

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

(21) **PI 0614465-9 A2**

(22) Data de Depósito: 31/07/2006
(43) Data da Publicação: 27/11/2012
(RPI 2186)



(51) *Int.Cl.:*
C08L 67/02
C08L 25/12
C08L 51/04
C08L 87/00

(54) **Título:** COMPOSIÇÃO DE MOLDAGEM TERMOPLÁSTICA, USO DE COMPOSIÇÕES DE MOLDAGEM, E, CORPO MOLDADO, FIBRAS, OU PELÍCULAS

(30) **Prioridade Unionista:** 04/08/2005 DE 10 2005 037 329.1

(73) **Titular(es):** BASF SE

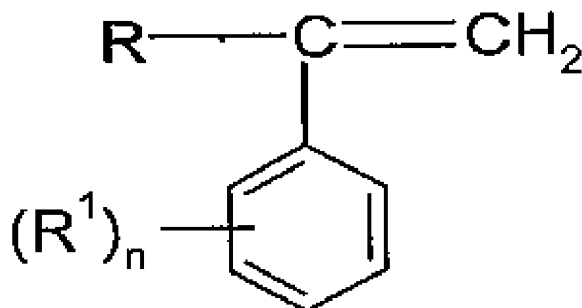
(72) **Inventor(es):** MARTIN WEBER, XAVER HOPFENSPIRGER

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2006064853 de 31/07/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/014938 de 08/02/2007

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÃO DE MOLDAGEM TERMOPLÁSTICA, USO DE COMPOSIÇÕES DE MOLDAGEM, E, CORPO MOLDADO, FIBRAS, OU PELÍCULAS. Composições de moldagem, que compreendem: A) de 10 a 97,5%, em peso, de pelo menos um poliéster termoplástico A, B) de 1 a 97,5%, em peso, de pelo menos um polímero de enxerto B, composto de: b1) de 40 a 80%, em peso, de uma base de enxerto, composta de um polímero elastomérico B1 baseado em acrilatos de alquila tendo de 1 a 8 átomos de carbono no radical alquila, em etileno / propileno, em dienos, em siloxanos, e com uma temperatura de transição vítrea abaixo de 0°C, b2) de 20 60% em peso, de um enxerto B2, composto de: b21) de 60 a 95% em peso, de estireno ou de estirenos substituídos B21 da fórmula geral I: em que R é um radical alquila C1-8 ou hidrogênio e R1 é um radical alquila C1-8 e n é 1,2 ou 3, ou uma mistura destes e b22) de 5 a 40% em peso, de pelo menos uma nitrila insaturada B22, C) de 1 a 97,5%, em peso, de pelo menos um copolímero termoplástico C, composto de: c1) de 60 a 85%, em peso, de estireno ou de estirenos substituídos C1 da fórmula geral I, ou uma mistura dos mesmos, e c2) de 15 40%, em peso, de pelo menos uma nitrila insaturada C2, D) de 0,5 a 50%, em peso, de pelo menos um copolímero D, obtível através de reação de: d1) de 5 a 95%, em peso, de pelo menos um polímero de metacrilato termoplástico D1, que compreende pelo menos um tipo de grupos funcionais, selecionados a partir de epóxi, carbóxi, hidróxi, anidrido, e oxazolina, com d2) de 5 a 95%, em peso, de pelo menos um poliéster termoplástico D2, E) de 0 a 40% em peso de pelo menos uma carga E, F) de 0 a 2% em peso de pelo menos um ácido orgânico F, G) de 0 a 25% em peso de pelo menos um composto de fósforo insento de halogênio G, H) de 0 a 45% em peso de outros aditivos H, em que a totalidade dos componentes A a H perfaz sempre 100.



“COMPOSIÇÃO DE MOLDAGEM TERMOPLÁSTICA, USO DE COMPOSIÇÕES DE MOLDAGEM, E, CORPO MOLDADO, FIBRAS, OU PELÍCULAS”

Descrição

5 A invenção refere-se a composições de moldagem termoplásticas, que compreendem:

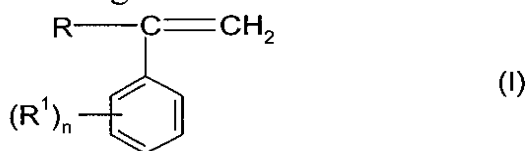
A) de 10 a 97, 5%, em peso, de pelo menos um poliéster termoplástico A,

10 B) de 1 a 97,5%, em peso, de pelo menos um polímero de enxerto B, composto de:

b1) de 40 a 80%, em peso, de uma base de enxerto composta de um polímero elastomérico B1, baseado em acrilatos de alquila tendo de 1 a 8 átomos de carbono no radical alquila, em etileno / propileno, em dienos, ou em siloxanos, e com uma temperatura de transição vítrea abaixo de 0°C,

15 b2) de 20 a 60%, em peso, de um enxerto B2, composto de

b21) de 60 a 95%, em peso, de estireno ou de estirenos substituídos B21 da fórmula geral I:



em que R é um radical alquila C₁₋₈ ou hidrogênio e R¹ é um radical alquila C₁₋₈, e n é 1, 2, ou 3, ou uma mistura destes, e

20 b22) de 5 a 40%, em peso, de pelo menos uma nitrila insaturada B22,

C) de 1 a 97,5%, em peso, de pelo menos um copolímero termoplástico C, composto de:

25 c1) de 60 a 85%, em peso, de estireno ou de estirenos C1 substituídos da fórmula geral I, ou uma mistura dos mesmos, e

c2) de 15 a 40%, em peso, de pelo menos uma nitrila insaturada C2,

D) de 0,5 a 50%, em peso, de pelo menos um copolímero D, obtenível através da reação de:

d1) de 5 a 95%, em peso, de pelo menos um polímero de metacrilato termoplástico D1, que compreende pelo menos um tipo de grupos funcionais, selecionados a partir de epóxi, carbóxi, hidróxi, anidrido, e oxazolina, com

d2) de 5 a 95%, em peso, de pelo menos um poliéster termoplástico D2,

E) de 0 a 40%, em peso, de pelo menos uma carga E,

F) de 0 a 2%, em peso, de pelo menos um ácido orgânico F,

G) de 0 a 25%, em peso, de pelo menos um composto de fósforo isento de halogênio G,

H) de 0 a 45%, em peso, de outros aditivos H,

em que a totalidade dos componentes A a H perfaz sempre 100%.

A invenção refere-se ainda ao uso de composições de moldagem de acordo com a invenção para a produção de fibras, películas e corpos moldados, e também aos corpos moldados resultantes de qualquer tipo.

Misturas de polímeros compostos de poliésteres e de copolímeros de estireno, tais que ABS (polímeros de acrilonitrila- butadieno- estireno) ou ASA (polímeros de acrilonitrila - estireno- acrilato) são conhecidos há muito tempo (DE- A 27 58 497, DE-A 19 845 317). Estes produtos possuem melhor estabilidade dimensional do que os poliésteres, e estas composições de moldagem são usadas, portanto, de modo especial, no setor automotivo.

A dureza destes produtos é insatisfatória devido à incompatibilidade entre os componentes.

A literatura expõe, portanto, várias abordagens para aperfeiçoar a compatibilidade das fases, e materiais especialmente usados neste caso são os copolímeros de estireno funcionalizados (EP- A 284 086,

US 4.902.749, US 5.310.793, Lee P. C., Kuo W – F. Chang F. – C., Polymer 1994, 35, 5641) e copolímeros de acrilato reativos (EP-A 573 680, US 4. 352. 904, Hage E. Hale W. Keskkula, Paul D. R., Polymer, 1997, 38, 3237).

A título de exemplo, F.– C. Chang et al. (Polymer 35, 5641, 1994) descreve um método de compatibilização de PBT e ABS. Terpolímeros SAN- GMA são usados como modificadores reativos neste caso. No entanto, o aumento na dureza é obtido a custo de uma redução significativa na escoabilidade.

A WO 04/ 55107 expõe composições de moldagem baseadas em policondensados e em copolímeros de estireno, estes compreendendo um poliisocianato junto com terpolímeros SAN-MA. Estas composições de moldagem exibem dureza aperfeiçoada, mas apresentam desvantagens na estabilidade em fusão.

Constituiu portanto um objeto da presente invenção prover composições de moldagem, que são baseadas em poliésteres e em copolímeros de estireno e que possuem não apenas boa dureza, como também boa escoabilidade e processabilidade.

Deste modo, foram encontradas as composições de moldagem definidas no início. Modalidades preferidas são fornecidas nas sub-reivindicações.

De modo surpreendente, foi verificado que os produtos de reação derivados a partir de PMMA reativo e de poliésteres fornecem, em misturas de copolímero de poliéster estireno, não apenas um aperfeiçoamento na dureza, mas também boa processabilidade (escoabilidade, estabilidade em fusão).

As composições de moldagem de acordo com a invenção compreendem, como componente (A), de 10 a 97, 5%, em peso, de modo preferido de 10 a 93%, em peso, e, de modo particular, de 20 a 89, 5%, em peso, de pelo menos um poliéster termoplástico.

Os poliésteres A) usados são, de modo geral, aqueles baseados em ácidos dicarboxílicos aromáticos e em um composto di-hidróxi alifático ou aromático.

Um primeiro grupo de poliésteres preferidos é aquele de tereftalatos de polialquileno, em particular aqueles tendo de 2 a 10 átomos de carbono na porção de álcool.

Tereftalatos de polialquileno deste tipo são conhecidos per se e são descritos na literatura. A sua cadeia principal compreende um anel aromático, que deriva do ácido dicarboxílico aromático. Pode também haver substituição no anel aromático, por exemplo por halogênio, tal que cloro ou bromo, ou por alquila C_{1-4} , tal que metila, etila, iso ou n- propila, ou n-, iso- ou terc-butila.

Estes tereftalatos de polialquileno podem ser preparados através da reação de ácidos dicarboxílicos aromáticos, ou de seus ésteres ou de outros derivados formadores de éster, com compostos di-hidróxi alifáticos, em um modo em si conhecido.

Ácidos dicarboxílicos preferidos são o ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido tereftálico e ácido isoftálico, e misturas destes. Até 30 mol%, de modo preferido não mais do que 10 mol%, dos ácidos dicarboxílicos aromáticos podem ser substituídos por ácidos dicarboxílicos alifáticos ou cicloalifáticos, tais que o ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácidos dodecanodióicos e ácidos dicitclo-hexanodicarboxílicos.

Compostos di-hidróxi alifáticos preferidos são dióis tendo de 2 a 6 átomos de carbono, em particular 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,4-ciclo-hexanodiol, 1,4-ciclo-hexanodimetanol e neopentil glicol, e misturas destes.

Poliésteres particularmente preferidos (A) são tereftalatos de polialquileno, derivados a partir de alcanodióis tendo de 2 a 6 átomos de carbono. Dentre estes, são particularmente preferidos tereftalato de

polietileno, tereftalato de polipropileno e tereftalato de polibutileno, e misturadas destes. São também preferidos PET e/ ou PBT, que compreendem, como unidades monoméricas, até 1%, em peso, de modo preferido até 0,75%, em peso, de 1,6-hexanodiol e/ ou 2-metil-1,5-pentanodiol.

5 O índice de viscosidade dos poliésteres (A), está, de modo geral, em uma faixa de 50 a 220, de modo preferido, de 80 a 160, medido em uma solução a 0,5% de concentração, em peso, em uma mistura de fenol/ o-diclorobenzeno (em uma razão em peso de 1:1), a 25°C) de acordo com a ISO 1628.

10 São particularmente preferidos poliésteres, cujo conteúdo do grupo terminal carboxila é de até 100 mval/ kg de poliéster, de modo preferido de até 50 mval/ kg de poliéster e, em particular, de até 40 mval/kg de poliéster. Poliésteres deste tipo podem ser preparados, por exemplo, através do processo da DE- A 44 01 055. O conteúdo do grupo terminal
15 carboxila é determinado, de modo usual, através de métodos de titulação (por exemplo, potenciometria).

Composições de moldagem particularmente preferidas compreendem, como componente A), uma mistura de poliésteres que não PBT, pode exemplo de tereftalato de polietileno (PET). A proporção de
20 tereftalato de polietileno, por exemplo, na mistura é, de modo preferido, de até 50%, em peso, em particular de 10 a 35%, em peso, com base em 100%, em peso de A).

É também vantajoso usar materiais de PET reciclados (também denominados PET de refugo), se apropriado misturados com
25 tereftalatos de polialquileno, tais que PBT.

Os materiais reciclados são, de modo geral:

1) aqueles conhecidos como materiais reciclados pós-industriais: estes são refugos de produção durante a policondensação ou durante o processamento, por exemplo aparas de moldagem por injeção,

material de partida de moldagem por injeção ou extrusão, ou rebarbas de extremidade de folhas ou filmes extrudados.

2) materiais reciclados pós- consumidor: estes são itens plásticos, que são coletados e tratados após a utilização pelo consumidor final.

- 5 Garrafas de PET moldadas por sopro para água mineral, refrigerantes e sucos são facilmente os itens predominantes em termos de quantidade.

10 Ambos os tipos de material reciclado podem ser usados ou como material triturado ou sob a forma de pelotas. No último caso, os materiais reciclados brutos são separados e purificados e então fundidos e transformados em pelotas por meio do uso de uma extrusora. Isto facilita, de modo usual, a manipulação e o fluxo livre, e a dosagem para estágios adicionais no processamento.

15 Os materiais reciclados usados podem estar ou sob a forma de pelotas ou sob a forma de moagem. O comprimento da extremidade não deve ser superior a 10 mm, de modo preferido sendo inferior a 8 mm.

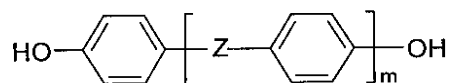
Como os poliésteres são submetidos à clivagem hidrolítica durante o processamento (devido a traços de umidade) pode ser aconselhável secar previamente o material reciclado. O conteúdo de umidade residual após a secagem é, de modo preferido, $< 0,2\%$, em particular $< 0,05\%$.

20 Outro grupo a ser mencionado é aquele de poliésteres inteiramente aromáticos, derivados a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos e de compostos di-hidróxi aromáticos.

25 Ácidos dicarboxílicos aromáticos adequados são os compostos previamente descritos para os tereftalatos de polialquileno. As misturas preferivelmente usadas são compostos de a partir de 5 a 100 mol% de ácido isoftálico e de 0 a 95% de ácido tereftálico, em particular de cerca de 80% de ácido tereftálico com 20% de ácido isoftálico a até misturas aproximadamente equivalentes destes dois ácidos.

Os compostos di-hidróxi aromáticos possuem, de modo

preferido, a fórmula:



em que Z é um grupo alquilenos ou cicloalquilenos tendo até 8 átomos de carbono, um grupo arileno tendo até 12 átomos de carbono, um grupo carbonila, um grupo sulfonila, oxigênio ou enxofre, ou uma ligação química, e m é de 0 a 2. Os grupos fenileno dos compostos podem ter também substituição por grupos alquila C₁₋₆ ou grupos alcóxi e flúor, cloro ou bromo.

