente mencionado de las condiciones de reacción y opcionalmente por la selección del solvente adecuado los productos de la invención pueden post-procesarse después de la preparación sin purificación adicional.

25

En otra forma preferida de realización el producto se destila con arrastre de vapor, lo cual significa que se libera de compuestos volátiles de bajo peso molecular. Para este propósito, después de alcanzar el grado de conversión deseado el catalizador puede opcionalmente desactivarse y pueden retirarse por destilación los componentes volátiles de bajo peso molecular, por ejemplo monoalcoholes, fenoles, carbonatos, cloruro de hidrógeno u oligómeros o compuestos cíclicos fácilmente volátiles, opcionalmente introduciendo un gas, preferiblemente nitrógeno, dióxido de carbono o aire, opcionalmente a presión reducida.

30

En otra forma preferida de realización los policarbonatos de la invención pueden contener otros grupos funcionales además de los grupos funcionales que se obtienen ya por la reacción. La funcionalización puede efectuarse en este caso mientras se constituye el peso molecular o también posteriormente, es decir, después de finalizar la propia policondensación.

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

Efectos de este tipo pueden lograrse, por ejemplo, adicionando durante la policondensación compuestos que tienen, además de grupos hidroxilo, grupos carbonato o grupos carbamoilo, otros grupos funcionales o elementos funcionales como grupos mercapto, grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos de éter, derivados de ácidos carboxílicos, derivados de ácidos sulfónicos, derivados de ácidos fosfónicos, grupos silano, grupos siloxano, residuos de arilo o residuos de alquilo de cadena larga. Para la modificación por medio de grupos carbamato pueden usarse, por ejemplo, etanolamina, propanolamina, isopropanolamina, 2-(butilamino)etanol, 2-(ciclohexilamino)etanol, 2-amino-1-butanol, 2-(2'-aminoetoxi)etanol o productos superiores de alcoxilación del amoniaco, 4-hidroxi-piperidina, 1-hidroxietilpiperazina, dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanol-amina, tris(hidroximetil)aminometano, tris(hidroxietil)aminometano, etilen-diamina, propilenodiamin, hexametilendiamina o isofofondiamina.

- 20 Para la modificación con grupos mercapto puede emplearse, por ejemplo, mercaptoetanol. Grupos amino terciarios pueden generarse, por ejemplo, mediante incorporación de N-metildietanolamina, N-metildipropanolamina o N,N-dimetiletanolamina. Grupos de éter pueden generarse, por ejemplo, mediante co-condensación de polieteroles difuncionales o de funcionalidad mayor. Mediante reacción con alcandioles de cadena larga pueden incorporarse residuos de alquilo de cadena larga, y la reacción con alquil- o arildiisocianatos genera policarbonatos que tienen grupos alquilo, arilo y uretano o grupos urea.

Mediante adición de ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, por ejemplo éster dimetílico de ácido tereftálico (tereftalato de dimetilo) o ésteres de ácido tricarboxílico pueden producirse grupos éster.

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

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

- Además, también pueden convertirse policarbonatos altamente funcionales que comprenden grupos hidroxilo en policarbonatos-poliéterpolioles altamente funcionales mediante reacción con óxidos de alquilen, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno.

Una gran ventaja del método reside en su economía. Tanto la reacción para obtener un producto de condensación (K) o un poliprodueto de condensación (P) como también la reacción de (K) o (P) para obtener policarbonatos con otros grupos o elementos funcionales pueden efectuarse en un dispositivo de reacción lo cual es ventajoso técnica y económicamente.

Como componente D2), las composiciones para moldear de la invención contienen al menos un poliéster hiper-ramificado del tipo A_xB_y , en cuyo caso

x es al menos 1,1 preferiblemente al menos 1,3, particularmente al menos 2

y es al menos 2,1, preferiblemente al menos 2,5, particularmente al menos 3.

- 5 Obviamente como unidades A o B también pueden emplearse mezclas.

Por un poliéster del tipo A_xB_y se entiende un condensado que se constituye de una molécula x-funcional A y una molécula y-funcional B. A manera de ejemplo, puede mencionarse un poliéster de ácido adípico como molécula A ($x = 2$) y glicerina como molécula B ($y = 3$).

- 10 Por poliésteres hiper-ramificados D2) en el contexto de esta invención se entienden macromoléculas no reticuladas con grupos hidroxilo y carboxilo que son desiguales tanto estructural como molecularmente. Pueden estar constituidos, por un lado, a partir de una molécula central de manera análoga a los dendrímeros, aunque con longitud de cadena desigual de las ramas. Por otro lado, también pueden estar constituidos linealmente con grupos funcionales laterales o, pero, como combinación de ambos extremos tener partes de molécula lineales o ramificadas. Para la definición de
- 15 polímeros dendrímicos e hiper-ramificados véase también P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

- En el contexto de la presente invención se entiende por "hiper-ramificado" que el grado de ramificación (Degree of Branching, DB), es decir la suma de la cantidad promedio de las conexiones dendríticas y unidades terminales dividida por el número promedio del total de conexiones
- 20 (dendríticas, lineales y terminales) multiplicado por 100, es de 10 a 99,9 %, preferible 20 a 99 % y particularmente preferible 20 - 95 %.

En el contexto de la presente invención se entiende por "dendrímero" que el grado de ramificación es de 99,9 - 100%. Para la definición del "Degree of Branching" véase H. Frey et al., Acta Polim. 1997, 48, 30.

- 25 El componente D2) tienen preferiblemente un Mn de 300 a 30 000, particularmente de 400 a 25000 y muy particularmente de 500 a 20000 g/mol, determinado mediante GPC, Standard PMMA, eluyente dimetilacetamida.

- Preferiblemente, D2) tiene un número de OH de 0 a 600, preferiblemente 1 a 500, particularmente de 20 a 500 mg de KOH/g de poliéster según DIN 53240 así como preferiblemente un número COOH de
- 30 0 a 600, preferiblemente de 1 a 500 y particularmente de 2 a 500 mg de KOH/g de poliéster.

La Tg es preferiblemente de -50°C a 140°C y particularmente de -50 a 100°C (por medio de DSC, conforme a DIN 53765).

Particularmente, se prefieren tales componentes D2) en los que al menos un número de OH o de COOH es mayor que 0, preferiblemente mayor a 0,1 y particularmente mayor a 0,5.

- 35 Particularmente, el componente D2) puede obtenerse mediante el método descrito a continuación, específicamente haciendo reaccionar

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

o

- 40 (b) uno o varios ácidos tricarboxílicos o superiores o uno o varios derivados de los mismos con uno o varios dioles en presencia de un solvente y opcionalmente en presencia de un catalizador inorgánico, organometálico u orgánico de bajo peso molecular o de una enzima. La reacción en el solvente es el método de preparación preferido.

