



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 341 129**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

C08L 87/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06792619 .6**

96 Fecha de presentación : **31.07.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1913089**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.04.2008**

54

Título: **Masas de moldeo termoplásticas a base de poliésteres y de copolímeros de estireno.**

30

Prioridad: **04.08.2005 DE 10 2005 037 329**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.06.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.06.2010

73

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

72

Inventor/es: **Weber, Martin y**
Hopfenspirger, Xaver

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 341 129 T3

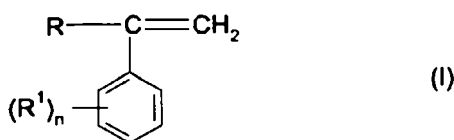
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

DESCRIPCIÓN

Masas de moldeo termoplásticas a base de poliésteres y de copolímeros de estireno.

La invención se refiere a masas de moldeo termoplásticas, que contienen

- A) desde un 10 hasta un 97,5% en peso de, al menos, un poliéster termoplástico A,
- B) desde un 1 hasta un 97,5% en peso de, al menos, un polímero de injerto B constituido por
 - b1) desde un 40 hasta un 80% en peso de una base para el injerto constituida por un polímero elástico de caucho B1 a base de acrilatos de alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono en el resto alquilo, etileno/propileno, dienos o siloxanos y con una temperatura de transición vítrea situada por debajo de 0°C,
 - b2) desde un 20 hasta un 60% en peso de un revestimiento por injerto B2 formado por
 - b21) desde un 60 hasta un 95% en peso de estireno o de estirenos sustituidos B21 de la fórmula general I



en la que R significa un resto alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono o significa hidrógeno y R¹ significa un resto alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono y n tiene el valor de 1, de 2 o de 3, o sus mezclas y

- b22) desde un 5 hasta un 40% en peso de, al menos, un nitrilo insaturado B22,
- C) desde un 1 hasta un 97,5% en peso de, al menos, un copolímero termoplástico C constituido por,
 - c1) desde un 60 hasta un 85% en peso de estireno o de estirenos sustituidos C1 de la fórmula general I o sus mezclas y
 - c2) desde un 15 hasta un 40% en peso de, al menos, un nitrilo insaturado C2,
- D) desde un 0,5 hasta un 50% en peso de, al menos, un copolímero D, que puede obtenerse por medio de la reacción de
 - d1) desde un 5 hasta un 95% en peso de, al menos, un polímero de metacrilato termoplástico D1, que contiene, al menos, un tipo de grupos funcionales, elegidos entre epoxi, carboxilo, hidroxilo, anhídrido y oxazolina, con
 - d2) desde un 5 hasta un 95% en peso de, al menos, un poliéster termoplástico D2,
- E) desde 0 hasta un 40% en peso de, al menos, un material de carga E,
- F) desde 0 hasta un 2% en peso de, al menos, un ácido orgánico F,
- G) desde 0 hasta un 25% en peso de, al menos, un compuesto del fósforo exento de halógeno G,
- H) desde 0 hasta un 45% en peso de otros aditivos H,

dando siempre el 100% la suma de los componentes A hasta H.

Por otra parte, la invención se refiere al empleo de las masas de moldeo termoplásticas, de conformidad con la invención, para la obtención de fibras, de láminas y de cuerpos moldeados, así como a los cuerpos moldeados de cualquier tipo, que pueden ser obtenidos en este caso.

Se conocen desde hace mucho tiempo (DE-A 27 58 497, DE-A 19 845 317) mixturas de polímeros, que están constituidas por poliésteres y por copolímeros del estireno, tales como por ejemplo el ABS (polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno) o ASA (polímeros de acrilonitrilo-estireno-acrilato). Estos productos presentan una buena estabilidad dimensional en comparación con la de los poliésteres, por lo cual estas masas de moldeo encuentran aplicación, ante todo, en el sector del automóvil.

ES 2 341 129 T3

La tenacidad de los productos de este tipo requiere ser mejorada, como consecuencia de la incompatibilidad entre los componentes.

Por consiguiente, se conocen por la literatura diversos postulados, para mejorar la compatibilidad de las fases, empleándose, ante todo, copolímeros del estireno funcionalizados (EP-A 284 086, US 4,902,749, US 5,310,793, Lee P.-C., Kuo W.-F., Chang F.-C., polímero 1994, 35, 5641) y copolímeros de acrilato reactivos (EP-A 573 680, US 4,352,904, Hage E., Hale W., Keskkula, Paul D.R. Polymer, 1997, 38, 3237).