Exemplos de compostos de origem para estes compostos são:

di-hidroxibifenila,

di(hidroxifenil) alcano,

di(hidroxifenil) cicloalcano,

di(hidroxifenil) sulfeto,

di(hidroxifenil) éter,

di (hidroxifenil) cetona,

di (hidroxifenil) sulfóxido,

α,α' -di(hidroxifenil)dialquilbenzeno,

di (hidroxifenil) sulfona, di(hidroxibenzoil) benzeno,

resorcinol, e

hidroquinona, e também os derivados alquilados no anel e

halogenados no anel destes.

Dentre estes, são preferidos:

4,4'-di-hidroxibifenila,

2,4-di (4'-hidroxifenil)-2-metilbutano,

α,α' -di(4-hidroxifenil) p-diisopropilbenzeno,

2,2-di (3'-metil-4'-hidroxifenil)propano, e

2,2-di (3'-cloro-4'-hidroxifenil) propano,

e em particular,

2,2-di(4'-hidroxifenil) propano,

2,2-di (3',5-diclorodi-hidroxifenil) propano,
1,1-di (4'-hidroxifenil) ciclo-hexano,
3,4'-di-hidroxibenzofenona,
4,4'-di-hidroxidifenil sulfona e
5 2,2-di (3', 5'-dimetil-4'-hidroxifenil)propano

e misturas destes.

É também possível, naturalmente, usar misturas de tereftalatos de polialquileno e de poliésteres inteiramente aromáticos. Estes compreendem, de modo geral, de 20 a 98%, em peso, de tereftalato de polialquileno e de 2 a 80%, em peso, do poliéster inteiramente aromático.

É, naturalmente, também possível usar copolímeros em bloco de poliéster, tais que copoliésteres. Produtos deste tipo são em si conhecidos e são descritos na literatura, por exemplo na US-A 3 651 014. Produtos correspondentes estão também disponíveis comercialmente, por exemplo Hytrel® (DuPont).

Quantidades de a partir de 1 a 97,5%, em peso, com base na totalidade dos componentes A) a H), de um copolímero de enxerto, ou de uma mistura de diferentes copolímeros de enxerto, são usadas como o componente B) nas composições de moldagem de acordo com a invenção. Composições de moldagem de acordo com a invenção preferidas compreendem de 3 a 50%, em peso, de modo particularmente preferido de 2 a 25%, em peso, de pelo menos um copolímero de enxerto B, com base na totalidade dos componentes A) a H).

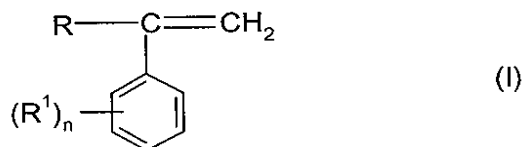
Os copolímeros de enxerto B são compostos de:

25 b₁) de 40 a 80%, em peso, de modo preferido de 50 a 70%, em peso, de uma base de enxerto compostos de um polímero elastomérico baseado em acrilatos de alquila tendo de 1 a 8 átomos de carbono no radical alquila e uma temperatura de transição vítrea abaixo de 0° C;

b₂) de 20 a 60%, em peso, de modo preferido de 30 a 50%, em

peso, de um enxerto composto de:

b₂₁) de 60 a 95%, em peso, de modo preferido de 70 a 85%, em peso, de estireno ou de estirenos substituídos da fórmula geral I:



em que R é um radical alquila C₁₋₈, de modo preferido metila ou etila, ou hidrogênio e R' são um radical alquila C₁₋₈, de modo preferido metila ou etila, e n é 1, 2, ou 3, ou uma mistura destes, e

b₂₂) de 5 a 40%, em peso, de modo preferido de 15 a 30%, em peso, de pelo menos uma nitrila insaturada, de modo preferido acrilonitrila ou metacrilonitrila, ou uma mistura destes.

Polímeros, que podem ser usados para a base de enxerto b₁, são aqueles cuja temperatura de transição vítrea está abaixo de 10°C, de modo preferido abaixo de 0°C, de modo em particular preferido abaixo de -20°C. Exemplos destes são elastômeros baseados nos ésteres alquílicos C₁₋₈ do ácido acrílico, que, se apropriado, podem compreender outros comonômeros.

Bases de enxerto preferidas b₁ são aquelas compostas de:

b₁₁) de 70 a 99,9%, em peso, de modo preferido 99% em peso, de pelo menos um acrilato de alquila tendo de 1 a 8 átomos de carbono no radical alquila, de modo preferido acrilato de n-butila e/ ou acrilato de 2-etilexila, em particular acrilato de n-butila como o único acrilato de alquila,

b₁₂) de 0 a 30%, em peso, de modo particular de 20 a 30%, em peso, de outro monômero monoetilenicamente insaturado copolimerizável, por exemplo butadieno, isopreno, estireno, acrilonitrila, metacrilato de metila, ou éter metil vinílico, ou uma mistura destes,

b₁₃) de 0,1 a 5%, em peso, de modo preferido de 1 a 4%, em peso, de um monômero copolimerizável, polifuncional, de modo preferido bi- ou trifuncional, que produz a reticulação.

Monômeros de reticulação bi- ou polifuncionais adequados

b₁₃) são aqueles que compreendem, de modo preferido duas, se apropriado três ou mais, ligações duplas etilênicas, capazes de copolimerização e não conjugadas nas posições 1,3. Exemplos de monômeros de reticulação adequados são divinilbenzeno, maleato de dialila, fumarato de dialila, ftalato de dialila, cianurato de trialila ou isocianaurato de trialila. O éster acrílico do álcool triclodecenílico provou ser um monômero de reticulação particularmente vantajoso (vide DE – A 12 60 135).

Este tipo de base e enxerto é em si conhecido e descrito na literatura, por exemplo, na DE – A 31 49 358.

Dentre os enxertos b₂, são preferidos aqueles, nos quais b₂₁ é estireno ou α -metilestireno ou uma mistura destes, e nos quais b₂₂ é acrilonitrila ou metacrilonitrila. Misturas de monômero preferidas usadas são, em especial estireno e acrilonitrila ou α -metilestireno e acrilonitrila. Os enxertos são obteníveis através da copolimerização dos componentes b₂₁ e b₂₂.

A base de enxerto b₁ do polímero de enxerto B é composta dos componentes b₁₁, se apropriado b₁₂ e b₁₃ e é também denominada borracha ASA. A sua preparação é em si conhecida e é descrita, a título de exemplo, na DE-A 28 26 925, DE- A 31 49 358, e DE- A 34 14 118.

Os polímeros de enxerto B podem ser preparados através do método descrito na DE- C 12 60 135, por exemplo.

A construção do enxerto (casca do enxerto) dos polímeros de enxerto pode envolver um ou dois estágios.

No caso de uma construção em estágio único da casca do enxerto, uma mistura dos monômeros b₂₁ e b₂₂ na razão desejada, em peso, na faixa de 95: 5 a 50: 50, de modo preferido de 90: 10 a 65: 35, é polimerizada na presença do elastômero b₁, de um modo em si conhecido (vide, por exemplo, a DE-A 28 26 925), de modo preferido em emulsão.

No caso da construção em dois estágios da casca de enxerto b₂, o primeiro estágio perfaz de 20 a 70%, em peso, de modo preferido de 25 a

50%, em peso, com base em b_2 . A sua preparação usa, de modo preferido apenas estireno ou estirenos substituídos, ou uma mistura destes (b_{21}).

O segundo estágio da casca do enxerto totaliza, de modo geral, de 30 a 80%, em peso, em particular de 50 a 75%, em peso, em cada caso em b_2 . A sua preparação usa misturas compostas dos monômeros b_{21} e das nitrilas b_{22} , em uma razão de b_{21}/b_{22} , em peso, que é, de modo geral, de 90: 10 a 60: 40, em particular de 80: 20 a 70: 30.

A seleção das condições para o processo de polimerização por enxerto é, de modo preferido, tal que os tamanhos de partículas obtidos sejam de 50 a 700 nm (valor d_{50} a partir da distribuição de peso cumulativa). Medidas para este propósito são conhecidas e são descritas, a título de exemplo, na DE-A 28 26 925.

O processo de látex de semente pode ser usado diretamente para preparar uma dispersão de borracha de partícula grossa.

De modo a obter produtos de dureza máxima, é freqüentemente vantajoso usar uma mistura de, pelo menos, dois polímeros de enxerto, com tamanho de partículas diferentes.

Para que isto seja alcançado, as partículas de borracha são aumentadas de um modo em si conhecido, por exemplo através de aglomeração, conferindo assim ao látex uma composição bimodal (de 50 a 180 nm e de 200 a 700 nm).

Uma modalidade preferida utiliza uma mistura composta de dois polímeros de enxerto com diâmetros de partícula (valor d_{50} da distribuição de peso cumulativa) de a partir de 50 a 180 nm e, respectivamente, de 200 a 700 nm, em uma razão de 70:30 a 30:70, em peso.

A estrutura química dos dois polímeros de enxerto é, de modo preferido idêntica, mas a casca do polímero de enxerto de partícula grossa pode, em particular, ser construída em dois estágios.

As composições de moldagem de acordo com a invenção

compreendem, como componente C), de 1 a 97,5%, em peso, com base na totalidade dos componentes A) a H), ou de pelo menos um copolímero baseado em estireno ou em estirenos substituídos e em nitrilas insaturadas. As composições de moldagem de acordo com a invenção preferidas compreendem proporções de a partir de 3 a 50%, em peso, em particular de 6 a 35%, em peso, do componente C) com base na totalidade dos componentes A) a H).

De acordo com a invenção, os copolímeros C são compostos de:

10 c₁) de 60 a 95%, em peso, de modo preferido de 70 a 85%, em peso, de estireno ou de estirenos substituídos da fórmula I, ou uma mistura destes, e

 c₂) de 5 a 40%, em peso, de modo preferido de 15 a 30%, em peso, de pelo menos uma nitrila insaturada, de modo preferido acrilonitrila ou metacrilonitrila, ou uma mistura destes.

15 Os copolímeros C são similares a resina, termoplásticos e isentos de borracha. Copolímeros particularmente preferidos C são aqueles compostos de estireno e acrilonitrila, de α -metilestireno e acrilonitrila, ou de estireno, α -metilestireno, e acrilonitrila. É também possível fazer uso simultâneo de dois ou mais dos copolímeros descritos.

Estes copolímeros são produzidos, de modo freqüente, como subprodutos na reação de polimerização por enxerto, de modo a preparar o componente B, em particular se grandes quantidades de monômeros forem enxertadas sobre pequenas quantidades de borracha.

25 Os copolímeros C são conhecidos em si mesmos e podem ser preparados através de polimerização por radical livre, em particular por meio de emulsão, suspensão, solução ou polimerização em massa. Eles possuem índices de viscosidade na faixa de 40 a 160 ml/ g, correspondendo a massa molares médias M_w (média em peso) de a partir de 40.000 a 2 000 000 g/mol.

A quantidade de componente D) presente nas composições de moldagem de acordo com a invenção é de 0,5 a 50%, em peso, de modo preferido de 1 a 30%, em peso, e em particular de 1,5 a 25%, em peso.

Este é um copolímero obtenível através de reação de:

5 d1) de 5 a 95%, em peso, de modo preferido de 10 a 90%, em peso, e de modo particularmente preferido de 15 a 85%, em peso, de pelo menos um polímero de metacrilato termoplástico D1, que compreende pelo menos um tipo de grupos funcionais, selecionados a partir de epóxi, carbóxi, hidróxi, anidrido e oxazolina, com

10 d2) de 5 a 95%, em peso, de modo preferido de 10 a 90%, em peso, e de modo particularmente preferido de 15 a 85%, em peso, de pelo menos um poliéster termoplástico D2,

em que a totalidade de d1) e d2) perfaz 100%, em peso.

15 O monômeros de metacrilato presentes no polímero de metacrilato termoplástico D1 são, de modo preferido, metacrilato de metila (MMA) ou acrilatos, ou uma mistura destes. MMA é, em particular, preferido.

O polímero de metacrilato D1 é, em particular, composto de:

20 d11) de 80 a 99,9%, em peso, de modo preferido de 85 a 99,3%, em peso, e, de modo particular, de 90 a 98,9%, em peso, de MMA (componente D11),

d12) de 0 a 19,9%, em peso, de modo preferido de 0,5 a 14,8%, em peso, e, de modo particular, de 0,6 a 9,5%, em peso, de pelo menos um outro acrilato ou metacrilato D12, e

25 d13) de 0,1 a 20%, em peso, de modo preferido de 0,2 a 15%, em peso, e, de modo particular, de 0,5 a 10%, em peso, de pelo menos um monômero D13, que compreende pelo menos um tipo de grupos funcionais, selecionados a partir de epóxi, carbóxi, hidróxi, anidrido e oxazolina,

em que a totalidade de d11), d12) e d13) perfaz 100%, em peso.

O polímero de metacrilato D1 compreende, deste modo, grupos funcionais. Quando MMA é usado como o monômero de metacrilato, o termo “metacrilato de polimetila reativo “ (PMMA reativo”) é usado. A partir do acima, é evidente que os grupos funcionais são introduzidos, de modo preferido, no interior do polímero D1 através do uso concomitante de monômeros “ reativos” D13, que compreendem estes grupos, durante a polimerização dos monômeros de metacrilato, para fornecer o polímero D1.

Exemplos de outros acrilatos ou metacrilatos D12, que podem ser usados concomitantemente como comonômeros são acrilatos de alquila C_{1-16} ou metacrilatos de alquila C_{2-16} , por exemplo acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de n-propila, acrilato de isopropila, acrilato de n-butila, acrilato de isobutila, acrilato de terc-butila, acrilato de n- hexila, acrilato de ciclo-hexila, acrilato de dodecila, metil acrilato de etila, metil acrilato de n-propila, metil acrilato de isopropila, metil acrilato de n-butila, metil acrilato de terc-butila, metil acrilato de n-hexila, metil acrilato de ciclo-hexila ou metacrilato de dodecila.

A título de exemplo, monômeros reativos D13, que podem ser usados, são:

- para o grupo epóxi: metacrilato de glicidila, éter glicidil isopropenílico, éter glicidil alílico, de modo preferido metacrilato de glicidila;
- para o grupo carbóxi: ácido acrílico, ácido metacrílico, de modo preferido ácido acrílico;
- para o grupo hidróxi: acrilatos de hidroxialquila, metacrilatos de hidroxialquila, de modo preferido acrilato de hidroxietilhexila;
- para o grupo anidrido: anidridos carboxílicos, tais que o anidrido maleico;
- para o grupo oxazolina: vinil oxazolina, isopropenil oxazolina, de modo preferido vinil oxazolina.

Se o polímero de metacrilato DI for destinado a compreender

vários tipos de grupos funcionais, podem ser utilizados dois ou mais monômeros reativos D13.