Poliésteres hiper-ramificados altamente funcionales D2) en el sentido de la presente invención son molecular y estructuralmente desiguales. Se diferencian por su desigualdad molecular de los dendrímeros y por lo tanto pueden producirse con un costo considerablemente más bajo.

Los ácidos dicarboxílicos que pueden reaccionar según la variante (a) incluyen, por ejemplo, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecan- α,ω -dicarboxílico, ácido dodecan- α,ω -dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexan-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexan-1,3-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexan-1,4-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentan-1,2-dicarboxílico y ácido cis y trans-ciclopentan-1,3-dicarboxílico, en cuyo caso los ácidos dicarboxílicos arriba mencionados pueden estar sustituidos con uno o varios residuos seleccionados de grupos alquilo de C₁-C₁₀, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo o n-decilo, grupos cicloalquilo de C₃-C₁₂, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; Se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo; grupos alquilenos como metileno o etilideno o grupos arilo de C₆-C₁₄ como, por ejemplo, fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferible fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, particularmente preferible fenilo.

Como representantes ejemplares de ácidos dicarboxílicos sustituidos pueden nombrarse: ácido 2-metilmalónico, ácido 2-etilmalónico, ácido 2-fenilmalónico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido 2-fenilsuccínico, ácido itacónico, ácido 3,3-dimetilglutárico.

Además, los ácidos dicarboxílicos que pueden reaccionar según la variante (a) incluyen ácidos etilénicamente insaturados como, por ejemplo, ácido maleico y ácido fumárico así como ácidos dicarboxílicos aromáticos, como por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico.

Además, pueden emplearse mezclas de dos o más de los representantes previamente nombrados.

Los ácidos dicarboxílicos pueden emplearse ya sea como tales o en forma de derivados.

Por derivados se entienden preferiblemente

- los anhídridos relevantes en forma monomérica o polimérica,
- ésteres mono- o dialquílicos, preferible ésteres mono- o dimetílicos o los correspondientes ésteres mono- o dietílicos, pero también los ésteres mono- y dialquílicos derivados de alcoholes superiores, como por ejemplo n-propanol, iso-propanol, n-butanol, isobutanol, terc.-butanol, n-pentanol, n-hexanol,
- además ésteres mono- y divinílicos

Así como

- ésteres mixtos, preferible éster metiletilo.

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

Particularmente preferible se emplea ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o sus ésteres mono- o dimetílicos. De manera muy particularmente preferida se emplea ácido adípico.

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

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

- 5 Ácidos tricarbónicos o policarbónicos que pueden reaccionar según la variante (b) son, por ejemplo, ácido 1,2,4-bencenotricarbónico, ácido 1,3,5-bencenotricarbónico, ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico así como ácido melítico.

Ácidos tricarbónicos o policarbónicos pueden emplearse en la reacción de la invención como tales o en forma de derivados.

- 10 Por derivados se entienden preferiblemente

- los anhídridos relevantes en forma monomérica o también polimérica,
- ésteres mono-, di- o trialquílicos, preferible ésteres mono-, di- o trimetílicos o los ésteres correspondientes mono-, di- o trietílicos, pero también los mono-, di- y triésteres derivados de alcoholes superiores como, por ejemplo n-propanol, iso-propanol, n-butanol, isobutanol, terc.-butanol, n-pentanol, n-hexanol, además ésteres mono-, di- o trivinílicos
- así como ésteres mezclados metil-etilo.

En el marco de la presente invención también es posible emplear una mezcla de un ácido tri- o policarbónico y de uno o más de sus derivados. Igualmente es posible en el marco de la presente invención emplear una mezcla de varios derivados diferentes de uno o más ácidos tri- o

- 20 policarbónicos para obtener el componente D2).

Como dioles para variante (b) de la presente invención se usan, por ejemplo, etilenoglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, butan-1,2-diol, butan-1,3-diol, butan-1,4-diol, butan-2,3-diol, pentan-1,2-diol, pentan-1,3-diol, pentan-1,4-diol, pentan-1,5-diol, pentan-2,3-diol, pentan-2,4-diol, hexan-1,2-diol, hexan-1,3-diol, hexan-1,4-diol, hexan-1,5-diol, hexan-1,6-diol, hexan-2,5-diol, heptan-1,2-diol, 1,7-heptandiol, 1,8-octandiol, 1,2-octandiol, 1,9-nonandiol, 1,10-decandiol, 1,2-decandiol, 1,12-dodecandiol, 1,2-dodecandiol, 1,5-hexadien-3,4-diol, ciclopentandioles, ciclohexandioles, inositol y derivados, (2)-metil-2,4-pentandiol, 2,4-dimetil-2,4-pentandiol, 2-etil-1,3-hexandiol, 2,5-dimetil-2,5-hexandiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ o polipropilenglicoles

- 30 $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ o mezclas de dos o más representantes de los compuestos de arriba, en cuyo caso n es un número entero y $n = 4$ a 25. En tal caso, en los dioles mencionados previamente, uno o dos grupos hidroxilos también pueden sustituirse por grupos SH. Se prefieren etilenoglicol, propan-1,2-diol así como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol.

La proporción molar entre la molécula A y las moléculas B en el poliéster A_xB_y en las variantes (a) y

- 35 (b) es de 4: 1 a 1:4, particularmente 2:1 a 1:2.

Los alcoholes al menos trifuncionales que pueden reaccionar según la variante (a) del método pueden tener grupos hidroxilo cada uno de igual actividad. Aquí se prefieren alcoholes al menos trifuncionales cuyos grupos OH son primero igualmente reactivos pero en los que la reacción con al menos un grupo ácido puede inducir una caída en la reactividad del resto de grupos OH condicionada por efectos estéricos o electrónicos. Esto es, por ejemplo, en el caso cuando se usa trimetilolpropano o

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

La reactividad diferente de los grupos funcionales puede provenir ya sea de causas químicas (por ejemplo grupos OH primarios/secundarios/terciarios) o de causas estéricas.

Por ejemplo, el triol puede ser un triol que tiene grupos hidroxilo primarios y secundarios, un ejemplo preferido es glicerina.

- 5 Al realizar la reacción de la invención según la variante (a) se trabaja preferiblemente en ausencia de dioles y alcoholes monofuncionales.

Al realizar la reacción de la invención según la variante (b) se trabaja preferiblemente en ausencia de ácidos mono- y dicarboxílicos.

- El método de la invención se realiza en presencia de un solvente. Por ejemplo, son adecuados los hidrocarburos como las parafinas o los aromáticos. Parafinas particularmente adecuadas son n-heptano y ciclohexano. Aromáticos particularmente adecuados son tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno como mezcla de isómeros, etilbenceno, clorobenceno y orto- y meta-diclorobenceno. Además, como solventes en ausencia de catalizadores ácidos son muy particularmente adecuados: éteres como, por ejemplo, dioxano o tetrahidrofurano y cetonas como, por ejemplo, metiletilcetona y metilisobutylcetona.
- 10
- 15

La cantidad de solvente adicionado según la invención es de al menos 0,1 % en peso, respecto de la masa de los materiales de partida empleados para reaccionar, preferiblemente al menos 1 % en peso y particularmente preferible de al menos 10 % en peso. También pueden emplearse excesos de solventes respecto de la masa de materiales de partida empleados para reaccionar, por ejemplo 1,01 a 10 veces.