De este modo, los autores F.-C. Chang et. al (Polymer 35, 5641, 1994) describen, por ejemplo, un método para compatibilizar el PBT y el ABS. En este caso se utilizan a título de modificadores reactivos terpolímeros SAN-GMA. Sin embargo al aumento de la tenacidad se contraponen una reducción significativa de la capacidad de fluencia.

Se conocen por la publicación WO 04/55107 masas de moldeo a base de policondensados y de copolímeros del estireno, que contienen un poliisocianato además de los terpolímeros SAN-MA. Estas masas de moldeo presentan una tenacidad mejorada pero, sin embargo, presentan inconvenientes en cuanto a la estabilidad en fusión.

Por lo tanto, la tarea de la presente invención consistía en proporcionar masas de moldeo a base de poliésteres y de copolímeros del estireno, que presentasen, además de una buena tenacidad, también una buena capacidad de fluencia y una buena aptitud para su transformación.

Así pues, se encontraron las masas de moldeo que han sido definidas al principio. En las reivindicaciones dependientes pueden verse formas preferentes de realización.

De manera sorprendente, se ha encontrado que los productos de reacción constituidos por PMMA reactivo y por poliésteres, proporcionan en las mixturas de poliéster/copolímeros del estireno, además de una mejoría de la tenacidad, así mismo, una buena aptitud a su transformación (capacidad de fluencia, estabilidad en fusión).

Las masas de moldeo, de conformidad con la invención, contienen a título de componente (A) desde un 10 hasta un 97,5, de manera preferente desde un 10 hasta un 93 y, de manera especial, desde un 20 hasta un 89,5% en peso de, al menos, un poliéster termoplástico.

En general son empleados poliésteres A) a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos y de un compuesto dihidroxílico alifático o aromático.

Un primer grupo de poliésteres preferentes está constituido por los tereftalatos de polialquileno, de manera especial aquellos con 2 hasta 10 átomos de carbono en la parte alcohol.

Los tereftalatos de polialquileno de este tipo son conocidos en sí mismos y han sido descritos en la literatura. Estos tereftalatos contienen un anillo aromático en la cadena principal, que procede del ácido dicarboxílico aromático. El anillo aromático también puede estar substituido, por ejemplo, por halógeno tal como cloro y bromo o por grupos alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono tales como los grupos metilo, etilo, i-propilo y respectivamente n-propilo y n-butilo, i-butilo y respectivamente t-butilo.

Estos tereftalatos de polialquileno pueden ser preparados por medio de la reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos, de sus ésteres o de sus derivados formadores de ésteres, con compuestos dihidroxílicos alifáticos, de manera en sí conocida.

Como ácidos dicarboxílicos preferentes deben citarse el ácido 2,6-naftalindicarboxílico, el ácido tereftálico y el ácido isoftálico o sus mezclas. Los ácidos dicarboxílicos aromáticos pueden estar reemplazados en hasta un 30% en moles, de manera preferente en una proporción no mayor que el 10% en moles, por ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos tales como el ácido adípico, el ácido azelaico, el ácido sebáico, los ácidos dodecanodioicos y los ácidos ciclohexanodicarboxílicos.

Entre los compuestos dihidroxílicos alifáticos son preferentes los dioles con 2 hasta 6 átomos de carbono, de manera especial el 1,2-etanodiol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 1,4-hexanodiol, el 1,4-ciclohexanodiol, el 1,4-ciclohexanodimetanol y el neopentilglicol o sus mezclas.

Como poliésteres (A) especialmente preferentes deben citarse los tereftalatos de polialquileno que se derivan de alcanodíoles con 2 hasta 6 átomos de carbono. Entre éstos son especialmente preferentes el tereftalato de polietileno, el tereftalato de polipropileno y el tereftalato de polibutileno o sus mezclas. Por otra parte son preferentes el PET y/o el PBT, que contienen como otras unidades monómeras hasta un 1% en peso inclusive, de manera preferente hasta un 0,75% en peso inclusive de 1,6-hexanodiol y/o de 2-metil-1,5-pentanodiol.