Nos polímeros D1, as unidades de monômero D11, D13, e também, se apropriado, D12 podem apresentar uma distribuição aleatória ou podem possuir uma estrutura bloqueada ou uma estrutura cônica (em que cônica compreende um gradiente de D11-rico (D13-pobre) em direção a D11-pobre (D13-rico) ou vice-versa).

As massas molares médias M_w (média em peso) dos polímeros D1 é, de modo usual, de 30 000 a 500 000 g/ mol, de modo preferido de 40 000 a 450 000 g/ mol, em particular de 45 000 a 300 000 g/ mol.

Os polímeros D1 são preparados através de métodos conhecidos, por exemplo através de polimerização por radical livre, transferência de grupo ou aniônica.

A polimerização por radical livre é conhecida e pode, a título de exemplo, assumir a forma de polimerização em massa, em solução, ou em esferas. A título de exemplo, é descrito nas especificações NL- A 6605289, DE-A 12 0 13, DE-A 12 98 272, DE-A 36 31 826, JP-A 85/147417 e EP-A 457 147. A polimerização por radical livre fornece, de modo geral, uma distribuição de massa molar bastante ampla (razão de média em peso / média numérica $M_w/ M_n > 2$). Outros detalhes podem ser também encontrados em Vieweg/ Esser, Kunststoff-Handbuch, volume 9, "Polymetacrylate " [Polymethacrylates], Hanser-Verlag, Munich, 1975.

Em contraste, a polimerização aniônica fornece uma distribuição de massa molar bastante estreita ($M_w/ M_n \leq 2$). Descrições detalhadas de polimerização aniônica são encontradas, *inter alia*, em M. Swarcz, M. van Beylken: "Ionic Polymerization and Living Polymers", Chapman & Hall, New York, London, 1993, págs. 120-130; M. Morton, "Anionic Polymerization: Principles and Practice ", Academic Press, New York, London, 1983, págs. 23-27; T. P. Davis, D. M. Haddleton and S. N.

Richards, J. Jerome, K. Varshney, J. - S. Wang, P. Heim and B. Vuillemin, Macromol. Symp. 98, 171 (1995). Outro método possível é a polimerização aniônica viva dos monômeros D11- D13 na presença de solventes polares apróticos (em particular THF), usando compostos de alquil lítio como iniciadores, em temperaturas de 120 e + 20°C, sendo dada preferência à faixa de -100 a -20°C.

Poliésteres termoplásticos adequados D2 são aqueles relacionados acima sob o componente A). É possível usar diferentes poliésteres D2) e A), mas é preferível usar poliésteres idênticos D2) e A).

O grau de conversão do componente D) (quociente calculado a partir de D1 reagido: D1 usado) é, de modo preferido, de 15 a 100%, sendo de preferência de 20 a 80%, e de modo particular de 25 a 75%. Isto é determinado, de modo usual, através de extração de CH_2Cl_2 :

Cerca de 5 g de pelotas são suspensos em 150 ml de CH_2Cl_2 , e agitados, em temperatura ambiente, durante 24 horas. O conteúdo solúvel é então isolado e determinado, de modo quantitativo, após a remoção do solvente, *in vacuo*. O conteúdo solúvel representa D1 não- convertido.

A reação do polímero de metacrilato D1 com o poliéster D2 ocorre, seja anteriormente, através da reação separada de D1 e D2, um com o outro, e mistura do copolímero D resultante com os outros componentes A a C, se apropriado E a H, de modo a fornecer uma composição de moldagem termoplástica, ou *in situ*, durante a preparação das composições de moldagem, ou através da adição de D1 e D2 aos outros componentes da composição de moldagem, a formação do copolímero D sendo, portanto, retardada, até que a composição de moldagem seja misturada.

No caso da reação separada anterior, o método preferido de executar a reação mistura dos materiais de partida D1 e D2, com fusão, e mantém a mistura fundida durante um certo período de tempo, com mistura, se requerido, (este período de tempo sendo suficiente para que ocorra a reação

química entre D1 e D2).

No caso da reação separada, é preferível reagir D1 e D2 em um conjunto de mistura de fusão. Exemplos estes conjuntos de mistura de fusão são amassadores de parafuso, tais que amassadores de parafuso único (por exemplo, co- amassadores, extrusoras de parafuso único, em particular com seções de mistura e seções de cisalhamento), amassadores de parafuso duplo (por exemplo, extrusoras de parafuso duplo ZSK ou ZE, extrusoras Kombiplast, misturadores- amassadores de parafuso duplo MPC, misturadores de dois estágios FCM, extrusoras de parafuso de amassamento KEX, e extrusoras de rolo de cisalhamento). Amassadores com e sem um ariete são também adequados, como o são também os amassadores de cuba, e os misturadores Banbury. Aquele versado na arte irá encontrar detalhes exemplares em Saechtling (ed.) Kunststoff – Taschenbuch [Plastics Handbook], 27^a Edição, Carls Hanser Verlag Munich, 1998, págs. 202- 2111.

O copolímero D é obtido, de modo particularmente preferido, através de composição de fusão do polímero de metacrilato D1 com o poliéster D2.

D1 e D2 são reagidos, de modo usual, em temperaturas de 230 a 300°C, de modo preferido de 235 a 295°C, e de modo particular de 240 a 290°C. Quando são usados conjuntos de mistura de fusão, as temperaturas acima mencionadas são as temperaturas dos conjuntos de mistura (extrusoras, amassadores, etc).

Os períodos de tempo de reação - no caso de conjuntos de mistura de fusão, os períodos de tempo de residência - são, de modo geral, de 0,5 a 30 minutos, e, de modo preferido, de 0,75 a 20 minutos, e, de modo particular, de 1 a 10 minutos. Uma vez que a reação tenha ocorrido, um método conhecido é usado, de modo geral, para a descarga da fusão, a fusão seno resfriada e transformada em pelotas.

Em uma outra modalidade, a reação separada de D1 com D2

para fornecer o copolímero D, ocorre através da dissolução ou intumescência dos materiais de partida, D1 e D2, em solventes ou em agentes de intumescência adequados, e colocação das soluções resultantes ou substâncias intumescida em contato. A título de exemplo, as soluções podem ser

5 misturadas em temperaturas de 10 a 200° C.

Exemplos de solvente adequados para o polímero de metacrilato D1 e para o poliéster D2 são os álcoois halogenados, tais que hexafluoroisopropanol (HFIP). Os solventes são removidos, de modo usual, após a reação ter ocorrido, por exemplo, são removidos por meio de uma

10 extrusora ventilada.

No caso da reação *in situ*, os materiais de partida polímero de metacrilato D1 e poliéster D2 são misturados do modo usual com os componentes A a C e, se apropriado, E a H, conforme descrito em um estágio posterior abaixo sob “Preparation of molding compositions”, por meio do que

15 o copolímero D é formado.

A quantidade do componente E) presente nas composições de moldagem de acordo com a invenção é de 0 a 50%, em peso, de modo preferido de 0 a 45%, em peso, de modo particular de 1 a 40%, em peso.

O componente E é constituído por cargas (também

20 denominadas materiais de reforço). Em particular, cargas minerais em partículas e cargas fibrosas podem ser usadas. Cargas minerais em partículas podem ser usadas isoladamente, ou cargas fibrosas podem ser usadas isoladamente.

A proporção de minerais nas misturas é, de modo preferido, de

25 5 a 95%, em peso, e, de modo particular, de 5 a 90%, em peso, e a proporção das fibras é, de modo preferido de 5 a 95%, em peso, e de modo particular de 10 a 95%, em peso, com base no componente E.

Cargas minerais em partículas adequadas são sílica, carbonatos, tais que carbonato de magnésio (gesso), quartzo pulverizado,

mica, uma ampla variedade de silicatos, tais que argilas, muscovita, biotita, suzoita, maleitita de estanho, talco, cloreto, flogopita, feldspato, silicatos de cálcio, tais que volastonita, ou caulim, em particular caulim calcinado.

5 Em uma modalidade em particular preferida, são utilizadas cargas em partículas, das quais pelo menos 95% em peso, de modo preferido pelo menos 98% em peso, das partículas possuem um diâmetro (dimensão maior), determinado com base no produto acabado, de menos do que 45 micrômetros, de modo preferido de menos do que 40 micrômetros, a sua “razão de aspecto” estando, de modo preferido, na faixa de 1 a 25, de
10 preferência na faixa de 2 a 20, determinada com base no produto acabado, isto é, de modo geral, em uma moldagem por injeção. A razão de aspecto é a razão do diâmetro da partícula para a espessura (dimensão maior para a dimensão menor).

15 Um exemplo do método para determinar diâmetros de partícula, neste caso, gravações de micrografos eletrônicos de seções finas da mistura de polímero e utiliza pelo menos 25, de modo preferido pelo menos 50, partículas de carga para a avaliação. Os diâmetros de partícula podem ser também determinados através de análise de sedimentação, tal que em Transaction de ASAE, página 491 (1983). A proporção de cargas em peso,
20 cujo diâmetro é inferior a 40 micrômetros, pode ser também medida através de análise de peneira.

Cargas em partículas E) particularmente preferidas são talco, caulim, tal que caulim calcinado, ou volastonita, ou uma mistura compostos de duas ou de todas estas cargas. Dentre estas, é dada preferência particular a
25 talco, cujas partículas inferiores a 40 micrômetros constituem pelo menos 95%, em peso, e cuja razão de aspecto é de 1,5 a 25, determinada, em cada caso, com base no produto acabado. O caulim possui, de modo preferido, pelo menos 95%, em peso, de conteúdo de partículas, cujo diâmetro é inferior a 20 micrômetros e cuja razão de aspecto é de 1,2 a 20, determinada, em cada caso,

com base no produto acabado.

A título de exemplo, cargas fibrosas, tais que fibras de carbono, fios de titanato de potássio, fibras de aramida, ou, de modo preferido, fibras de vidro, são usadas como o componente E). As fibras de vidro possuem um tamanho e/ou agente de acoplamento, de modo a melhorar a compatibilidade com a matriz do polímero. Em uma modalidade preferida, o comprimento de pelo menos 50%, em peso, das cargas fibrosas (fibras de vidro) é superior a 50 micrômetros. O diâmetro das fibras de (vidro) usadas pode, de modo preferido, ser de até 25 micrômetros, de modo particularmente preferido de 5 a 13 micrômetros. O comprimento de pelo menos 70%, em peso, das fibras de vidro é, de modo preferido, superior a 60 micrômetros. O comprimento médio das fibras de vidro no corpo moldado terminado é, de modo em particular preferido, de 0,08 a 5 mm.

O comprimento das fibras de vidro é baseado em um corpo moldado acabado, por exemplo obtido através de moldagem por injeção. A forma, na qual as fibras de vidro são adicionadas às composições de moldagem pode ser aquela de fibras de vidro curtas em uma forma apropriadamente cortada para o comprimento, ou ainda ser aquela de cordões de filamento contínuos (filamentos). Outras formas, nas quais as fibras de carbono ou as fibras de vidro podem ser usadas são aquelas de têxteis, telas, ou filamentos de seda de vidro.

A quantidade de componente F presente nas composições de moldagem de acordo com a invenção é de 0 a 2%, em peso, de modo preferido de 0 a 1,8%, em peso, em particular de 0% em peso (se presente, 0,1% em peso) a 1,5%, em peso.

O componente F é um ácido orgânico - de modo preferido isento de halogênio, de baixo peso molecular.

Para os propósitos da presente invenção, o termo baixo peso molecular inclui até compostos polinucleares, por exemplo até compostos

pentanucleares, em particular compostos mononucleares.

Os ácidos são, de modo preferido, isentos de halogênio, isto é, não compreendem halogênios em seu esqueleto molecular. No entanto, os ácidos que possuem quantidades muito pequenas de impurezas, que não
5 compreendem halogênio, estão incluídos, de acordo com a invenção. Para os propósitos da invenção, o termo ácidos inclui também os seus hidratos.

É vantajoso o uso de ácidos que não possuem, ou que apresentam apenas uma volatilidade muito baixa, nas temperaturas de processamento e, respectivamente, não possuem, ou possuem apenas uma
10 tendência muito leve, em relação à decomposição em temperaturas de até cerca de 320° C.

Os ácidos podem compreender um, dois, ou mais grupos ácidos, por exemplo até dez grupos ácidos.

É preferível usar ácidos orgânicos. Ácidos aromáticos ou
15 alifáticos podem ser usados. É também possível usar ácidos alifáticos-aromáticos. Dentre os ácidos preferidos estão os ácidos mono-, di- - e policarboxílicos, por exemplo o ácido palmítico, ácido esteárico, ácido benzóico, e ácidos benzóicos substituídos, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimetílico, ácidos sulfônicos, tais que o ácido p- toluenossulfônico e os
20 ácidos sulfônicos alifáticos, ácido fumárico, ácido cítrico, ácido mandélico, ou ácido tartárico.

É em particular preferido usar o ácido cítrico ou o ácido p-toluenossulfônico, ou uma mistura destes. A título de exemplo, a proporção, em peso, de ácido cítrico na mistura pode ser de 1 a 99%, de modo preferido
25 de 10 a 90%, e a proporção de ácido p-toluenossulfônico pode ser, de modo correspondente, de 1 a 99%, de modo preferido de 10 a 90%.

A quantidade de componente G, presente nas composições de moldagem de acordo com a invenção é de 0 a 25%, em peso, de modo preferido de 0 a 20%, em peso, e, de modo particular, de 0% em peso (ou, se

presente, de 0,2%, em peso) a 15%, em peso.

O componente G é um composto de fósforo isento de halogênio.

Quaisquer dos retardantes de chama que compreendem fósforo convencionais podem ser usados como o componente G. É preferível usar os retardantes de chama relacionados na DE-A-40 34 336 e/ ou aqueles relacionados na EP-A-0 522 397. São exemplos tri(2,6-dimetilfenil) fosfato, fosfato de trifenila, fosfato de tricresila, 2-etilcresil fosfato de difenila, cresil fosfato de difenila, tri(isopropilfenil)fosfato, e 4-fenilfenil fosfato de bisfenila, bis(4-fenilfenil) fosfato de fenila, e 4-fenilfenil fosfato de bisfenila,

bis(fenilbenzil)fosfato de fenila, tris (4-fenilfenil) fosfato, benzilfenil fosfato de bisfenila, bis (benzilfenil) fosfato de fenila, tris(benzilfenil) fosfato, (1-feniletil)fenil) fosfato de fenila, (1-metil-1-feniletil) fenil fosfato de bisfenila, bis (1-metil-1-feniletil) fenil fosfato de fenila, tris (1- metil-1-feniletil) fenil) fosfato, bis (4-(1-feniletil)-2,6-dimetilfenil) fosfato de fenila, 2,4-dibenzilfenil fosfato de bisfenila, 2,4-di(1-feniletil) fenil fosfato de bisfenila, e 2, 4-di (1-metil-1-feniletil) fenil fosfato de bisfenila. Eles podem ser também usados em uma mistura com óxido de trifenilfosfina ou óxido de tri (2, 6-dimetilfenil) fosfina.