- 20 Cantidades de solvente de más de 100 veces respecto de la masa de los materiales de partida empleados para reaccionar no son ventajosas porque a concentraciones distintivamente más bajas de los reactivos decae distintivamente la velocidad de reacción, lo cual conduce a largas duraciones de reacción que no son económicas.

- Para realizar el proceso preferido de acuerdo con la invención puede trabajarse en presencia de un agente deshidratante como aditivo que se adiciona al inicio de la reacción. Son adecuados los tamices moleculares, particularmente tamiz molecular 4Å, MgSO_4 y Na_2SO_4 . También puede adicionarse durante la reacción más agente deshidratante o reemplazar el deshidratante por deshidratante fresco (recién preparado). También puede destilarse el agua o el alcohol que se forma durante la reacción y emplear, por ejemplo, una trampa de agua.
- 25

- 30 También puede realizarse el proceso en ausencia de catalizadores ácidos. Preferiblemente se trabaja en presencia de un catalizador inorgánico, organometálico u orgánico ácido, o mezclas de varios catalizadores inorgánicos, organometálicos u orgánicos ácidos.

- Como catalizadores inorgánicos ácidos en el sentido de la presente invención pueden nombrarse, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosfórico, sulfahidrato de aluminio, alumbre, gel de sílice ácido ($\text{pH} = 6$, particularmente $= 5$) y óxido de aluminio ácido. Además, pueden emplearse, por ejemplo, compuestos de aluminio de la fórmula general $\text{Al}(\text{OR})_3$ y titanatos de la fórmula general $\text{Ti}(\text{OR})_4$ como catalizadores inorgánicos ácidos, en cuyo caso cada uno de los residuos R pueden ser iguales o diferentes y pueden seleccionarse independientemente uno de otro de
- 35

- 40 residuos de alquilo de C_1 - C_{10} , por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo o n-decilo, residuos de cicloalquilo de C_3 - C_{12} , por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo,

cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

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

- 5 Catalizadores organometálicos ácidos preferidos se seleccionan, por ejemplo, de óxidos de estaño dialquílicos R^2SnO , en cuyo caso R es como se define arriba. Un representante particularmente preferido para los catalizadores organometálicos ácidos es óxido de estaño di-n-butílico, que puede obtenerse comercialmente como el así llamado oxo-estaño, o dilaurato de estaño di-n-butílico.
Catalizadores orgánicos ácidos preferidos son compuestos orgánicos ácidos, por ejemplo con grupos
- 10 fosfato, grupos de ácido sulfónico, grupos sulfato o grupos de ácido fosfónico. Particularmente se prefieren ácidos sulfónicos como, por ejemplo, ácido para-toluenosulfónico. También pueden emplearse intercambiadores iónicos ácidos en calidad de catalizadores orgánicos ácidos, por ejemplo resinas de poliestireno que contienen grupos de ácido sulfónico que se reticulan con aproximadamente 2 % molar de divinilbenceno.
- 15 También pueden emplearse combinaciones de dos o más de los catalizadores previamente nombrados. También es posible emplear en forma inmovilizada aquellos catalizadores orgánicos u organometálicos o también inorgánicos que se presentan en forma de moléculas discretas.
Si se desea emplear catalizadores inorgánicos, organometálicos u orgánicos, entonces de acuerdo con la invención se emplean 0,1 a 10 % en peso, preferible 0,2 a 2 % en peso de catalizador.
- 20 El proceso de la invención se realiza en una atmósfera inerte, es decir por ejemplo en dióxido de carbono, nitrógeno o gas noble, entre los cuales puede mencionarse argón.
El proceso de acuerdo con la invención se realiza a temperaturas de 60 a 200°C. Preferiblemente se trabaja a temperaturas de 130 a 180, particularmente a 150°C o por debajo. Particularmente se prefieren temperaturas máximas de hasta 145°C, muy particularmente se prefiere hasta 135°C.
- 25 Las condiciones de presión del proceso de acuerdo con la invención no son críticas de por sí. Puede trabajarse a una presión distintivamente reducida, por ejemplo a 10 a 500 mbar. El proceso de acuerdo con la invención también puede realizarse a presiones por encima de 500 mbar. Por razones de sencillez se prefiere la reacción a presión atmosférica; pero también es posible una realización a presión ligeramente elevada, por ejemplo a 1200 mbar. También puede trabajarse a presión
- 30 distintivamente elevada, por ejemplo a presiones de hasta 10 bar. Se prefiere la reacción a presión atmosférica.
La duración de reacción del proceso de acuerdo con la invención es usualmente de 10 minutos a 25 horas, preferible de 30 minutos a 10 horas y particularmente preferible una a 8 horas.
Después de finalizada la reacción pueden aislarse fácilmente los poliésteres altamente funcionales
- 35 hiper-ramificados, por ejemplo mediante filtración del catalizador y concentración de la mezcla, en cuyo caso esta concentración se realiza usualmente a presión reducida. Otros métodos bien adecuados de procesamiento son precipitar después de adicionar agua y lavado y secado a continuación.
Además, los componentes D2) se producen en presencia de enzimas o productos de descomposición de las enzimas (de conformidad con DE-A 101 63163). En el sentido de la presente invención los
- 40 ácidos dicarboxílicos reaccionados de acuerdo con la invención no pertenecen a los catalizadores orgánicos ácidos.
Se prefiere el uso de lipasas o esterases. Lipasas y esterases bien adecuadas son *Candida cylindracea*, *Candida lipolitica*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geotrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor mihei*, *pig pancreas*,