El índice de viscosidad de los poliésteres (A) está situado, en general, en el intervalo comprendido entre 50 y 220, de manera preferente entre 80 y 160 (medido en una solución al 0,5% en peso en una mezcla de fenol/o-diclorobenceno (relación en peso 1:1 a 25°C) según la norma ISO 1628.

ES 2 341 129 T3

5 Son especialmente preferentes aquellos poliésteres, cuyo contenido en grupos extremos carboxilo sea de hasta 100 mval/kg inclusive, de manera preferente de hasta 50 mval/kg inclusive y, de manera especial, de hasta 40 mval/kg de poliéster inclusive. Tales poliésteres pueden ser preparados, por ejemplo, de conformidad con el procedimiento de la publicación DE-A 44 01 055. El contenido en grupos extremos carboxilo se determina, por regla general, por medio de los procedimientos de titulación (por ejemplo potenciometría).

10 Las masas de moldeo especialmente preferentes contienen a título de componente A) una mezcla formada por poliésteres, que son distintos del PBT, tal como, por ejemplo, el tereftalato de polietileno (PET). La proporción del tereftalato de polietileno preferentemente en la mezcla es, por ejemplo, de hasta un 50 inclusive, de manera especial está comprendida entre un 10 y un 35% en peso, referido al 100% en peso de A).

Por otra parte es ventajoso emplear productos reciclados de PET (que se denominan también PET de reciclaje -scrap-PET-) en caso dado en mezcla con tereftalatos de polialquileño tal como el PBT.

15 Se entiende por productos reciclados, en general:

- 20 1) el denominado producto reciclado industrial -post industrial-: en este caso se trata de desechos procedentes de la producción de la policondensación o de la transformación, por ejemplo mazarotas en el caso de la transformación por medio de una colada por inyección, artículos de puesta en marcha en el caso de la transformación por medio de una colada por inyección o de una extrusión o recortes marginales de las placas o de las láminas extrudidas.
- 25 2) el producto reciclado después de haber sido usado -post consumer-: en este caso se trata de artículos de materiales sintéticos, que son recogidos y transformados una vez que han sido usados por el usuario final. Los artículos dominantes son, principalmente, en cuanto a su cantidad, las botellas de PET moldeadas por soplado para agua mineral, para bebidas no alcohólicas y jugos.

30 Ambos tipos de productos reciclados pueden presentarse o bien como material molido o en forma de granulado. En el último de los casos se funden y se granulan en una extrusora los productos reciclados en bruto después de la separación y de la purificación. En este caso se facilita en la mayoría de los casos la manipulación, la capacidad de esparcimiento y la capacidad de dosificación para otras etapas de transformación.

35 Pueden ser empleados productos reciclados que se presenten tanto en forma granulada así como, también, en forma de producto molido, debiendo ser la longitud máxima de los cantos de 10 mm, de manera preferente menor que 8 mm.

40 Es recomendable llevar a cabo un secado previo del producto reciclado, como consecuencia de la disociación hidrolítica de los poliésteres durante la transformación (debido a las trazas de humedad). El contenido residual en humedad tras el secado es, de manera preferente, < 0,2%, de manera especial < 0,05%.

Como otros grupos deben citarse los poliésteres completamente aromáticos, que se derivan de los ácidos dicarboxílicos aromáticos y de los compuestos dihidroxílicos aromáticos.

45 Como ácidos dicarboxílicos aromáticos son adecuados los compuestos que ya han sido citados en el caso de los tereftalatos de polialquileño. De manera preferente, son empleadas mezclas constituidas por un 5 hasta un 100% en moles de ácido isoftálico y por 0 hasta un 95% en moles de ácido tereftálico, de manera especial las mezclas constituidas por aproximadamente un 80% de ácido tereftálico con un 20% de ácido isoftálico hasta mezclas equivalentes de estos dos ácidos.

50 Los compuestos dihidroxílicos aromáticos tienen, de manera preferente, la fórmula general



60 en la que Z significa un grupo alquileño o un grupo cicloalquileño con hasta 8 átomos de carbono inclusive, un grupo arileno con hasta 12 átomos de carbono inclusive, un grupo carbonilo, un grupo sulfonilo, un átomo de oxígeno o un átomo de azufre o un enlace químico y en la que m tiene un valor comprendido entre 0 y 2. Los compuestos pueden portar sobre los grupos de fenileno, a título de substituyentes, también grupos alquilo o grupos alcoxi con 1 hasta 6 átomos de carbono y flúor, cloro o bromo.