Outros retardantes de chama preferidos são difosfato de resorcinol e os oligômeros superiores correspondentes, e difosfato de hidroquinona e os oligômeros superiores correspondentes.

São também referidos os compostos de fósforo mencionados nas EP-A-0 1-03 230, EP-A- 0 174 493, EP-A- 0 206 058, EP- A- 0 363 608, e EP-A- 0 558 266.

As quantidades usadas do componente H são de 0 a 45%, em peso, de modo preferido de 0 a 20%, em peso, em particular de 0%, em peso, (se presentes, de 0, 4% em peso) a 10%, em peso.

O componente H é constituído pelos outros aditivos.

Exemplos de outros aditivos, que podem ser mencionados, são auxiliares de processamento, estabilizadores e retardadores de oxidação, agentes para se contrapor à decomposição pelo calor e à decomposição por luz ultravioleta, lubrificantes e agentes de liberação de corpo moldado, retardantes de chama, corantes e pigmentos, e plastificantes. O conteúdo destes é, de modo geral, de 0 a 45%, em peso, de modo preferido de 0 a 20%, em peso, e em particular de 0% em peso (se presentes, 0,2% em peso) a 10% em peso, com base no peso total da mistura.

As quantidades de pigmentos e corantes presentes, de modo geral, são de 0 a 4%, em peso, de modo preferido de 0 a 3,5%, em peso, e em particular de 0% em peso (se presentes, 0,5% em peso) a 3% em peso.

Os pigmentos para a pigmentação de termoplásticos são bem conhecidos (vide, por exemplo, R., Gächter e H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive [Plastics additives handbook], Carls Hanser Verlag, 1983, págs. 494-510. Um primeiro grupo de pigmentos é aquele de pigmentos brancos, tais que óxido de zinco, sulfeto de zinco, chumbo branco ($2 \text{ PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), litoponas, antimônio branco e óxido de titânio. Das duas formas cristalinas mais comumente encontradas de óxido de titânio (rútilo e anátase) é, em particular, a forma rútilo que é usada para a coloração branca da composição de moldagem de acordo com a invenção.

Pigmentos de cor pretos, que podem ser usados de acordo com a invenção, são preto de óxido de ferro (Fe_3O_4), preto de espinélio ($\text{Cu(Cr, Fe)}_2\text{O}_4$), preto de manganês (uma mistura de dióxido de manganês, óxido de silício, e óxido de ferro), preto de cobalto, e preto de antimônio, e também, de modo particularmente preferido, negro- de- fumo, usado, de modo principal, sob a forma de negro de forno ou de negro de gás (vide em conexão com isto, G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel [Pigments for paints], Expert-Verlag (1988), págs. 78 e seguintes).

De acordo com a invenção é, de fato, também possível

alcançar matizes particulares através do uso de pigmentos cromáticos inorgânicos, tais que verde de óxido de cromo, ou pigmentos cromáticos inorgânicos, tais que pigmentos azo ou ftalocianinas. Pigmentos deste tipo estão amplamente disponíveis comercialmente.

5 Pode ser também vantajoso usar os pigmentos ou corantes mencionados em uma mistura, por exemplo negro- de- fumo com ftalocianinas de cobre, porque o resultado é, de modo geral, uma dispersão mais fácil da cor no material termoplástico.

10 Outros colorantes adequados são descritos, a título de exemplo, em R. Gächter and H. Müller (ed.) *Plastics Additives Handbook*, 4^a Ed., 1993, Reprint Nov. 1996, Hanser Verlag Munich, às págs. 647-676.

15 Podem ser também mencionados os plastificantes fluorescentes, por exemplo bis benzoxazóis, triazina-fenilcumarinas, benzotriazol- fenilcumarinas, naftotriazol-fenilcumarinas, bis (estiril) bisfenilas. Outros exemplos são mencionados nas págs. 779-785 do livro citado por Gächter and Müller (4^a Edição, 1993).

20 Exemplos de retardantes de oxidação e de estabilizadores de calor, que podem ser adicionados aos materiais termoplásticos de acordo com a invenção são halogenetos de metais do grupo I da Tabela Periódica dos Elementos, por exemplo halogenetos de sódio e halogenetos de lítio, se apropriado em combinação com halogenetos cuprosos, por exemplo com cloretos, com brometos e com iodetos. Os halogenetos, em particular de cobre, podem também compreender p-ligantes ricos em elétron. Complexos de halogeneto de Cu com, por exemplo, trifenilfosfina, podem ser
25 mencionados como um exemplo destes complexos de cobre. É também possível usar fluoreto de zinco e cloreto de zinco. É também possível usar fenóis estericamente impedidos, hidroquinonas, representativos substituídos destes grupo, aminas aromáticas secundárias, se apropriado em combinação com ácidos que compreendem fósforo, ou os seus sais, e misturas destes

compostos, de modo preferido em concentrações de até 1% em peso, com base no peso da mistura.

Exemplos de estabilizadores de UV são vários resorcinóis substituídos, salicilatos, benzotriazóis, e benzofenonas, as quantidades usadas sendo, de modo geral, de até 2% em peso.

Lubrificantes e agentes de liberação de corpo moldado, geralmente usados em quantidades de até 1%, em peso, do material termoplástico são o ácido esteárico, álcool estearílico, estearatos de alquila, e estearamidas, e também ésteres de pentaeritritol com ácidos graxos de cadeia longa. É também possível usar estearatos de cálcio, de zinco, ou de alumínio, ou ainda dialquil cetonas, por exemplo diestearil cetona. É também possível usar copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno como lubrificantes e como agentes de liberação de corpo moldado.

É particularmente vantajoso usar estabilizadores de UV, e, respectivamente, estabilizadores de calor para copolímeros de policarbonato e de estireno. Exemplos de estabilizadores adequados estão também relacionados na DE-A- 44 19 897. Inibidores de transesterificação podem, além disso, estar também presentes, sendo exemplos fosfatos, fosfitas e fosfonitas.

As composições de moldagem de acordo com a invenção podem compreender, como componente H), de 0 a 50%, em peso, de modo preferido de 0,5 a 20%, em peso, e em particular de 0,7 a 10%, em peso, de H2, pelo menos um policarbonato altamente ramificado ou hiperramificado com um número OH de 1 a 600 mg de KOH/ g de policarbonato, de modo preferido de 10 a 550 mg de KOH/ g de policarbonato e, de modo particular, de 50 a 550 mg KOH/ g de policarbonato (de acordo com a DIN 53240, Parte 2) ou pelo menos um poliéster hiperramificado como componente H3), ou uma mistura destes, como abaixo explicado.

Para os propósitos desta invenção, policarbonatos

hiperramificados H2) são macromoléculas não- reticuladas tendo grupos hidróxi e carbonato e tendo tanto não- uniformidade estrutural e molecular. A sua estrutura pode ser primeiramente baseada em uma molécula central, do mesmo modo que dendrímeros, mas com comprimento de cadeia não-uniforme das ramificações. Em segundo lugar, eles podem ter também uma estrutura linear com grupos pendentes funcionais, ou ainda eles podem combinar os dois extremos, tendo porções moleculares lineares e ramificadas. Vide também P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 2718, e H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, Nº 14, 2499, para a definição de polímeros dendriméricos e hiperramificados.

“Hiperramificado” no contexto da presente invenção, significa que o grau de ramificação (DB), isto é, o número médio de ligações dendríticas acrescido do número médio de grupos terminais por molécula, é de 10 a 99, 9%, de modo preferido de 20 a 99%, de modo particularmente preferido de 20 a 95%.

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

O grau de ramificação DB das substâncias relevantes é definido como:

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

(em que T é o número médio de unidades de monômero terminal, Z é o número médio de unidades de monômero ramificadas, e L é o número médio de unidades de monômero lineares nas macromoléculas das respectivas substâncias).

O componente H2), de modo preferido, possui um massa molar média numérica M_n de 100 a 15 000 g/ mol, de modo preferido de 200 a 12 000 g/ mol, e, de modo particular, de 500 a 10 000 g/ mol (GPC, padrão PMMA).

A temperatura de transição vítrea T_g é, de modo particular, de -80°C a $+140^{\circ}\text{C}$, de modo preferido de -60 a 120°C (de acordo com DSC, DIN 53765).

Em particular, a viscosidade (mPas) a 23°C (DIN 53 019) é de 50 a 200 000, em particular de 100 a 150 000, e de modo muito particularmente preferido de 200 a 100 000.

O componente H2) é preferivelmente obtenível através de um processo, que compreende pelo menos os seguintes estágios:

a) reagir pelo menos um carbonato orgânico (A) da fórmula geral $\text{RO}[(\text{CO})]_n\text{OR}$ com pelo menos um álcool alifático, alifático/aromático ou aromático (B), que possui pelo menos 3 grupos OH, com eliminação de álcoois ROH para fornecer um ou mais condensados (K), em que cada R, independentemente dos outros, é um radical de cadeia reta ou ramificada alifático, aromático/alifático, ou aromático, tendo de 1 a 20 átomos de carbono, e em que os radicais R podem ser também ligados um ao outro para formar um anel, e n é um número inteiro de 1 a 5, ou

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

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

em que a proporção quantitativa de grupos OH para os carbonatos na mistura da reação é selecionada de um modo tal que os condensados (K) possuem uma média ou de um grupo carbonato e mais do que um grupo OH ou de um grupo OH e mais do que um grupo carbonato.

O material de partida pode compreender fosgênio, difosgênio ou trifosgênio, mas carbonatos orgânicos são neste caso preferidos.

Cada um dos radicais R dos carbonatos orgânicos (A) usados como o material de partida e tendo a fórmula geral $\text{RO}(\text{CO})\text{OR}$ é,

independentemente dos outros, um radical de cadeia reta ou ramificada, alifático, aromático / alifático, ou um radical hidrocarboneto aromático, tendo de 1 a 20 átomos de carbono. Os dois radicais R também possuem ligação um com o outro para formar um anel. O radical é, de modo preferido, um radical hidrocarboneto alifático e, de modo particularmente preferido, um radical alquila de cadeia reta ou ramificada tendo de 1 a 5 átomos de carbono, ou um radical fenila substituído ou não- substituído.

Em particular, carbonatos simples da fórmula $RO(CO)_nOR$ são usados; n é, de modo preferido, de 1 a 3, em particular 1.

A título de exemplo, carbonatos de dialquila ou de diarila podem ser preparados a partir da reação de álcoois alifáticos, alifáticos ou aromáticos, de modo preferido mono-álcoois, com fosgênio. Eles podem ser também preparados através da carbonilação oxidativa dos álcoois ou fenóis por meio de CO, na presença de metais nobres, oxigênio ou NO_x . Em relação aos métodos de preparação para carbonatos de diarila ou dialquila, vide também "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6ª Edição, 2000, Eletronic Release, Verlag Wiley - VCH.

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

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

É preferido usar carbonatos alifáticos, em particular aqueles, nos quais os radicais compreendem de 1 a 5 átomos de carbono, por exemplo carbonato de dimetila, carbonato de dietila, carbonato de dipropila, carbonatos de dibutila, ou carbonato de diisobutila.

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

Exemplos de compostos tendo pelo menos três grupos OH compreendem glicerol, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,
10 2, 4-butanotriol, tris (hidroximetil) amina, tris (hidroxietil) amina, tris (hidroxipropil) amina, pentaeritritol, diglicerol, triglicerol, poligliceróis, bis (trimetilolpropano), tris (hidroximetil) isocianaurato, tris (hidroxietil) isocianaurato), floroglucinol, trihidroxitolueno, trihidroxidimetilbenzeno, floroglúcídeos, hexaidroxibenzeno, 1, 3, 5-benzenotrimetanol, 1,1,1-tris (4'-
15 hidroxifenil) metano, 1,1,1-tris (4'-hidroxifenil)etano ou açúcares, por exemplo glicose, polieteróis triídricos ou poliídricos superiores, baseados em álcoois triídricos ou poliídricos superiores e óxido de etileno, óxido de propileno, ou óxido de butileno ou poliesteróis. São em particular preferidos, neste caso, poliesteróis à base de óxido de etileno ou de óxido de propileno.

- 20 Os álcoois poliídricos podem ser também usados em uma mistura com álcoois diídricos (B'), com a condição de que a funcionalidade OH total média de todos os álcoois usados seja superior a 2. Exemplos de compostos adequados tendo dois grupos OH compreendem etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, 1,2- e 1,3-propanodiol, dipropileno glicol,
25 tripropileno glicol, neopentil glicol, 1,2-, 1,3- e 1,4-butanodiol, 1,2-, 1,3- e 1,5-pentanodiol, hexanodiol, ciclopentanodiol, ciclo-hexanodiol, ciclo-hexanodimetanol, bis(4-hidroxiciclo-hexil) metano, bis(4-hidroxiciclo-hexil)etano, 2,2-bis(4- hidroxiciclo-hexil) propano, 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclo-hexano, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-di-hidroxifenila, bis

(4-bis(hidroxifenil) sulfeto, bis (4-hidroxifenil) sulfona, bis (hidroximetil) benzeno, bis (hidroximetil) tolueno, bis (p-hidroxifenil) metano, bis (p-hidroxifenil) etano, 2,2- bis (p- hidroxifenil) propano, 1,1-bis (p-hidroxifenil) ciclo-hexano, di-hidroxibenzofenona, poliéter polióis diídricos baseados em
5 óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, ou em uma mistura destes, politetraidrofurano, polycarpolactona, ou poliesteróis baseados em dióis e ácidos dicarboxílicos.

Os dióis servem para o ajuste fino das propriedades do policarbonato. Se forem usados álcoois diídricos, a razão de álcoois diídricos
10 B') para os álcoois pelo menos triídricos (B) é ajustada pela pessoa versada na arte como uma função das propriedades desejadas do policarbonato. A quantidade do álcool (s) (B') é, de modo geral, de 0 a 30,9 mol%, com base na quantidade total dos álcoois (B) e (B'). A quantidade é, de modo preferido, de 0 a 35 mol%, de modo particularmente preferido de 0 a 25 mol%, e de
15 modo muito particularmente preferido de 0 a 10 mol%.

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

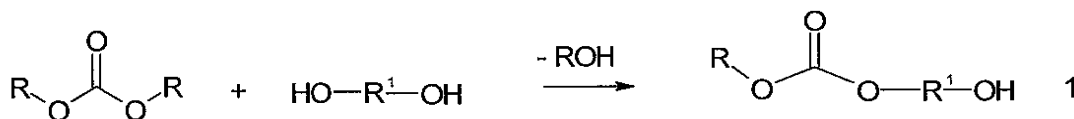
Os policarbonatos altamente ramificados altamente funcionais, formados de acordo com o processo inventivo possuem terminação por grupos hidróxi e/ ou grupos carbonato a pós a reação, isto é, sem modificação
25 adicional. Eles apresentam boa solubilidade em vários solventes, por exemplo em água, álcoois, tais que metanol, etanol, butanol, misturas de álcool/ água, acetona, 2-butanona, acetato de etila, acetato de butila, acetato de metoxipropila, acetato de metoxietila, tetraidrofurano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N- metil pirrolidona, carbonato de etileno, ou carbonato de

propileno.