- pseudomonas spp., pseudomonas fluorescens, Pseudomonas cepacia, Rhizopus arrhizus, Rhizopus delemar, Rhizopus niveus, Rhizopus oryzae, Aspergillus niger, Penicillium roquefortii, Penicillium camembertii o Esterase de Bacillus spp. y Bacillus thermoglucosidasius. Particularmente se prefiere Candida antarctica Lipasa B. Las enzimas listadas pueden obtenerse comercialmente en Novozymes
- 5 Biotech Inc., Dinamarca, por ejemplo.
- Preferiblemente se emplea la enzima en forma inmovilizada, por ejemplo sobre gel de sílice o Lewatit®. Los procesos para la inmovilización de enzimas son conocidos de por sí, por ejemplo de Kurt Faber, "Biotransformations in organic chemistry", 3. Edición 1997, editorial Springer Verlag, capítulo 3.2 "Immobilization", página 345-356. Las enzimas inmovilizadas pueden obtenerse
- 10 comercialmente en Novozymes Biotech Inc., Dinamarca, por ejemplo.
- La cantidad de enzima inmovilizada empleada es de 0,1 a 20 % en peso, particularmente de 10 a 15 % en peso, respecto de la masa de los materiales de partida empleados para reaccionar.
- El proceso de acuerdo con la invención se realiza a temperaturas por encima de 60°C. Preferiblemente se trabaja a temperaturas de 100°C o por debajo. Se prefieren temperaturas de hasta 80°C, muy
- 15 particularmente se prefieren temperaturas de 62 a 75°C y aún más preferible de 65 a 75°C.
- El proceso de acuerdo con la invención se realiza en presencia de un solvente. Por ejemplo, son adecuados hidrocarburos como las parafinas o aromáticos. Parafinas particularmente adecuadas son n-heptano y ciclohexano. Aromáticos particularmente adecuados son tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno como mezcla de isómeros, etilbenceno, clorobenceno y orto- y meta-
- 20 diclorobenceno. Además son muy particularmente adecuados: éteres como por ejemplo dioxano o tetrahydrofurano y cetonas como por ejemplo metiletilcetona y metilisobutylcetona.
- La cantidad de solvente adicionado es de al menos 5 partes en peso, respecto de la masa de los materiales de partida empleados para la reacción, preferible de al menos 50 partes en peso y particularmente preferible de al menos 100 partes en peso. Cantidades de más de 10 000 partes en
- 25 peso de solvente no son deseadas porque a concentraciones distintivamente más bajas la velocidad de reacción decae distintivamente, lo cual conduce a duraciones de reacción largas que no son económicas.
- El proceso de acuerdo con la invención se realiza a presiones por encima de 500 mbar. Se prefiere la reacción a presión atmosférica o presión ligeramente elevada, por ejemplo a 1200 mbar. También
- 30 puede trabajarse a presión distintivamente elevada, por ejemplo a presiones de hasta 10 bar. Se prefiere la reacción a presión atmosférica.
- La duración de reacción del proceso de acuerdo con la invención usualmente es de 4 horas a 6 días, preferible 5 horas a 5 días y particularmente preferible de 8 horas a 4 días.
- Después de finalizada la reacción los poliésteres altamente funcionales, hiper-ramificados pueden
- 35 aislarse, por ejemplo filtrando la enzima y concentrando la mezcla, en cuyo caso la concentración de la mezcla se realiza usualmente a presión reducida. Otros métodos adecuados de procesamiento son precipitar después de adicionar agua y lavar y secar a continuación.
- Los poliésteres altamente funcionales, hiper-ramificados que pueden obtenerse según el método de la invención se distinguen por fracciones particularmente bajas de material destañado y resinificado.
- 40 Sobre la definición de polímeros hiper-ramificados véase también: P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y A. Syer et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No.1, 1-8. Por "altamente funcional hiper-ramificado" en el contexto de la presente invención se entiende, no obstante, que el grado de ramificación (Degree of branching), es decir la cantidad promedio de conexiones dendríticas más la

- cantidad promedio de grupos extremos por molécula es de 10 - 99,9 %, preferible de 20 - 99 %, particularmente preferible de 30 - 90 % (véase para esto H. Frey et al. Acta Polim. 1997, 48, 30).
- Los polímeros de acuerdo con la invención tienen un peso molecular M_w de 500 a 50 000 g/mol, preferible 1000 a 20 000, particularmente preferible de 1000 a 19 000. La polidispersidad es de 1,2 a 50, preferible de 1,4 a 40, particularmente preferible de 1,5 a 30 y muy particularmente preferible de 1,5 a 10. Usualmente son bien solubles, es decir pueden prepararse soluciones claras usando hasta 50 % en peso, en algunos casos incluso hasta 80 % en peso, de los poliésteres de la invención en tetrahidrofurano (THF), n-butilacetato, etanol y otros numerosos solventes sin que sean detectables partículas de gel a simple vista.
- Los poliésteres altamente funcionales hiper-ramificados de la invención son terminados en carboxilo, terminados en grupos carboxilo y grupos hidroxilo y preferiblemente en grupos hidroxilo. Las proporciones entre los componentes D1) y D2) son preferiblemente de 1 : 20 a 20 : 1, particularmente de 1 : 15 a 15 : 1 y muy particularmente de 1 : 5 a 5 : 1, cuando se usan éstos en la mezcla.
- En el caso de los policarbonatos D1) / poliésteres D2) hiper-ramificados empleados se trata de partículas con un tamaño de 20 - 500 nm. Estas nanopartículas se encuentran presentes en la mezcla polimérica de manera finamente divididas, el tamaño de las partículas en la composición es de 20 a 500 nm, preferiblemente 50 - 300 nm.
- De acuerdo con la invención, como componente E) puede usarse al menos un aditivo conductor eléctrico. Preferiblemente solo se usa un aditivo conductor eléctrico, aunque opcionalmente también pueden usarse dos o más aditivos conductores eléctricos. Como aditivos eléctricamente conductores son adecuados, por ejemplo, nanotubos de carbono, grafito o negro de humo conductor. Como componente E) en las composiciones para moldear de acuerdo con la invención se emplean preferiblemente nanotubos de carbono.
- En el marco de la presente invención, por nanotubos de carbono se entienden macromoléculas que contienen carbono en las que el carbono presenta (principalmente) estructura de grafito y las capas individuales de grafito se encuentran dispuestas en forma de manguera. En la literatura ya se conocen nanotubos así como su síntesis (por ejemplo J. Hu et al., Acc. Chem. Res. 32 (1999), 435 - 445). En el marco de la presente invención puede usarse cualquier tipo de nanotubos.
- Preferiblemente, el diámetro de las capas de grafito individuales en forma de manguera (mangueras de grafito) es de 4 a 12 nm, particularmente 5 a 10 nm. Los nanotubos puede dividirse teóricamente en los así llamados single walled nanotubes (SWNTs; nanotubos "de una pared") y multiwalled nanotubes (MWNTs; nanotubos "de varias paredes"). En los MWNTs tienen de esta manera varias mangueras de grafito apiladas unas sobre otras.
- Además, la forma externa de los tubos puede variar y esta puede tener diámetro uniforme interna y externamente, pero también es posible producir tubos en forma de nudo y producir estructuras vermiculares.
- La proporción de aspecto (longitud de la manguera de grafito respectiva a su diámetro) es de al menos > 10, preferiblemente > 5. Los nanotubos tienen una longitud de al menos 10 nm. En el marco de la presente invención como componente E) se prefieren MWNTs. Particularmente, los MWNTs tienen una proporción de aspecto de cerca de 1000: 1 así como una longitud promedio de aproximadamente 10 000 nm.

La superficie específica según BET es de regularmente de 50 a 2000 m²/g, preferiblemente de 200 a 1200 m²/g. Las desigualdades que surgen durante la producción catalítica (por ejemplo, óxidos metálicos) de acuerdo con HRTEM son regularmente de 0,1 a 12 %, preferiblemente de 0,2 a 10 %.