65

ES 2 341 129 T3

Como cuerpos de base de estos compuestos pueden citarse, por ejemplo

el dihidroxidifenilo,

el di-(hidroxifenil)alcano,

el di-(hidroxifenil)cicloalcano,

el sulfuro de di-(hidroxifenilo),

el di-(hidroxifenil)éter,

la di-(hidroxifenil)cetona,

el di-(hidroxifenilo)sulfóxido,

el α,α' -di-(hidroxifenil)-dialquilbenceno,

la di-(hidroxifenil)sulfona,

el di-(hidroxibenzoil)benceno

la resorcina y

la hidroquinona así como sus derivados alquilados en el núcleo o halogenado en el núcleo.

Entre éstos son preferentes

el 4,4'-dihidroxidifenilo,

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

el α,α' -di-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno,

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

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

así como, de manera especial,

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

el 2,2-di-(3',5'-diclorodihidroxifenil)propano,

el 1,1-di-(4'-hidroxifenil)ciclohexano,

la 3,4'-dihidroxibenzofenona,

la 4,4'-dihidroxidifenilsulfona y

el 2,2-di(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)propano

o sus mezclas.

Evidentemente pueden ser empleadas también mezclas de tereftalatos de polialquileo y de poliésteres completamente aromáticos. Estas mezclas contienen, en general, entre un 20 y un 98% en peso del tereftalato de polialquileo y desde un 2 hasta un 80% en peso del poliéster completamente aromático.

Evidentemente pueden ser empleados, así mismo, copolímeros bloque de poliéster tales como los copolietésteres. Los productos de este tipo son en sí conocidos y han sido descritos en la literatura, por ejemplo en la publicación US A 3 651 014. Así mismo pueden ser adquiridos en el comercio productos correspondientes, por ejemplo el producto Hytrel® (DuPont).

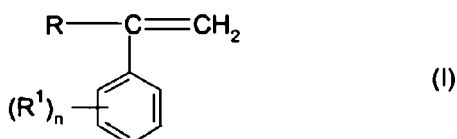
En las masas de moldeo, de conformidad con la invención, se emplea un copolímero de injerto o una mezcla de diversos copolímeros de injerto a título de componente B), en cantidades comprendidas entre un 1 y un 97,5 % en peso, referido a la suma de los componentes A) hasta H). Las masas de moldeo preferentes, de conformidad con la

ES 2 341 129 T3

invención, contienen desde un 3 hasta un 50, de manera especialmente preferente desde un 2 hasta un 25% en peso de, al menos, un copolímero de injerto B, referido a la suma de los componentes A) hasta H).

Los polímeros de injerto B están constituidos por

- b₁) desde un 40 hasta un 80% en peso, de manera preferente desde un 50 hasta un 70% en peso de una base para el injerto constituida por un polímero elástico de caucho a base de acrilatos de alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono en el resto alquilo y con una temperatura de transición vítrea situada por debajo de 0°C,
- b₂) desde un 20 hasta un 60% en peso, de manera preferente desde un 30 hasta un 50% en peso de un revestimiento por injerto formado por
- b₂₁) desde un 60 hasta un 95% en peso, preferentemente desde un 70 hasta un 85% en peso de estireno o de estirenos substituidos de la fórmula general I



en la que R significa un resto alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono, de manera preferente significa metilo o etilo, o significa hidrógeno y R¹ significa un resto alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono, de manera preferente significa metilo o etilo, y n tiene el valor de 1, de 2 o de 3 o sus mezclas y

- b₂₂) desde un 5 hasta un 40% en peso, de manera preferente desde un 15 hasta un 30% en peso de, al menos, un nitrilo insaturado, de manera preferente de acrilonitrilo o de metacrilonitrilo o de sus mezclas.

Para la base de injerto b₁ entran en consideración aquellos polímeros cuya temperatura de transición vítrea se encuentre por debajo de 10°C, de manera preferente por debajo de 0°C, de manera especialmente preferente por debajo de -20°C. Estos son, por ejemplo, los elastómeros a base de ésteres de alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono del ácido acrílico, que, en caso dado, pueden contener otros comonómeros.