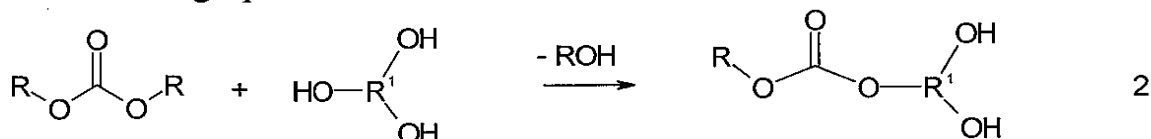
Para os propósitos desta invenção, um policarbonato altamente funcional é um produto que, além dos grupos carbonato, que formam o esqueleto do polímero, possui pelo menos três, de modo preferido pelo menos seis, de modo mais preferido pelo menos dez, grupos funcionais terminais ou pendentos. Os grupos funcionais são grupos carbonato e/ou grupos OH. Não existe, em princípio, restrição superior quanto ao número de grupos funcionais terminais ou pendentos, mas produtos tendo um número mais alto de grupos funcionais podem apresentar propriedades indesejáveis, tais que alta viscosidade ou fraca solubilidade. Os policarbonatos altamente funcionais da presente invenção possuem, principalmente, não mais do que 500 grupos funcionais terminais ou pendentos, de modo preferido não mais do que 100 grupos funcionais terminais ou pendentos.

Quando da preparação de policarbonatos altamente funcionais, é necessário ajustar a razão de compostos que compreendem grupos OH para foscênio ou carbonato, de um modo tal que o condensado mais simples resultante (a seguir denominado condensado (K)) compreenda uma média ou de um grupo carbonato ou um grupo carbamoila. A estrutura mais simples do condensado (K) composto de um carbonato (A) e de um di- ou poliálcool (B) resulta, neste caso, no arranjo XY_n ou Y_nX , em que X é um grupo carbonato, Y é um grupo hidróxi, e n é, de modo geral, um número de 1 a 6, de modo preferido de 1 a 4, de modo particularmente preferido de 1 a 3. O grupo reativo, que o grupo resultante único neste caso é denominado, de modo genérico, “grupo focal “ abaixo.

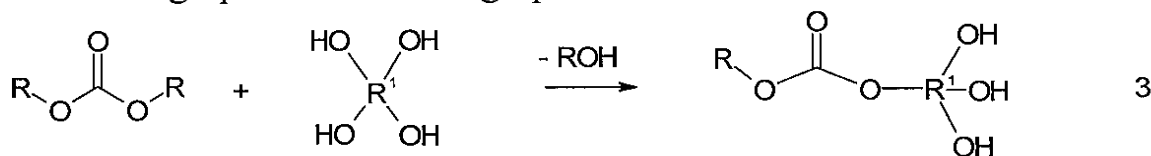
A título de exemplo, se durante a preparação do condensado mais simples (K) a partir de um carbonato e de um álcool diídrico, a razão da reação for de 1: 1, o resultado médio é uma molécula do tipo XY, ilustrada pela fórmula geral I:



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

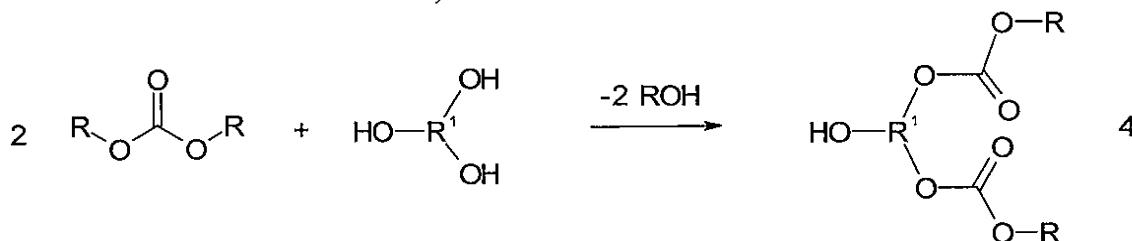


5 Durante a preparação do condensado (K) a partir de um carbonato de um álcool tetraídrico, de modo similar com a razão de reação de 1: 1, o resultado médio é uma molécula do tipo XY_3 , ilustrada pela fórmula geral 3. Um grupo carbonato é o grupo focal neste caso.



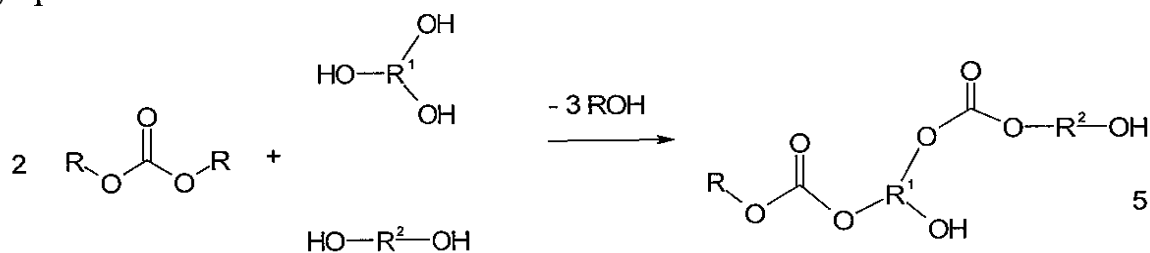
10 R na fórmulas 1-3 possui a definição dada no início, e R^1 é um radical alifático ou aromático.

O condensado (K) pode, a título de exemplo, ser também preparado a partir de um carbonato e um álcool triídrico, tal como ilustrado pela fórmula geral 4, a razão da reação molar sendo de 2:1. Neste caso, o resultado médio é uma molécula do tipo X_2Y , um grupo OH sendo o grupo focal neste caso. Na fórmula 4, R e R^1 são como definidos na fórmula 1-3.



Se compostos difuncionais, por exemplo, um carbonato ou um diol, forem também adicionados aos componentes, isto estende-se às cadeias, conforme ilustrado, a título de exemplo, na fórmula geral 5. O resultado

médio é, de novo, uma molécula do tipo XY_2 , um grupo carbonato sendo o grupo focal.



Na fórmula 5, R^2 é um radical orgânico, de modo preferido alifático, e R e R^1 são como acima definidos.

5 É também possível usar dois ou mais condensados (K) para a síntese. Podem ser utilizados, neste caso, primeiramente dois ou mais álcoois ou dois ou mais carbonatos. Misturas de vários condensados de estrutura diferente podem, além disso, ser obtidas por meio da seleção da razão dos álcoois usados e dos carbonatos ou dos fosgênios. Isto pode ser explicado

10 tomando o exemplo da reação de um carbonato com um álcool triídrico. Se os materiais de partida forem introduzidos em uma razão de 1:1, como ilustrado em (II), o resultado é uma molécula XY_2 . Se os materiais de partida forem introduzidos em uma razão de 2:2 como ilustrado em (IV), o resultado é uma molécula X_2Y . Se a razão estiver entre 1:1 e 2:1, o resultado é uma

15 mistura das moléculas XY_2 e X_2Y .

De acordo com a invenção, os condensados simples (K) descritos a título de exemplo nas fórmulas 1-5 reagem, de modo preferido, intermolecularmente, de modo a formar policondensados altamente funcionais, a seguir denominados policondensados (P). A reação para

20 fornecer o condensado (K) e para fornecer o policondensado (P) ocorre, de modo usual, em uma temperatura de 0 a 250°C, de modo preferido de 60 a 160°C, em massa ou em solução. Podem ser utilizados, neste caso, qualquer dos solventes que são inertes com relação aos respectivos materiais de partida. É preferido o uso de solventes orgânicos, por exemplo decano, dodecano,

25 benzeno, tolueno, clorobenzeno, xileno, dimetil formamida, dimetil

acetamida, ou solvente nafta.

Em uma modalidade preferida, a reação de condensação é executada em massa. O fenol ou o ácido monoídrico ROH liberado durante a reação pode ser removido através de destilação a partir do equilíbrio da reação para acelerar a reação, se apropriado em pressão reduzida.

Se for intencionada a remoção através de destilação, é aconselhável, de modo geral, usar carbonatos que liberam álcoois ROH com um ponto de ebulição abaixo de 140°C, durante a reação. Catalisadores ou misturas de catalisadores podem ser também adicionados para acelerar a reação. Catalisadores adequados são compostos que catalisam as reações de esterificação ou de transesterificação, por exemplo hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrogeno carbonatos de metal alcalino, de modo preferido de sódio, de potássio, ou de cézio, aminas terciárias, guanidinas, compostos de amônio, compostos de fosfônio, organoalumínio, organoestanho, organozinco, organotitânio, organozircônio, ou organobismuto, ou ainda aqueles que são conhecidos como catalisadores de cianeto metálico duplos (DMC), por exemplo como descrito na DE 10138216 ou DE 10147712.

É preferível usar hidróxido de potássio, carbonato de potássio, hidrogeno carbonato de potássio, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN), diazabicycloundeceno (DBU), imidazóis, tais que imidazol, 1-metilimidazol, ou 1,2-dimetilimidazol, tetrabutóxido de titânio, tetraisopropóxido de titânio, óxido de dibutilestanho, dilaurato de dibutilestanho, dioctoato estanoso, acetilacetato de zircônio, ou misturas dos mesmos.

A quantidade de catalisador adicionada é, de modo geral, de 50 a 10 000 ppm, em peso, de modo preferido de 100 a 5000 ppm, em peso, com base na quantidade da mistura de álcool ou do álcool usado.

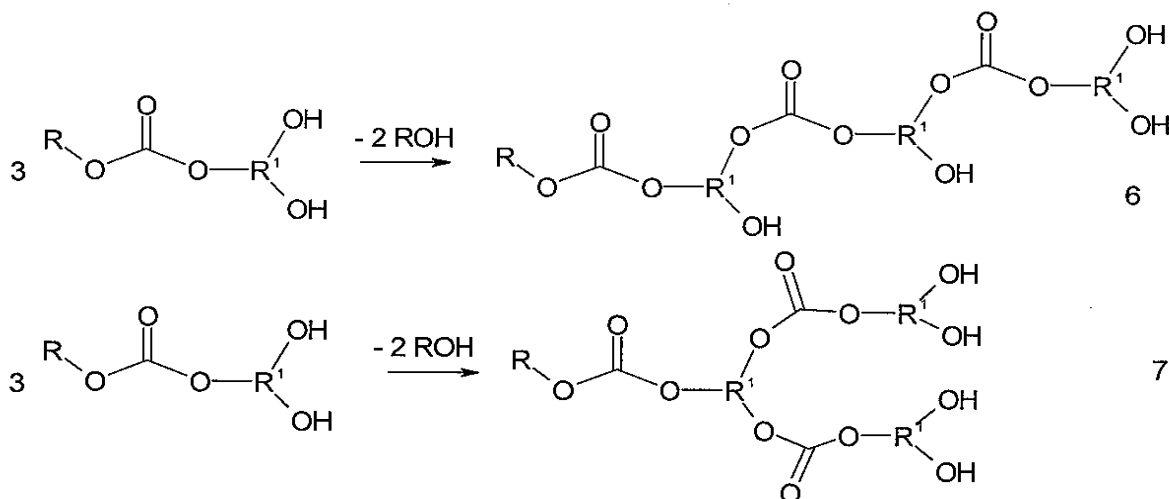
É também possível controlar a reação de policondensação

intermolecular através da adição do catalisador adequado ou ainda através da seleção de uma temperatura adequada. O peso molecular médio do polímero (P) pode, além disso, ser ajustado por meio da composição dos componentes de partida e através do tempo de residência.

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

A natureza dos condensados (K) permite com que policondensados (P), com estruturas diferentes, resultem a partir da reação de
10 condensação, estes tendo ramificação, mas não reticulação. Além disso, no caso ideal, os policondensados (P) possuem ou um grupo carbonato como grupo focal e mais do que dois grupos OH ou ainda um grupo OH como o grupo focal e mais do que dois grupos carbonato. O número de grupos reativos neste caso é o resultado da natureza dos condensados (K) usados e do
15 grau de policondensação.

A título de exemplo, um condensado (K) de acordo com a fórmula geral 2 pode reagir através de condensação intermolecular tripla, de modo a fornecer dois policondensados diferentes (P), representados nas fórmulas gerais 6 e 7.



20

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

Existem vários modos de terminar a reação de

policondensação intermolecular. A título de exemplo, a temperatura pode ser reduzida a uma faixa em que a reação é interrompida e o produto (K) ou o policondensado (P) é estável em armazenamento.

5 É também possível desativar o catalisador, por exemplo no caso de catalisadores básicos, através da adição de ácidos de Lewis ou de ácidos de próton.

10 Em uma outra modalidade, logo que a reação intermolecular do condensado (K) tenha produzido um policondensado (P) com o grau desejado de policondensação, um produto tendo grupos reativos em relação ao grupo focal (P) pode ser adicionado ao produto (P), de modo a terminar a reação. Por exemplo, no caso de um grupo carbonato como o grupo focal, a título de exemplo, uma mono-, di- ou poliamina pode ser adicionada. No caso de um grupo hidróxi como o grupo focal, a título de exemplo, um mono-, di- ou poliisocianato, ou um composto compreendendo grupos epóxi, ou um
15 derivado ácido que reage com grupos OH, pode ser adicionado ao produto (P).

20 Os policarbonatos altamente funcionais de acordo com a invenção são principalmente preparados na faixa de pressão de 0,1 mbar a 20 bar, de modo preferido em de 1 mbar a 5 bar, em reatores ou cascatas de reação que podem ser operados em batelada, de modo semicontínuo, ou contínuo.

25 Os produtos de acordo com a invenção podem ser adicionalmente processados sem purificação adicional após a sua preparação, em virtude do ajuste acima mencionado das condições de reação e, se apropriado, em virtude da seleção do solvente adequado.

Em uma outra modalidade preferida, o produto é extraído, isto é, liberado de produtos voláteis de baixo peso molecular. Para isto, uma vez que o grau desejado de conversão tenha sido alcançado, o catalisador pode ser opcionalmente desativado e os constituintes voláteis de baixo peso molecular,

por exemplo monoálcoois, fenóis, carbonatos, cloreto de hidrogênio, ou compostos oligoméricos ou cíclicos altamente voláteis podem ser removidos através de destilação, se apropriado com a introdução de um gás, de modo preferido nitrogênio, dióxido de carbono ou ar, se apropriado sob pressão reduzida.

Em uma outra modalidade preferida, os policarbonatos de acordo com a invenção podem compreender outros grupos funcionais, além dos grupos funcionais presentes neste estágio, em virtude da reação. A funcionalização pode ocorrer durante o processo para aumentar o peso molecular, ou ainda subsequente, após ser completada a policondensação efetiva.