Nanotubos adecuados pueden adquirirse bajo la denominación "multiwall" de la empresa Hyperion

- 5 Catalysis Int., Cambridge MA (USA) (véase también EP 205 556, EP 969 128, EP 270 666, US 6,844,061).

Como negro de humo conductor pueden emplearse cualquier forma corriente de negro de humo; es adecuado, por ejemplo, el producto comercial Ketjenblack 300 de la empresa.

- 10 Para la modificación de la conductividad también puede emplearse negro de humo conductor. El negro de humo conduce electrones por virtud de las capas de tipo grafito que se encuentran incrustadas en el carbono amorfo (F. Camona, Ann. Chim. Fr. 13, 395 (1988)). La conducción de corriente se efectúa dentro de los agregados de partículas de negro de humo y entre los agregados cuando las distancias entre los agregados son suficientemente pequeñas. Para lograr conductividad a dosificación lo más baja posible preferiblemente se usan negros de humo con estructura anisotrópica
- 15 (G. Wehner, Advances in Plastics Technology, APT 2005, Paper 11, Katowice 2005). En tales negros de humo se almacenan las partículas primarias para dar estructuras anisotrópicas de modo que para lograr la conductividad se logran distancias necesarias de las partículas de negro de humo en las composiciones incluso a una carga comparativamente baja (C. Van Bellingen, N. Probst, E. Grivei, Advances in Plastics Technology, APT 2005, Paper 13, Katowice 2005).

- 20 Tipos adecuados de negro de humo tienen, por ejemplo, una absorción de aceite (medida según ASTM D 2414-01) de al menos 60 ml/100g, preferible más de 90 ml/100 g. La superficie BET de productos adecuados es de más de 50, preferible de más de 60 m²/g (medida según ASTM D 3037-89). Sobre la superficie de negro de humo pueden encontrarse distintos grupos funcionales. La elaboración del negro de humo conductor puede efectuarse según diferentes métodos (G. Wehner, Advances in Plastics Technology, APT 2005, Paper 11, Katowice 2005).
- 25 Además, también puede usarse grafito como aditivo de conductividad. Por grafito se entiende una modificación de carbono como se describe, por ejemplo, en A. F. Hollemann, E. Wieberg, N. Wieberg, "Lehrbuch der anorganischen Chemie" (Manual de química inorgánica), 91.-100. edición, páginas 701-702. El grafito se compone de capas planas de carbono que se encuentran dispuestas unas

- 30 sobre otras. El grafito puede triturarse moliéndolo. El tamaño de partícula se encuentra en el rango de 0,01 µm a 1 mm, preferible en el rango 1 a 250 µm.

La fracción del componente E) en las composiciones para moldear de la invención es de 0 a 15 % en peso, preferiblemente 1 a 14 % en peso, particularmente preferible 1,5 a 13 % en peso, respecto del peso total de la composición para moldear.

- 35 Como componente F) las composiciones termoplásticas para moldear de la invención pueden contener en cantidades de hasta 30, preferiblemente hasta 25 % en peso de otros aditivos como estabilizadores, retardantes de oxidación, agentes contra la descomposición por calor y por luz ultravioleta, lubricantes y desmoldantes, colorantes tales como tintes y pigmentos, agentes de nucleación, plastificadores, etc.

- 40 Como componente F) las composiciones para moldear de acuerdo con la invención pueden contener de 0 a 5, preferiblemente de 0,05 a 3 y particularmente de 0,1 a 2 % en peso de al menos un éster o amida de ácidos carboxílicos alifáticos, saturados o insaturados, con 10 a 40, preferible 16 a 22 átomos de C con alcoholes, o aminas, alifáticos saturados con 2 a 40, preferiblemente 2 a 6 átomos de C.

Los ácidos carboxílicos pueden ser mono- o bi-valentes. Como ejemplos pueden mencionarse ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margárico, ácido dodecandioico, ácido behénico y particularmente preferible ácido esteárico, ácido cáprico y ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 a 40 átomos de C).

- 5 Los alcoholes alifáticos pueden ser mono- a tetrahídricos. Ejemplos de alcoholes son n-butanol, n-octanol, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, en cuyo caso se prefieren glicerina y pentaeritritol.

- Las aminas alifáticas pueden ser mono- a trivalentes. Ejemplos de éstas son estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, di(6-aminohexil)amina, en cuyo caso se prefieren particularmente etilendiamina y hexametenodiamina. Ésteres o amidas preferidos son de manera correspondiente diestearato de glicerina, triestearato de glicerina, diestearato de etilendiamina, monopalmitato de glicerina, trilaurato de glicerina, monobehenato de glicerina y tetraestearato de pentaeritritol.

- También pueden emplearse en combinación mezclas de diversos ésteres o amidas o ésteres con amidas, en cuyo caso la proporción de mezcla es cualquiera.

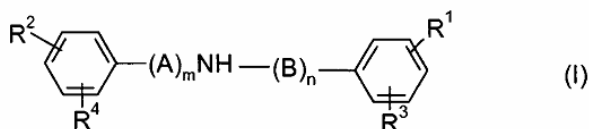
Como ejemplos de retardantes de oxidación y estabilizantes de calor pueden nombrarse fenoles impedidos estéricamente y/o fosfitos, hidroquinona, aminas secundarias aromáticas como difenilaminas, distintos representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta 1 % en peso, respecto del peso de las composiciones termoplásticas para moldear.

- 20 Como estabilizantes UV que pueden usarse en general en cantidades de hasta 2 % en peso, respecto de las composiciones para moldear pueden nombrarse distintos resorcinolos, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas.

- En calidad de colorantes pueden adicionarse pigmentos inorgánicos como dióxido de titanio, azul ultramarina, óxido de hierro y negro de humo, además pigmentos orgánicos como ftalocianicas, quinacridonas, perilenos así como tintes tales como nigrosina y antraquinonas.

Como agentes de nucleación pueden emplearse fenilfosfinato de sodio, óxido de aluminio, dióxido de silicio así como preferiblemente talco.

Estabilizantes preferidos son aminas aromáticas secundarias en cantidades de hasta 2, preferiblemente de 0,5 a 1,5 y particularmente de 0,7 a 1 % en peso, según la fórmula general I:



30

en cuyo caso

m, n = 0 o 1,

A y B = átomo de C terciario sustituido por alquilo de C₁-C₄ o fenilo,

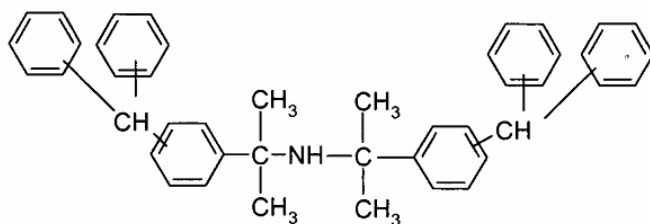
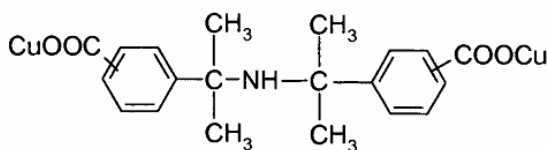
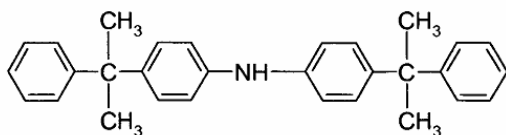
- R¹, R² = hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆ en posición orto o para, que puede sustituirse opcionalmente por 1 a 3 residuos de fenilo, halógeno, grupo carboxilo o una sal de metal de transición de este grupo carboxilo, y

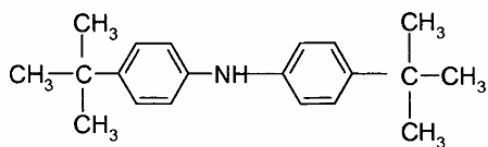
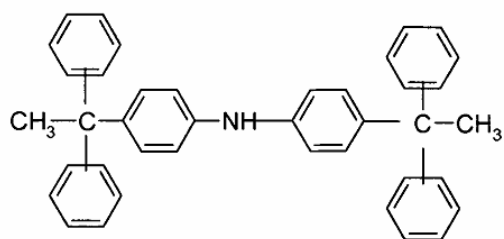
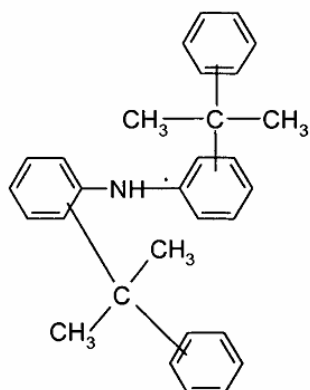
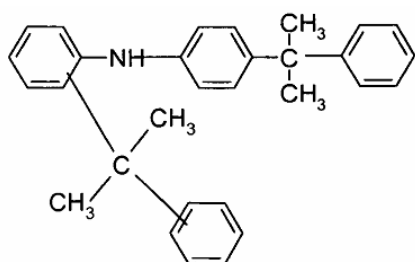
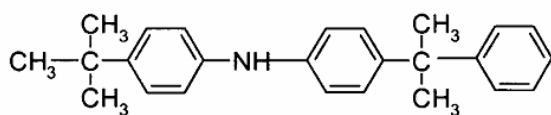
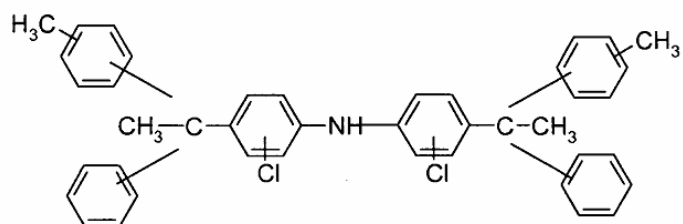
R³, R⁴ = hidrógeno o un residuo metilo en posición orto o para, cuando m más n es 1 o un grupo alquilo de C₃-C₉ terciario en posición orto o para, que puede estar sustituido opcionalmente por 1 a 3 residuos de fenilo cuando m más n es 0 ó 1.

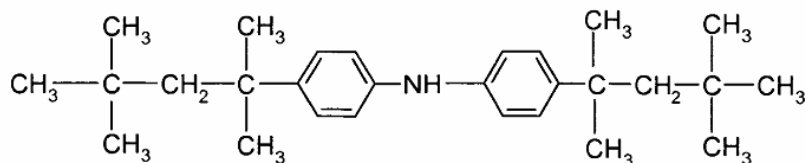
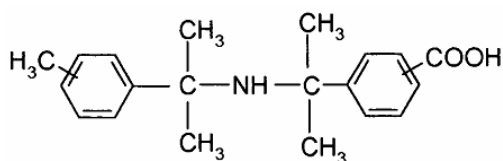
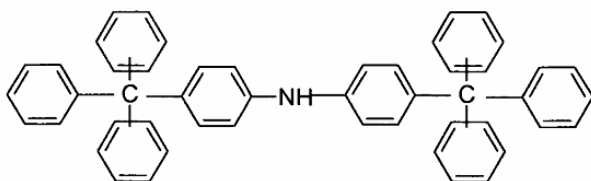
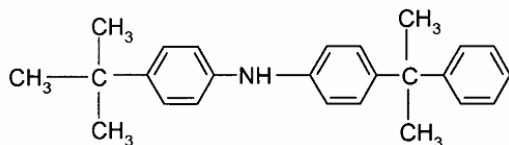
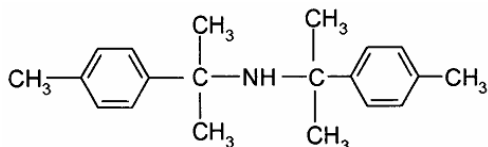
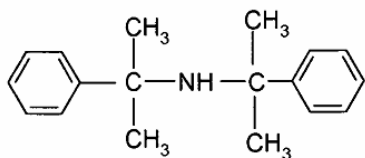
Residuos preferidos A o B son átomos de carbono terciarios simétricamente sustituidos, en cuyo caso particularmente se prefiere carbono terciario sustituido con dimetilo. Así mismo, se prefieren carbonos terciarios que tienen 1 a 3 grupos fenilo en calidad de sustituyentes.

- Residuos R^1 o R^2 preferidos son para t-butilo o n-butilo sustituido con metilo, en cuyo caso los grupos metilo pueden reemplazarse preferiblemente por 1 a 3 grupos fenilo. Halógenos preferidos son cloro y bromo. Metales de transición son, por ejemplo, los que pueden formar sales de metal de transición con R^1 o R^2 = carboxilo.

- Residuos R^3 o R^4 preferidos son para m más n = 2 hidrógeno, así como m más n = 0 ó 1 un residuo t-butilo en posición orto o para, que puede estar sustituido particularmente por 1 a 3 rtesiduos de fenilo.
- 10 Ejemplos de aminas aromáticas secundarias F) son
- 4,4'-bis(α,α' - terc.-octil)difenilamina
- 4,4'bis(α,α -dimetilbenzil)difenilamina
- 4,4'-bis(α -metilbenzhidril)difenilamina
- 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)4'-trifenilmetildifenilamina
- 15 4,4'- bis (α,α -p-trimetilbenzil)difenilamina
- 2,4,4'-tris(α,α -dimetilbenzil)difenilamina
- 2,2'-dibromo,4,4'- bis (α,α -dimetil benzil)difenilamina
- 4,4'- bis (α,α -dimetilbenzil)-2-carboxidifenilamini-níquel-4,4'- bis (α,α -dimetilbenzil)-difenilamina
- 2-sec-butil-4,4'- bis (α,α -dimetilbenzil)difenilamina
- 20 4,4'- bis (α,α -dimetilbenzil)-2-(α -methlheptil)difenilamina
- 2-(α -metilpentil)4,4'-ditritildifenilamina
- 4- α,α -dimetilbenzil-4'-isoproxidifenilamina
- 2-(α -metilheptil)-4'-(α,α -dimetilbenzil)difenilamina
- 2-(α -metilpentil)-4'- tritildifenilamina
- 25 4,4'- bis(terc.-butil)difenilamina y:







5

La elaboración se efectúa según los métodos descritos en las BE-A 67/05 00 120 y CA-A 9 63 594. Aminas aromáticas secundarias preferidas son difenilamina y sus derivados, las cuales pueden obtenerse en el comercio como Naugard® (Uniroyal). Estas se prefieren en combinación con hasta 2000, preferiblemente 100 a 2000, preferible 200 a 500 y particularmente 200 a 400 ppm de al menos un ácido inorgánico fosforado o sus derivados.