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

Efeitos deste tipo podem, a título de exemplo, ser alcançados através da adição, durante a policondensação, de compostos que contêm outros grupos funcionais ou elementos funcionais, tais que grupos mercapto, grupos amino primários, secundários ou terciários, grupos éter, derivados de ácidos carboxílicos, derivados de ácidos sulfônicos, derivados de ácidos fosfônicos, grupos silano, grupos siloxano, radicais arila, ou radicais alquila de cadeia longa, além de grupos hidróxi, grupos carbonato ou grupos carbamato. Exemplos de compostos, que podem ser usados para a modificação por meio de grupos carbamato são etanolamina, propanolamina, isopropanolamina, 2-(butilamino) etanol, 2-(ciclo-hexilamino) etanol, 2-amino-1-butanol, 2-(2'-aminoetóxi) etanol ou produtos de alcoxilação superior de amônia, 4-hidroxipiperidina, 1-hidroxietilpiperazina, dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, tris(hidroximetil)

aminometano, tris(hidroxietil) aminometano, etilenodiamina, propilenodiamina, hexametilenodiamina ou isofofonodiamina.

Um exemplo de um composto, que pode ser usado para a modificação com grupos mercapto, é mercaptoetanol. A título de exemplo, grupos amino terciários podem ser produzidos através da incorporação de, por exemplo, grupos éter, que podem ser gerados através da co-condensação de polieteróis diídricos ou poliídricos superiores. Radicais alquila de cadeia longa podem ser introduzidos através da reação com alcanodióis de cadeia longa, e a reação com diisocianatos de alquila ou arila gera policarbonatos tendo grupos alquila, arila, e uretano, ou grupos uréia.

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

A funcionalização subsequente pode ser alcançada através do uso de um estágio adicional do processo (estágio c)), de modo a reagir o policarbonato hiperramificado altamente funcional, altamente ramificado altamente funcional, com um reagente de funcionalização adequado, que pode reagir com os grupos OH e/ ou carbonato ou grupos carbamoila do policarbonato.

A título de exemplo, policarbonatos hiperramificados altamente funcionais, ou altamente ramificados altamente funcionais, que compreendem grupos hidróxi, podem ser modificados através da adição de moléculas, que compreendem grupos ácidos ou que compreendem grupos isocianato. A título de exemplo, policarbonatos que compreendem grupos ácidos podem ser obtidos através da reação com compostos que compreendem grupos anidrido.

Policarbonatos altamente funcionais, que compreendem grupos hidróxi, podem, além disso, ser também convertidos a poliéter polióis de policarbonato altamente funcionais, através de reação com óxidos de

alquilenos, por exemplo óxido de etileno, óxido de propileno ou óxido de butileno.

Uma grande vantagem do processo é a sua eficácia de custo. Tanto a reação para fornecer um condensado (K) ou um policondensado (P), e também a reação de (K) para (P) para fornecer policarbonatos com outros elementos ou grupos funcionais, pode ocorrer em um reator, isto sendo vantajoso a partir de um ponto de vista técnico e em termos de eficácia de custo.

As composições de moldagem de acordo com a invenção podem compreender, como componente H3), pelo menos um poliéster hiperramificado do tipo A_xB_y , em que:

x é pelo menos 1,1, de modo preferido pelo menos 1,3, em particular pelo menos 2.

y é pelo menos 2,1, de modo preferido pelo menos 2,5, em particular pelo menos 3.

Podem ser também usadas misturas das unidades A e/ ou B, naturalmente.

Um poliéster do tipo A_xB_y é um condensado composto de uma molécula com funcionalidade x , A, e uma molécula com funcionalidade y , B. A título de exemplo, pode ser mencionado um poliéster composto de ácido adípico como a molécula A ($x = 2$) e glicerol como a molécula B ($y = 3$).

Para os propósitos desta invenção, os poliésteres hiperramificados H3) são macromoléculas não- reticuladas tendo grupos hidróxi e grupos carbóxi, estes tendo não- uniformidade, tanto estrutural como molecular. A sua estrutura pode ser primeiramente baseada em uma molécula central, do mesmo modo que os dendrímeros, mas com um comprimento de cadeia não- uniforme das ramificações. Em segundo lugar, eles podem também ter uma estrutura linear com grupos pendentes funcionais, ou eles podem ainda combinar os dois extremos, tendo porções moleculares lineares e

ramificadas. Vide também, P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718, e H. Frey et al. Chem. Eur. J. 2000, 6, nº 14, 2499 para a definição de polímeros dendriméricos e hiperramificados.

“Hiperramificados”, no contexto da presente invenção, significa que o grau de ramificação (DB), isto é, o número médio de ligações dendríticas acrescido do número médio de grupos terminais por molécula, é de 10 a 99, 9%, de modo preferido de 20 a 99%, de modo particularmente preferido de 20 a 95%. “Dendrimérico”, no contexto da presente invenção, significa que o grau de ramificação é de 99,9 a 100%. Vide H. Frey et al., Acta Polym., 1997, 48, 30, e também a fórmula acima mencionada sob B1), para a definição de “grau de ramificação”.

O componente H3 possui, de modo preferido, um M_n de a partir de 300 a 30000 g/ mol, em particular de 400 a 25 000 g/ mol, e de modo muito particular de 500 a 20 000 g/ mol, determinado através de GPC, padrão PMMA, eluente dimetilacetamida.

H3 possui, de modo preferido, um número OH de a partir de 0 a 600 mg KOH/ g de poliéster, de modo preferido de a partir de 1 a 500 mg KOH/ g de poliéster, em particular de 20 a 500 mg de KOH/ g de poliéster de acordo com a DIN 53240, e de modo preferido um número COOH de a partir de 0 a 600 mg de KOH/ g de poliéster, de modo preferido de 1 a 500 mg de KOH/ g de poliéster, e em particular de 2 a 500 mg de KOH/ g de poliéster.

A T_g é, de modo preferido, de - 50°C a 140°C, e em particular de - 50 a 100°C (através de DSC, de acordo com a DIN 53765).

São preferidos, em particular, aqueles componentes H3), nos quais pelo menos um número OH ou COOH é superior a 0, de modo preferido superior a 0,1, e em particular superior a 0,5.

O componente de acordo com a invenção H3) é obtenível, em particular, através dos processos abaixo descritos, através da reação de:

(a) um ou mais ácidos dicarboxílicos, ou um ou mais derivados

dos mesmos, com um ou mais álcoois pelo menos triídricos, ou

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

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

10 Para os propósitos da presente invenção, poliésteres hiperramificados altamente funcionais H3) possuem não- uniformidade molecular e estrutural. A sua não- uniformidade molecular os distingue de dendrímeros, e eles podem, portanto, ser preparados a um custo mais baixo.

Dentre os ácidos dicarboxílicos, que podem ser reagidos de acordo com a variante (a) estão, a título de exemplo, o ácido oxálico, ácido
15 malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subético, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido undecano- α,ω -dicarboxílico, ácido dodecano- α,ω -dicarboxílico, ácido cis- e trans-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- e trans- ciclo-hexano-1,3-dicarboxílico, ácido cis- e trans-ciclo-hexano-1,4-dicarboxílico, ácido cis- e trans-
20 ciclopentano-1,2-dicarboxílico, e ácido cis- e trans-ciclopentano-1,3-dicarboxílico,

e os ácidos dicarboxílicos acima mencionados podem possuir substituição por um ou mais radicais selecionados a partir de:

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

grupos cicloalquila C_{3-12} , tais que ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclo-hexila, ciclo-heptila, ciclooctila, ciclonoila, ciclodecila,

cicloundecila e ciclododecila; são preferidos ciclopentila, ciclo-hexila e ciclo-heptila;

grupos alquilenos, tais que metileno ou etilideno, ou

grupos arila C₆₋₁₄, tais que fenila, 1-naftila, 2-naftila, 1-antrila,

5 2-antrila, 9-antrila, 1-fenantrila, 2-fenantrila, 3-fenantrila, 4-fenantrila, e 9-fenantrila, de modo preferido fenila, 1-naftila e 2-naftila, de modo particularmente preferido fenila.

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

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

É também possível usar misturas de dois ou mais dos compostos representativos acima mencionados.

Os ácidos dicarboxílicos podem ser ou usados como eles estão ou podem ser usados sob a forma de derivados.

Os derivados são, de modo preferido:

- os anidridos relevantes em forma monomérica ou ainda polimérica,

- ésteres monoalquílicos ou dialquílicos, de modo preferido ésteres monometílicos ou dimetílicos, ou os ésteres monoetílicos ou dietílicos correspondentes, ou ainda os ésteres monoalquílicos e dialquílicos derivados de álcoois superiores, tais que n-propanol, isopropanol n-butanol, isobutanol, etrc-butanol, n-pentanol, n-hexanol,

- e ésteres monovinílicos e divinílicos, e

- ésteres mistos, de modo preferido ésteres metil etílicos.

No processo de preparação preferido, é também possível usar uma mistura composta de um ácido dicarboxílico e de um ou mais de seus derivados. De modo similar, é possível usar uma mistura de dois ou mais derivados diferentes de um ou mais ácidos dicarboxílicos.

É preferível, em particular, usar o ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ou o éster monometílico ou dimetílico do mesmo. É muito particularmente preferido usar o ácido adípico.

Exemplos de álcoois pelo menos triídricos, que podem ser reagidos são: glicerol, butano-1,2,4- triol, n-pentano-1,2,5-triol, n-pentano-1,3,5-triol, n-hexano-1,2,6-triol, n-hexano-1,2,5-triol, n- hexano-1,3,6-triol, trimetilolbutano, trimetilolpropano ou ditrimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol ou dipentaeritritol; álcoois de açúcar, tais que mesoeritritol, treitol, sorbitol, manitol, ou misturas dos álcoois pelo menos triídricos acima. É preferível usar glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, e pentaeritritol.

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

Ácidos tricarboxílicos ou ácidos policarboxílicos podem ser usados na reação de acordo com a invenção ou como eles estão ou ainda sob a forma de derivados.

Os derivados são, de modo preferido:

- os anidridos relevantes ou em forma monomérica ou ainda em forma polimérica,

- ésteres mono-, di- ou triálquílicos, de modo preferido ésteres mono-, di- ou trimetílicos, ou os ésteres correspondentes mono-, di- ou trietílicos, ou ainda os mono-, di- e triésteres derivados a partir de álcoois

superiores, tais que n-propanol, isopropanol n-butanol, isobutanol, terc-butanol, n- pentanol ou ainda os ésteres mono-, di- ou trivinílicos.

- e os ésteres metil etílicos mistos.

5 Para os propósitos da presente invenção, é também possível usar uma mistura, composta de um ácido tri- ou policarboxílico e de um ou mais de seus derivados. Para os propósitos da presente invenção, é igualmente possível usar uma mistura de dois ou mais derivados diferentes de um ou mais ácidos tri- ou policarboxílicos, de modo a obter o componente H3).

Exemplos de dióis usados para a variante (b) da presente
10 invenção são etileno glicol, propano-1,2- diol, propano-1,3-diol, butano-1,2- diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-2,3-diol, pentano-1,2- diol, pentano-1,3-diol, pentano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, pentano-2,3-diol, pentano-2,4- diol, hexano-1,2-diol, hexano-1,3-diol, hexano-1,4-diol, hexano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,5-diol, heptano-1,2-diol, 1,7-heptanodiol,
15 1,8-octanodiol, 1,2-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,5-hexandieno-3,4-diol, ciclopentanodióis, ciclo-hexanodióis, inositol e seus derivados, (2)-metilpentano-2,4-diol, 2,4-dimetilpentano-2,4-diol, 2-etilexano-1,3-diol, 2,5-dimetilexano-2,5-diol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, pinacol, dietileno glicol,
20 trietileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol, polietileno glicóis HO (CH₂CH₂O)_n-H ou propileno glicóis HO (CH[CH₃]CH₂O)_n-H ou misturas de dois ou mais compostos representativos dos compostos acima, em que n é um número inteiro e n = 4. Um, ou ainda ambos, dos grupos hidróxi neste caso nos dióis acima mencionados podem ser também substituídos por grupos SH.
25 São preferidos etileno glicol, propano-1,2- diol, e dietileno glicol, trietileno glicol, dipropileno glicol, e tripropileno glicol.

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

Os álcoois pelo menos triídricos de acordo com a variante (a) do processo podem ter grupos hidróxi, todos os quais possuem idêntica reatividade. São também preferidos, neste caso, os álcoois pelo menos triídricos, cujos grupos OH possuem inicialmente reatividade idêntica, mas em que a reação com pelo menos um grupo ácido pode induzir um decréscimo na reatividade dos grupos OH remanescentes como um resultado de efeitos estéricos ou eletrônicos. A título de exemplo, isto aplica-se quando trimetilolpropano ou pentaeritritol é usado.

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

A reatividade diferente dos grupos funcionais neste caso derivam ou de causas químicas (por exemplo, grupo OH primário/secundário/ terciário) ou de causas estéricas.

A título de exemplo, o triol pode compreender um triol, que possui grupos hidróxi primários e secundários, um exemplo preferido sendo glicerol.

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

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

O processo de acordo com a invenção é executado na presença de um solvente. Exemplos de compostos adequados são hidrocarbonetos, tais que parafinas ou aromáticos. Parafinas particularmente adequadas são n-heptano e ciclo-hexano. Aromáticos particularmente adequados são tolueno, orto- xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno sob a forma de uma mistura de isômeros, etilbenzeno, clorobenzeno e orto- e meta- diclorobenzeno. Outros

solventes muito particularmente adequados na ausência de catalisadores ácidos são: éteres, tais que dioxano ou tetraidrofurano, e cetonas, tais que metil etil cetona e metil isobutil cetona.

De acordo com a invenção, a quantidade de solvente adicionada é de, pelo menos, 0,1%, em peso, com base no peso dos materiais de partida suados e a serem reagidos, de modo preferido pelo menos 1%, em peso, e de modo particularmente preferido de pelo menos 10%, em peso. É também possível usar excessos de solvente, com base no peso dos materiais de partida usados e a serem reagidos, por exemplo de 1,01 a 10 vezes a quantidade. Quantidades de solvente de mais do que 100 vezes o peso dos materiais de partida usados e a serem reagidas não são vantajosas, porque a taxa de reação diminui, de modo acentuado, em concentrações bastante mais baixas dos reagentes, fornecendo períodos de tempo de reações não economicamente longos.

De modo a executar o processo preferido de acordo com a invenção, as operações podem ser suadas na presença de um agente de desidratação como o aditivo, adicionado no início da reação. Exemplos adequados são peneiras moleculares, em particular a peneira molecular 4 Å, MgSO_4 e Na_2SO_4 . Durante a reação, é também possível adicionar agente de desidratação adicional ou substituir o agente de desidratação pelo agente de desidratação fresco. Durante a reação, é também possível remover a água ou o álcool formado através de destilação e, por exemplo, usar um sifão de água.