Ácidos preferidos son ácidos hipofosforosos, ácidos fosforosos o ácido fosfórico así como sus sales con metales alcalinos, en cuyo caso particularmente se prefieren sodio y potasio. Mezclas preferidas son particularmente ácido hipofosforoso y fosforoso o sus sales de metal alcalino en proporción de 3:1 a 1:3. Por derivados orgánicos de estos ácidos deben entenderse preferiblemente derivados de ésteres mencionados arriba.

Las composiciones termoplásticas para moldear de la invención pueden prepararse según métodos conocidos de por sí en los que los componentes de partida se mezclan en dispositivos de mezcla usuales, tales como extrusoras de tornillo, molinos Brabender o molinos Banbury y a continuación se extruden. Después de la extrusión, el extrudido puede enfriarse y triturarse. También pueden pre-

mezclarse componentes individuales y adicionar solos y/o también mezclados luego los materiales de partida. Las temperaturas de mezcla se encuentran regularmente de 230 a 320°C.

Según otro procedimiento de trabajo preferido, se mezclan los componentes B) a D) así como opcionalmente E) y F) con un prepolímero, se confeccionan y se granulan. El granulado obtenido se condensa en fase a continuación bajo gas inerte, de manera continua o discontinua, a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente A) hasta llegar a una viscosidad deseada.

Las composiciones para moldear de la invención se distinguen por una buena resistencia a la fatiga por impacto, capacidad de fluir mejorada y sorprendentemente por una alta ductilidad a -30°C. Además, las composiciones para moldear de la invención tienen una resistencia superior al calor (HDT B).

Estos son adecuados para la producción de fibras, películas y cuerpos moldeados de cualquier tipo. A continuación se nombran algunos ejemplos: cubiertas de cabeza cilíndricas, coberturas de motocicletas, mangas de aspiración, tapas de refrigeradores de aire de carga, conectores de enchufe, ruedas dentadas, ruedas de ventilador, tanques de agua refrigerante.

En el espacio interno de los automóviles el uso es para los tableros de instrumentos, interruptores de columna de dirección, componentes de asientos, apoyos de la cabeza, consolas del medio, componentes de la caja de transmisión y módulos de puerta, en el espacio externo del automóvil para las manijas de puertas, componentes del espejo externo, componentes de los limpiadores del parabrisas, las carcasas protectoras de los limpiadores de parabrisas, rejilla de altoparlantes, correderas del techo, marcos de techo deslizante, coberturas del motor, coberturas de cabeza cilíndricas, mangas de aspiración, limpiadores de parabrisas y piezas externas de carrocería como guardafangos, recubrimiento de puertas, compuertas traseras, spoilers, componentes laterales, módulos de techo y capó del motor.

Ejemplos

Preparación y ensayo de las composiciones para moldear

La resistencia al calor de las muestras se determinó de conformidad con ISO 75 (HDT B) (carga 0,45 MPa, incremento de temperatura de 50 K cada hora, en barras ISO). La resistencia a la fatiga por impacto de los productos se determinó según ISO 179 1eA.

La ductilidad de los productos se caracterizó por medio del ensayo de penetración según ISO 6603. En este caso también se determina además de la absorción total de energía (Ws) la deformación total (St). El ensayo se realizó en placas de grosor 60*60*3 mm.

La resistencia específica de superficie se midió según IEC 60093 con electrodos compuestos de pintura de plata conductora (longitud = 50 mm/distancia = 5 mm) y contraelectrodos en condiciones de clima normal (23°C/50 % humedad relativa). Las muestras se almacenaron antes de las mediciones por 7 días en condiciones normales de clima (23°C/50 % humedad relativa).

El número de viscosidad de las poliamidas se midió según DIN 53727 en soluciones de 0,5 % en peso en ácido sulfúrico de 96 % en peso.

Componente A1

Como componente A1 se empleó una copoliamida semiaromática 6/6T (proporción 30:70) con un número de viscosidad de 130 ml/g según ISO 307.

Componente B1

Tafmer®MH 7101: copolímero de etilen-1-buteno funcionalizado con 67,9 % en peso de etileno; 31,6 % en peso de buteno y 0,5 % en peso de ácido maleico.

Componente B2

Fusabond® N NM493D de la empresa DuPont, copolímero de etileno-octeno funcionalizado con anhídrido de ácido maleico, MFR 1,6 g/10' (D1238, 190°C/2,16 kg).

Componente B(comparativo)

- 5 Caucho de etileno-propileno, modificado con 0,7 % en peso de ácido maleico/anhídrido de ácido maleico, caracterizado por un valor de MFI de 3 g por 10 min (medido a 2,16 kg/230°C).

Componente C

- 10 Talco, por ejemplo Talkum IT-Extra de la empresa Omya. $X_{10} = 1,7 \mu\text{m}$. $X_{90} = 10,8 \mu\text{m}$ (medida por medio de difracción de láser, en cuyo caso se homogenizaron (mezclador magnético, 60 rpm) los minerales en una celda de suspensión en una mezcla surfactante de agua desionizada / 1 % de CV K8 (comercializador: CV-Chemievertrieb, Hannover).

Componente D

Procedimiento general de trabajo:

- 15 El alcohol polifuncional, el carbonato de dietilo y 0,15 % en peso de carbonato de potasio como catalizador (cantidad respecto de la cantidad de alcohol) se formularon según las cantidades de carga de la tabla 1 en un matraz de tres cuellos equipado con agitador, condensador de reflujo y termómetro interno, la mezcla se calentó a 140°C, y se revolvió 2 h a esta temperatura. A medida que la duración de reacción avanzaba se reducía la temperatura de la mezcla de reacción en virtud del enfriamiento por evaporación del etanol liberado. El condensador con reflujo se reemplazó entonces por un
- 20 condensador inclinado y se adicionó un equivalente de ácido fosfórico respecto de la cantidad equivalente de catalizador, se retiró el etanol por destilación y la temperatura se elevó lentamente a 160°C. El alcohol retirado por destilación se recogió en un matraz redondo enfriado, se pesó y la conversión se determinó así frente a la conversión total teórica posible (véase tabla 1).