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

Para os propósitos da presente invenção, exemplos de catalisadores inorgânicos ácidos são o ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosfônico, ácido hipofosforoso, hidrato de sulfato de alumínio, alúmen, sílica

gel ácido (pH = 6, em particular = 5), e óxido de alumínio ácido. Exemplos de outros compostos, que podem ser usados como catalisadores inorgânicos ácidos são os compostos de alumínio da fórmula geral Al(OR)_3 e titanatos da fórmula geral Ti(OR)_4 , em que cada um dos radicais R pode ser idêntico ou diferente e é selecionado independentemente dos outros, a partir de:

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

- radicais cicloalquila C_{3-12} , tais que ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclo-hexila, ciclo-heptila, ciclooctila, ciclonoila, ciclodecila, cicloundecila, e ciclododecila; são preferidos ciclopentila, ciclo-hexila, e ciclo-heptila.

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

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

Catalisadores orgânicos ácidos preferidos são compostos orgânicos ácidos tendo, a título de exemplo, grupos fosfato, grupos de ácido sulfônico, grupos sulfato, ou grupos de ácido fosfônico. São em particular preferidos os ácidos sulfônicos, tais que o ácido para-toluenossulfônico. Trocadores iônicos ácidos podem ser também usados como catalisadores orgânicos ácidos, por exemplo resinas de poliestireno compreendendo grupos de ácido sulfônico e reticuladas com cerca de 2 mol% de divinil benzeno.

É também possível usar combinações de dois ou mais dos

catalisadores acima mencionados. É também possível usar uma forma imobilizada destes catalisadores orgânicos ou organometálicos, ou ainda catalisadores inorgânicos, que assumem a forma de moléculas distintas.

Se a intenção for a de usar catalisadores orgânicos, organometálicos ou inorgânicos ácidos, de acordo com a invenção a quantidade usada é de 0,1 a 10%, em peso, de modo preferido de 0,2 a 2%, em peso, do catalisador.

O processo de acordo com a invenção é executado sob gás inerte, por exemplo sob dióxido de carbono, nitrogênio, ou um gás nobre, dentre os quais pode ser particularmente mencionado o argônio. O processo de acordo com a invenção é executado em temperaturas de a partir de 60 a 200°C. É preferível operar em temperaturas de 130 a 180°C, em particular de até 150°C, ou abaixo desta temperatura. Temperaturas máximas de até 145°C são particularmente preferidas, e temperaturas de até 135°C são muito particularmente preferidas.

As condições de pressão para o processo de acordo com a invenção não são críticas em si. É possível operar em pressão bastante reduzida, por exemplo em de 10 a 500 mbar. O processo de acordo com a invenção pode ser também executado em pressões acima de 500 mbar. Uma reação em pressão atmosférica é preferida devido a razões de simplicidade; no entanto, a condução em pressão ligeiramente aumentada é também possível, por exemplo de até 1200 mbar. É também possível operar em uma pressão bastante aumentada, por exemplo em pressões de até 10 bar. A reação em pressão atmosférica é preferida.

O período de tempo de reação para o processo de acordo com a invenção é, de modo usual, de 10 minutos a 25 horas, de modo preferido de 30 minutos a 10 horas, e de modo particularmente preferido de uma a 8 horas.

Uma vez terminada a reação, os poliésteres hiperramificados altamente funcionais podem ser facilmente isolados, por exemplo através da

remoção do catalisador através de filtração e concentração da mistura, o processo de concentração sendo, neste caso, usualmente executado em pressão reduzida. Outros métodos de elaboração com boa adequabilidade são a precipitação após a adição da água, seguida pela lavagem e secagem.

5 Componente H3) pode ser também preparado na presença de enzimas ou produtos de decomposição de enzimas (de acordo com a DE-A 101 63163). Para os propósitos da presente invenção, o termo catalisadores orgânicos ácidos não inclui os ácidos dicarboxílicos reagidos de acordo com a invenção.

10 É preferível usar lipases ou esterases. Lipases e esterases com boa adequabilidade são *Candida cylindracea*, *Candida Lipolytica*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geotrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor Mihei*, *pig pancreas*, *pseudomonas spp.*, *pseudomonas fluorescentes*,
15 *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii*, ou esterase de *Nacillus spp.* e *Bacillus thermoglucosidasius*. Lipase B de *Candida antarctica* é particularmente preferida. As enzimas relacionadas estão comercialmente disponíveis, por
20 exemplo de Novozymes Biotec Inc., Dinamarca.

 A enzima é usada, de modo preferido, em forma imobilizada, por exemplo em sílica gel ou Lewatit®. Os processos para a imobilização das enzimas são em si conhecidos, por exemplo de Kurt Faber, "Biotransformations in organic chemistry", 3ª Edição, 1997, Springer Verlag,
25 Capítulo 3.2 "Immobilization", páginas 345-356. Enzimas imobilizadas estão comercialmente disponíveis, por exemplo de Novozymes Biotec. Inc., Dinamarca.

 A quantidade de enzima imobilizada usada é de 0,1 a 20%, em peso, em particular de 10 a 15%, em peso, com base no peso total dos

materiais de partida usados e a serem reagidos.

O processo de acordo com a invenção é executado em temperaturas acima de 60°C. É preferido operar em temperaturas de 100°C ou abaixo daquela temperatura. São preferidas temperaturas de até 80°C, sendo
5 preferidas temperaturas de 62 a 75°C, e são ainda mais preferidas temperaturas de 65 a 75°C.

O processo de acordo com a invenção é executado na presença de um solvente. Exemplos de compostos adequados são hidrocarbonetos, tais que parafinas ou aromáticos. Parafinas particularmente adequadas são n-
10 heptano e ciclo-hexano. Aromáticos particularmente adequados são tolueno, orto- xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno sob a forma de uma mistura de isômeros, etilbenzeno, clorobenzeno e orto- e meta- diclorobenzeno. Outros solventes muito particularmente adequados são: éteres, tais que dioxano ou tetraidrofurano, e cetonas, tais que metil etil cetona e metil isobutil cetona.

15 A quantidade de solvente adicionada é de pelo menos 5 partes, em peso, com base no peso dos materiais de partida usados e a serem reagidos, de modo preferido pelo menos 50 partes em peso, e de modo particularmente preferido pelo menos 100 partes, em peso. Quantidades de mais do que 10.000 partes, em peso, de solvente são indesejáveis, porque a
20 taxa de reação diminui, de modo acentuado, em concentrações bastante mais baixas, proporcionando períodos de tempo de reação não economicamente longos.

O processo de acordo com a invenção é executado em pressões acima de 500 mbar. É preferida a reação sob pressão atmosférica ou sob
25 pressão ligeiramente aumentada, por exemplo de até 1200 mbar. É também possível operar sob pressão bastante aumentada, por exemplo em pressões de até 10 bar. A reação em pressão atmosférica é preferida.

O período de tempo de reação para o processo de acordo com a invenção é, de modo usual, de 4 horas a 6 dias, de modo preferido de 5

horas a 5 dias, e de modo particularmente preferido de 8 horas a 4 dias.

Uma vez terminada a reação, os poliésteres hiperramificados altamente funcionais podem ser isolados, por exemplo pela remoção da enzima através de filtração e concentração da mistura, o processo de
5 concentração sendo executado, de modo usual, sob pressão reduzida. Outros métodos de elaboração com boa adequabilidade são a precipitação após a adição da água, seguida pela lavagem e secagem.

Os poliésteres hiperramificados, altamente funcionais, obteníveis através do processo da invenção, são caracterizados por conteúdos
10 particularmente baixos de material descolorido e resinificado. Para a definição de polímeros hiperramificados, vide também: P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 1952, 74, 2718, e A. Sunder et al., *Chem. Eur. J.* 2000, 6, nº 1, 1-8. No entanto, no contexto da presente invenção, “hiperramificado altamente funcional” significa que o grau de ramificação, isto é, o número médio de
15 ligações dendríticas, acrescido do número médio de grupos terminais por molécula é e 10 a 99,9%, de modo preferido de 20 a 99%, de modo particularmente preferido de 30 a 90% (vide, em conexão com isto, H. Frey et al. *Acta Polym.*, 1997, 48, 30).

Os poliésteres de acordo com a invenção possuem uma massa
20 molar M_w de a partir de 500 a 50 000 g/ mol, de modo preferido de 1000 a 20 000 g/ mol, de modo particularmente preferido de 1000 a 19 000 g/ mol. A polidispersividade é de 1,2 a 50, de modo preferido de 1,4 a 40, de modo particularmente preferido de 1,5 a 30, e de modo muito particularmente preferido de 1,5 a 10. Eles são usualmente muito solúveis, isto é, podem ser
25 preparadas soluções claras usando até 50%, em peso, em alguns casos até 80%, em peso, dos poliésteres de acordo com a invenção em tetraidrofurano (THF), acetato de n-butila, etanol e numerosos outros solventes, sem partículas de gel detectáveis a olho nu.

Os poliésteres hiperramificados altamente funcionais de

acordo com a invenção possuem terminação carbóxi, possuem terminação carbóxi e hidróxi, e, de modo preferido, possuem terminação hidróxi.

Se for usada uma mistura dos componentes H2 e H3), as razões dos componentes H2: H3) são, de modo preferido, de 1:20 a 20:1, em particular de 1:15 a 15:1, de modo muito particular de 1:5 a 5:1.

Preparação das composições de moldagem

As composições de moldagem termoplásticas de acordo com a invenção são preparadas através de processos em si conhecidos, através da mistura dos componentes. Pode ser vantajoso misturar previamente os componentes individuais. É também possível misturar os componentes em solução e remover os solventes. Exemplos de solventes orgânicos adequados são clorobenzeno, misturas de clorobenzeno e cloreto de metileno, ou misturas de clorobenzeno e hidrocarbonetos aromáticos, tais que tolueno. É preferível operar sem solventes clorados. A título de exemplo, extrusoras ventiladas podem ser usadas para evaporar o solventes a partir das misturas.

Os componentes A a D (por exemplo secos) e, se apropriado E a H - ou, no caso da preparação *in situ* acima mencionada do copolímero D, a mistura dos componentes A, B, C, D1 e D2, e, se apropriado E a H- podem ser misturados através de qualquer dos métodos conhecidos. Eles são, de modo preferido, misturados em temperaturas de 200 a 320°C através de extrusão, amassamento ou laminação dos componentes de um modo conjunto, o componente tendo, neste caso, sido previamente isolado a partir da solução obtida durante a reação de polimerização ou a partir da dispersão aquosa.

Deste modo, um processo para a preparação das composições de moldagem de acordo com a invenção foi também encontrado através da mistura dos componentes secos A a D (ou D1 e D2) - e, se apropriado, E a H, a de 200 a 320°C.

As composições de moldagem termoplásticas de acordo com a invenção podem ser processadas através dos métodos conhecidos de

processamento de termoplásticos, por exemplo, através de extrusão, moldagem por injeção, calandragem, moldagem por sopro, ou sinterização.

As composições de moldagem de acordo com a invenção podem ser usadas para a produção de corpos moldados, fibras e películas.

5 Elas podem, além disso, de modo particularmente preferido, ser usadas para a produção de partes de carroçaria.

Em particular, as composições de moldagem são adequadas para a produção de partes de carroceria (por exemplo, no setor automotivo), de modo particularmente preferido para partes de carroceria exteriores de grande área superficial, tais que chassis, portas traseiras, capôs, etc.

10 A invenção também provê portanto, moldagens correspondentes, fibras, ou películas e partes de carroceria.

As composições de moldagem de acordo com a invenção, e corpos moldados, fibras e películas, em particular, são caracterizadas por uma boa dureza e um desempenho de processamento aperfeiçoado.

15 A invenção é descrita, em maiores detalhes, por meio dos exemplos abaixo.

Exemplos

O tamanho de partícula médio e a distribuição de tamanho de partícula foram determinados a partir da distribuição de peso cumulativa em uma amostra, após a ignição e a dispersão por ultra-som.

Os tamanhos de partícula médios são, em todos os casos, a média em peso dos tamanhos de partícula, conforme determinado por meio de uma ultracentrífuga analítica, usando o método de W. Scholtan e H. Lange, 25 Kolloid-Z, e Z- Polymere 250 (1972), páginas 782-796. A medição através de ultracentrífuga fornece a distribuição de peso cumulativa do diâmetro de partícula de uma amostra. A partir disto, é possível deduzir que percentual em peso das partículas possui um diâmetro igual ou menor do que um tamanho particular. O diâmetro de partícula médio, que é também denominado o valor

d_{50} da distribuição de peso cumulativa, é definido, neste caso, como aquele diâmetro de partícula, no qual 50%, em peso, das partículas possuem um diâmetro menor do que aqueles correspondentes a d_{50} . Para descrever a amplitude da distribuição de tamanho de partícula das partícula de borracha, os valores d_{10} e d_{90} , fornecidos pela distribuição de peso cumulativa são utilizados em conjunto com o valor d_{50} (diâmetro de partícula médio). O d_{10} e o d_{90} da distribuição de peso cumulativa são utilizados em conjunto com o valor d_{50} (diâmetro de partícula médio). O d_{10} e o d_{90} da distribuição de peso cumulativa são definidos de modo similar ao d_{50} , com a diferença de que eles são baseados em, respectivamente, 10 e 90%, em peso, das partículas. O quociente $Q = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ é uma medida da amplitude de distribuição do tamanho de partícula.

São usados os componentes que se seguem:

A: tereftalato de polibutileno com um índice de viscosidade VZ de 130 ml/ g, medido de acordo com a DIN 53 727 em uma solução a 0,5% de concentração, em peso, a 25°C, em fenol/ o-diclorobenzeno a 1: 1, compreendendo 0,65%, em peso, com base em A, de tetraestearato de pentaeritritol.

B1: polímero de enxerto com partículas finas, preparado a partir de:

b1) 16 g de acrilato de butila e 0,4 g de acrilato de triciclododecenila, que haviam sido aquecidos a 60°C em 150 g de água, com a adição de 1 g de sal de sódio de um ácido parafinossulfônico, 0,3 g de persulfato de potássio, 0,3 g de hidrogeno carbonato de sódio, e 0,15 g de pirofosfato de sódio, com agitação. 10 minutos após o início da reação de polimerização, e dentro de um período de 3 horas, uma mistura composta de 82 g de acrilato de butila e 1,6 g de acrilato de triciclododecenila foi adicionado. Uma vez que a adição do monômero estivesse terminada, a agitação era continuada durante uma hora. O látex resultante do polímero de acrilato de

butila reticulado possuía um conteúdo de sólidos de 40%, em peso, e o tamanho de partícula médio (média em peso) foi determinado como 76 nm, e a distribuição de tamanho de partícula foi estreita (quociente $Q = 0,29$).

b2) 150 g do látex de acrilato de polibutila, obtido como em b1) foram misturados com 40 g de uma mistura composta de estireno e acrilonitrila (razão em peso de 75:25), e com 60 g de água, e aquecida a 65°C durante 4 horas, com agitação, após a adição de um adicional de 0,03 g de persulfato de potássio e 0,05 g de peróxido de lauroíla. Uma vez terminada a reação de copolimerização por enxerto, o produto da polimerização foi precipitado a partir da dispersão por meio de uma solução de cloreto de cálcio a 95°C, lavado com água, e secado em uma corrente de ar quente. O grau de enxerto do copolímero de enxerto foi de 35%, e o tamanho médio de partícula foi de 91 nm.

B2: um copolímero de enxerto de partícula grossa, preparado como se segue:

b3) os materiais que se seguem foram adicionados a 60°C, durante o curso de 3 horas, a uma carga inicial composta de 1,5 g do látex preparado como em b1), após a adição de 50 g de água e 0,1 g de persulfato de potássio; em primeiro lugar, uma mistura composta de 49 g de acrilato de butila e 1 g de acrilato de triciclodecenila, e em segundo lugar uma solução de 0,5 g do sal de sódio de um ácido parafinossulfônico C_{12-18} em 25 g de água. A polimerização foi então continuada durante 2 horas. O látex resultante do polímero de acrilato de butila reticulado possuía um conteúdo de sólidos de 40%. O tamanho de partícula médio (média em peso) do látex foi determinado como 430 nm, e a distribuição de tamanho de partícula foi estreita ($Q = 0,1$).

b4) 150 g do látex obtido como em b3) foram misturados com 20 g de estireno e 60 g de água e aquecidos durante 3 horas a 65°C, com agitação, após a adição de um adicional de 0,03 g de persulfato de potássio e

0,05 g de peróxido de lauroíla. A dispersão obtida durante esta reação de copolimerização por enxerto foi então polimerizada durante um período adicional de 4 horas com 20 g de uma mistura composta de estireno e acrilonitrila, em uma razão, em peso de 75: 25. O produto da reação foi então precipitado a partir da dispersão por meio de uma solução de cloreto de cálcio a 95°C, isolado, lavado com água, e secado em uma corrente de ar quente. O grau de enxerto do copolímero de enxerto foi determinado em 35%, e o tamanho de partícula médio das partículas de látex foi de 510 nm.

C1: um copolímero composto de 81%, em peso, de estireno e 19%, em peso, de acrilonitrila, preparado através de polimerização em solução contínua, conforme descrito no Kunstsstoff-Handbuch [Plastics Handbook], ed. R. Vieweg e G. Daumiller, volume 5, "Polystyrol " [Polystyrene], Hanser - Verlag, Munique, 1969, às págs. 122- 124. O índice de viscosidade (determinado de acordo com a DIN 53727 em uma solução a 0,5% de concentração, em peso, em dimetilformamida a 23°C) foi de 72 ml/g, correspondendo a uma massa molar média em peso de 174 000 g/mol.

Ccomp1: terpolímero composto de 68%, em peso, de estireno, 29,9%, em peso, de acrilonitrila, e 2,1%, em peso, de anidrido maleico com um índice de viscosidade de 65 ml/ g (medido em uma solução a 0,5% de concentração, em peso, em dimetilformamida a 23°C).

Ccomp2: poli (metileno (isocianato de fenileno), com um conteúdo de NCO de 31,2%, em peso (determinado de acordo com a DIN 53185) e com uma viscosidade de 200 mPa a 25°C (determinado de acordo com a DIN EN ISO 3219 (por exemplo Lupranat® M20A de BASF Aktiengesellschaft).

D1: obtido através de extrusão em $T = 260^{\circ}\text{C}$ de 50% de um copolímero composto de 93%, em peso, de MMA, 2%, em peso, de acrilato de n-butila, e 5%, em peso, de metacrilato de glicidila, com um índice de viscosidade de 66 ml/ g (medido em uma solução a 0,5% de concentração, em

peso, em clorofórmio a 23°C), com 50% de tereftalato de polibutileno [por exemplo, Ultradur® B 4500, caracterizado por um índice de viscosidade de 130 (medido a 0,5% em uma solução a 0,5% de concentração, em peso, composta de fenol/ o-diclorobenzeno)].

- 5 Dcomp: copolímero composto de 93%, em peso, de MMA, 2%, em peso, de acrilato de n-butila, e 5%, em peso, de metacrilato de glicidila com um índice de viscosidade de 66 ml /g (medido em uma solução a 0,5% de concentração, em peso, em clorofórmio a 23°C).

E1: Talco IT- Extra, produtor: Norwegian Talc

- 10 $X_{10} = 1,7 \mu\text{m}$, $X_{90} = 10,82 \mu\text{m}$ [determinado por meio de dispersão luminosa, os minerais tendo sido homogeneizados em uma célula em suspensão em uma mistura de água desionizada e 1% do tensoativo CV – K8 (comercializado por: CV-Chemievertrieb, Hanover) (agitador magnético, taxa de rotação 60 rpm). PH da suspensão aquosa: 8,5.

- 15 E2: fibra de vidro com tamanho de epóxi silano e com diâmetro de fibra de $10 \mu\text{m}$ (por exemplo, PPG 3786)

F1: hidrato de ácido cítrico, pureza de 99%, Aldrich

- 20 H: um éster multicomponente de alto peso molecular, composto de pentaeritritol e de ácidos carboxílicos com uma viscosidade de 110 a 150 mPa*s a 80°C (Loxiol® G 70 S de Cognis).

Preparação de corpos moldados termoplásticos

Os componentes A) a H) foram misturados em de 250 a 280°C em uma extrusora de parafuso duplo (ZSK 30 de Werner & Pfleiderer), extrudados, resfriados e transformados em pelotas.

- 25 As pelotas secas foram processadas em de 260 a 280°C para fornecer amostras pequenas convencionais, amostras de teste ISO e discos (60 x 3 mm), a temperatura do corpo moldado sendo de 80°C.

A resistência ao calor das amostras foi determinada por meio do ponto de amolecimento Vicat. O ponto de amolecimento Vicat foi

determinado de acordo com a DIN 53 460 em amostras pequenas convencionais, usando uma força de 49,05 N e um aumento de temperatura de 50 K por hora.

5 A escoabilidade das composições de moldagem foi determinada de acordo com a DIN 53735, em uma temperatura de 250°C, com carga de 10 kg. A estabilidade em fusão foi determinada com base na alteração no valor de MVI, após o aquecimento (280°C, 20 minutos).

A resistência ao impacto entalhado foi testada de acordo com a ISO 179 1eA, em temperatura ambiente, em amostras ISO.

10 A Tabela 1 fornece as misturas e as propriedades das composições de moldagem termoplásticas.

Tabela 1:

Composição de moldagem.	comp 1	2	comp 3	comp 4	5	comp 6	7	8	9
Componente [% em peso]									
A	65	60	65	64,7	60	49,5	44,5	44,3	49,5
B1	25	25	25	24,8	12,5	30	30	30	12,5
B2	-	-	-	-	12,5	-	-	-	12,5
C1	10	5	5	5	5	10	5	5	5
Ccomp1	-	-	-	5	-	-	-	-	-
Ccomp2	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-
D1	-	10	-	-	10	-	10	10	10
Dcomp	-	-	5	-	-	-	-	-	-
E1	-	-	-	-	-	10	10	10	-
E2	-	-	-	-	-	-	-	-	10
F	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-
H1	-	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5
Vicat B [°C]	108	110	110	109	110	112	112	113	167
ak, RT [kJ/m ²]	6,3	14,1	12,1	8,6	16,2	5,3	11,0	12,1	5,9
W _s -30°C [Nm]	2	39	26	8	51	1	18	21	2
ΔMVI [%]	-15	4	17	45	5	-19	7	8	6

REIVINDICAÇÕES

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

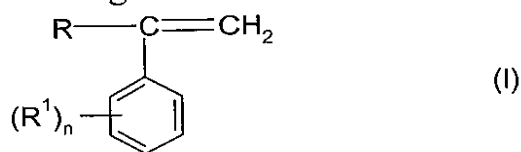
A) de 10 a 97,5%, em peso, de pelo menos um poliéster termoplástico A,

B) de 1 a 97,5%, em peso, de pelo menos um polímero de enxerto B, composto de:

b1) de 40 a 80%, em peso, de uma base de enxerto, composta de um polímero elastomérico B1, baseado em acrilatos de alquila tendo de 1 a 8 átomos de carbono no radical alquila, em etileno / propileno, em dienos, em siloxanos, e com uma temperatura de transição vítrea abaixo de 0°C,

b2) de 20 a 60%, em peso, de um enxerto B2, composto de:

b21) de 60 a 95%, em peso de estireno ou de estirenos substituídos B21 da fórmula geral I:



em que R é um radical alquila C₁₋₈ ou hidrogênio e R¹ é um radical alquila C₁₋₈ e n é 1, 2, ou 3, ou uma mistura destes, e

b22) de 5 a 40%, em peso, de pelo menos uma nitrila insaturada B22,

C) de 1 a 97,5%, em peso, de pelo menos um copolímero termoplástico C, composto de:

c1) de 60 a 85%, em peso, de estireno ou de estirenos substituídos C1 da fórmula geral I, ou uma mistura dos mesmos, e

c2) de 15 a 40%, em peso, de pelo menos uma nitrila insaturada C2,

D) de 0,5 a 50%, em peso, de pelo menos um copolímero D, obtenível através da reação de:

d1) de 5 a 95%, em peso, de pelo menos um polímero de

metacrilato termoplástico D1, que compreende pelo menos um tipo de grupos funcionais, selecionados a partir de epóxi, carbóxi, hidróxi, anidrido, e oxazolina, com

d2) de 5 a 95%, em peso, de pelo menos um poliéster termoplástico D2,

E) de 0 a 40%, em peso, de pelo menos uma carga E,

F) de 0 a 2%, em peso, de pelo menos um ácido orgânico F,

G) de 0 a 25%, em peso, de pelo menos um composto de fósforo isento de halogênio G,

H) de 0 a 45%, em peso, de outros aditivos H,

em que a soma dos componentes A a H perfaz 100%.

2. Composição de moldagem de acordo com a reivindicação 1,

caracterizada pelo fato de compreender:

A) de 10 a 93%, em peso;

B) de 3 a 50%, em peso;

C) de 3 a 50%, em peso;

D) de 1 a 30%, em peso.

3. Composição de moldagem de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que a base de enxerto B1 do copolímero de enxerto B é composta de:

b11) de 70 a 99,9%, em peso, de pelo menos um acrilato de alquila B11 tendo de 1 a 8 átomos de carbono no radical alquila,

b12) de 0 a 30%, em peso, de outro monômero monoetilenicamente insaturado copolimerizável B12, ou uma mistura destes,

e

b13) de 0,1 a 5%, em peso, de um monômero polifuncional B13 copolimerizável, que causa a reticulação,

em que a soma de B11, B12, e B13 perfaz 100%, em peso.

4. Composição de moldagem de acordo com as reivindicações

1 a 3, caracterizada pelo fato de que o copolímero C é composto de 70 a 83%, em peso, de estireno, e de 17 a 30%, em peso, de acrilonitrila.

5 5. Composição de moldagem de acordo com as reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o polímero de metacrilato D1 é composto de:

d11) de 80 a 99,9%, em peso, de metacrilato de metila D11,

d12) de 0 a 19,9%, em peso, de pelo menos um outro acrilato ou metacrilato D12, e

10 d13) de 0,1 a 10%, em peso, de pelo menos um monômero D13, que compreende pelo menos um tipo de grupos funcionais, selecionados a partir de epóxi, carboxila, hidroxila, anidrido e oxazolina, em que a totalidade de D11, D12, e D13 perfaz 100%, em peso.

15 6. Composição de moldagem de acordo com as reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que metacrilato de glicidila, éter alil glicidílico, éter isopropenil glicidílico, ou uma mistura destes, é usada como o monômero D13.

7. Composição de moldagem de acordo com as reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que o copolímero D é obtenível através de composição de fusão do polímero de metacrilato D1 com o poliéster D2.

20 8. Uso de composições de moldagem como definidas nas reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de ser para a produção de corpos moldados, fibras e películas.

25 9. Corpo moldado, fibras, ou películas, caracterizados pelo fato de serem obteníveis a partir das composições de moldagem como definidas nas reivindicações 1 a 7.

RESUMO

“COMPOSIÇÃO DE MOLDAGEM TERMOPLÁSTICA, USO DE COMPOSIÇÕES DE MOLDAGEM, E, CORPO MOLDADO, FIBRAS, OU PELÍCULAS”

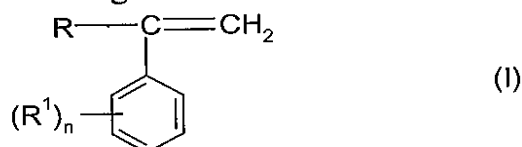
5 Composições de moldagem termoplásticas, que compreendem:
A) de 10 a 97, 5%, em peso, de pelo menos um poliéster termoplástico A,

B) de 1 a 97,5%, em peso, de pelo menos um polímero de enxerto B, composto de:

10 b1) de 40 a 80%, em peso, de uma base de enxerto, composta de um polímero elastomérico B1 baseado em acrilatos de alquila tendo de 1 a 8 átomos de carbono no radical alquila, em etileno / propileno, em dienos, em siloxanos, e com uma temperatura de transição vítrea abaixo de 0°C,

b2) de 20 a 60%, em peso, de um enxerto B2, composto de:

15 b21) de 60 a 95%, em peso, de estireno ou de estirenos substituídos B21 da fórmula geral I:



em que R é um radical alquila C₁₋₈ ou hidrogênio e R¹ é um radical alquila C₁₋₈ e n é 1, 2, ou 3, ou uma mistura destes, e

20 b22) de 5 a 40%, em peso, de pelo menos uma nitrila insaturada B22,

C) de 1 a 97,5%, em peso, de pelo menos um copolímero termoplástico C, composto de:

c1) de 60 a 85%, em peso, de estireno ou de estirenos substituídos C1 da fórmula geral I, ou uma mistura dos mesmos, e

25 c2) de 15 a 40%, em peso, de pelo menos uma nitrila insaturada C2,

D) de 0,5 a 50%, em peso, de pelo menos um copolímero D,

obtenível através de reação de:

d1) de 5 a 95%, em peso, de pelo menos um polímero de metacrilato termoplástico D1, que compreende pelo menos um tipo de grupos funcionais, selecionados a partir de epóxi, carbóxi, hidróxi, anidrido, e oxazolina, com

d2) de 5 a 95%, em peso, de pelo menos um poliéster termoplástico D2,

E) de 0 a 40%, em peso, de pelo menos uma carga E,

F) de 0 a 2%, em peso, de pelo menos um ácido orgânico F,

G) de 0 a 25%, em peso, de pelo menos um composto de fósforo isento de halogênio G,

H) de 0 a 45%, em peso, de outros aditivos H,

em que a totalidade dos componentes A a H perfaz sempre

100.