- 25 A continuación se condujo nitrógeno seco a 160°C por un lapso de tiempo de 1 h a través de la mezcla de reacción para remover cantidades residuales de monómeros aún presentes. Después se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente.

Análisis de los policarbonatos de la invención:

- 30 Los policarbonato se analizaron mediante cromatografía de permeación de gel con un refractómetro como detector. Como fase móvil se usó dimetilacetamida, como estándar para la determinación del peso molecular se empleó polimetilmetacrilato (PMMA).

La determinación del número de OH se efectuó según DIN 53240, parte 2.

Tabla 1: Materiales de inicio y productos finales

Ejem. No.	Alcohol	Proporción molecular de alcohol a carbonato	Destilado, cantidad de alcohol respecto de la conversión completa en % molar	Peso molecular de producto (g/mol) Mw Mn	Número de OH del producto (mg de KOH/g) según DIN 53240, parte 2
1	TMP x 1,2 PO	1:1	72	2300 1500	400
TMP = Trimetilolpropano					

Ejem. No.	Alcohol	Proporción molecular de alcohol a carbonato	Destilado, cantidad de alcohol respecto de la conversión completa en % molar	Peso molecular de producto (g/mol) Mw Mn	Número de OH del producto (mg de KOH/g) según DIN 53240, parte 2
PO = óxido de propileno					

La denominación "TMP x 1,2 PO" describe aquí un producto que, por cada mol de trimetilolpropano, ha reaccionado con 1,2 moles en promedio de óxido de propileno; de manera similar "TMP x 12 EO" se trata de un producto que, por cada mol de trimetilolpropano, ha reaccionado en promedio con 12 moles de óxido de etileno.

Componente E1

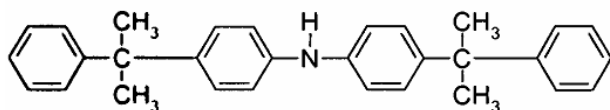
Negro de humo Ensaco 250 de la empresa Timcal, caracterizado por una porosidad de 170 kg/m³, determinada según ASTM D1539-99.

Componente F1

10 Naugard 445

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

CAS Number: 10081-67-1



Componente F2

15 Hipofosfito de Na

Componente F3

Caesit®AV 40, empresa Bärlocher: estearato de Ca

Componente F4

Tetraestearato de pentaeritritol

20 Preparación de los productos

Los componentes se mezclaron en una extrusora de dos tornillos a una temperatura de de composición de 300 a 330°C. La fusión se condujo a un baño de agua y se granuló.

Los cuerpos de muestra se prepararon a una temperatura de masa de 330°C y una temperatura de la herramienta de 100°C.

25 Los resultados de los ensayos y las composiciones de las composiciones para moldear se listan en la tabla 2.

Tabla 2:

Composición para moldear	2	V3	4	5	V6	V7
A1	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

Composición para moldear	2	V3	4	5	V6	V7
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/10']	19,2	7,2	9,1	14,1	21,2	17,2
ak, RT [kJ/m2]	13,8	11,1	11,3	10,7	9,7	6,9
Resistencia de la superficie espec. [Ohm]	$> 10^{15}$	$3 \cdot 10^{13}$	$4 \cdot 10^{13}$	$4 \cdot 10^{13}$	$> 10^{15}$	$3 \cdot 10^{13}$
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

REIVINDICACIONES

1. Composiciones termoplásticas para moldear que contienen
 - A) 40 a 96 % en peso de una poliamida semi-aromática,
 - B) 2 a 30 % en peso de un copolímero de
 - 5 B1) 35 a 89,9 % en peso de etileno,
 - B2) 10 a 60 % en peso de 1-octeno o 1-butenio o sus mezclas y
 - B3) 0,05 a 5 % en peso de monómeros funcionales, en cuyo caso los monómeros funcionales se seleccionan de
 - El grupo de los ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico, ésteres de ácido carboxílico, amida
 - 10 de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, grupos amino, hidroxilo, epóxido, uretano u oxalina o sus mezclas,
 - C) 1 a 50 % en peso de material de carga en forma de fibras o de partículas o sus mezclas,
 - D) 0,1 a 10 % en peso de
 - D1) al menos un policarbonato altamente o hiper-ramificado con un número de OH de 1 a 600 mg
 - 15 KOH/g de policarbonato (según DIN 53240, parte 2) o
 - D2) al menos un poliéster altamente o hiper-ramificado del tipo A_xB_y donde x es igual a al menos 1,1 e y es igual a al menos 2,1 o sus mezclas,
 - E) 0 a 15 % en peso de un aditivo conductor eléctrico,
 - F) 0 a 30 % en peso de otros aditivos,
 - 20 en cuyo caso la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) a F) da como resultado 100 %.
2. Composiciones termoplásticas para moldear según la reivindicación 1, que contiene como componente B3) 0,05 a 5 % en peso de un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado o de un derivado funcional de un ácido de éstos.
- 25 3. Composiciones termoplásticas para moldear según las reivindicaciones 1 o 2, que contiene como componente E) nanotubos de carbono o negro de humo o grafito o sus mezclas.
4. Composiciones termoplásticas para moldear según las reivindicaciones 1 a 3, en las cuales el componente D1) tienen un promedio de peso molecular Mn de 100 a 15.000 g/mol.
5. Composiciones termoplásticas para moldear según las reivindicaciones 1 a 4, en las cuales el
 - 30 componente D1) tiene una temperatura de transición vítrea Tg de -80°C a 140°C.
 6. Composiciones termoplásticas para moldear según las reivindicaciones 1 a 5, en las cuales el componente D1) tiene una viscosidad (mPas) a 23°C (según DIN 53019) de 50 a 200.000.
 7. Composiciones termoplásticas para moldear según las reivindicaciones 1 a 6, en las cuales el componente D2) tiene un promedio del peso molecular Mn de 300 a 30.000 g/mol.
 - 35 8. Composiciones termoplásticas para moldear según las reivindicaciones 1 a 7, en las cuales el componente D2) tiene una temperatura de transición vítrea Tg de -50°C a 140°C.
 9. Composiciones termoplásticas para moldear según las reivindicaciones 1 a 8, en las cuales el componente D2) tiene un número de OH (según DIN 53240) de 0 a 600 mg KOH/g de poliéster.
 10. Composiciones termoplásticas para moldear según las reivindicaciones 1 a 9, en las cuales el
 - 40 componente D2) tiene un número de COOH (según DIN 53240) de 0 a 600 mg de KOH/g de poliéster.
 11. Uso de las composiciones termoplásticas para moldear según las reivindicaciones 1 a 10 para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados de cualquier tipo.

12. Fibras, láminas, cuerpos moldeados que pueden obtenerse a partir de composiciones termoplásticas para moldear según las reivindicaciones 1 a 10.