Son preferentes aquellas bases para el injerto b₁, que están constituidas a partir de

- b₁₁) desde un 70 hasta un 99,9% en peso, de manera preferente por un 99% en peso de, al menos, un acrilato de alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono en el resto alquilo, de manera preferente el acrilato de n-butilo y/o el acrilato de 2-etil-hexilo, de manera especial el acrilato de n-butilo como único acrilato de alquilo,
- b₁₂) desde 0 hasta un 30% en peso, de manera especial desde un 20 hasta un 30% en peso de otro monómero monoetilénicamente insaturado, copolimerizable, tal como el butadieno, el isopreno, el estireno, el acrilonitrilo, el metacrilato de metilo o el vinilmetiléter o sus mezclas,
- b₁₃) desde un 0,1 hasta un 5% en peso, de manera preferente desde un 1 hasta un 4% en peso de un monómero copolimerizable, polifuncional, de manera preferente bifuncional o trifuncional, que provoque la reticulación.

A título de tales monómeros bifuncionales o polifuncionales reticulantes b₁₃) son adecuados los monómeros que contengan, de manera preferente, dos, en caso dado incluso tres o más dobles enlaces etilénicos capaces de intervenir en la polimerización, que no estén conjugados en la posición 1,3. Los monómeros reticulantes adecuados son, por ejemplo, el divinilbenceno, el maleato de dialilo, el fumarato de dialilo, el ftalato de dialilo, el cianurato de trialilo o el isocianurato de trialilo. El éster del ácido acrílico del triclododecenilalcohol se ha revelado como monómero reticulante especialmente conveniente (véase la publicación DE-A 12 60 135).

Este tipo de bases para el injerto es en sí conocido y se ha descrito en la literatura, por ejemplo en la publicación DE-A 31 49 358.

Entre los revestimientos por injerto b₂ son preferentes aquellos en los que b₂₁ significa estireno o α-metilestireno o sus mezclas y b₂₂ significa acrilonitrilo o metacrilonitrilo. Como mezclas preferentes de monómeros son empleadas, ante todo, el estireno y el acrilonitrilo o el α-metilestireno y el acrilonitrilo. Los revestimientos por injerto pueden ser obtenidos por medio de la copolimerización de los componentes b₂₁ y b₂₂.

ES 2 341 129 T3

La base para el injerto b_1 de los polímeros de injerto B, que está constituida a partir de los componentes b_{11} , en caso dado b_{12} y b_{13} , se denomina también como caucho ASA. Su obtención en sí conocida y ha sido descrita, por ejemplo, en la publicación DE-A 28 26 925, en la publicación DE-A 31 49 358 y en la publicación DE-A 34 14 118.

- 5 La obtención de los polímeros del injerto B puede llevarse a cabo, por ejemplo, de conformidad con los métodos que han sido descritos en la publicación DE-PS 12 60 135.

La formación del revestimiento por injerto (envoltura del injerto) de los polímeros de injerto puede llevarse a cabo en una etapa o en dos etapas.

10

En el caso en que se lleve a cabo en una sola etapa la formación de la envoltura del injerto se polimeriza una mezcla de los monómeros b_{21} y b_{22} en la relación en peso deseada situada en el intervalo comprendido entre 95:5 y 50:50, de manera preferente entre 90:10 y 65:35, en presencia del elastómero b_1 , en forma en sí conocida (véase por ejemplo la publicación DE-OS 28 26 925), de manera preferente en emulsión.

15

En el caso en que se lleve a cabo en dos etapas la formación la envoltura del injerto b_2 , la primera etapa constituye, en general, entre un 20 y un 70% en peso, de manera preferente entre un 25 y un 50% en peso, referido a b_2 . Para su obtención se emplea, de manera preferente, únicamente estireno o estirenos substituidos o sus mezclas (b_{21}).

20

La segunda etapa de la envoltura de injerto supone, en general, entre un 30 y un 80% en peso, de manera especial entre un 50 y un 75% en peso, respectivamente referido a b_2 . Para su obtención se emplean mezclas constituidas por los monómeros b_{21} y por los nitrilos b_{22} , en la relación en peso b_{21}/b_{22} comprendida, en general, entre 90:10 y 60:40, de manera especial comprendida entre 80:20 y 70:30.

25

Las condiciones para la polimerización por injerto se eligen de manera preferente de tal manera, que resulten tamaños de las partículas comprendidos entre 50 y 700 nm (valor d_{50} de la distribución en masa integral). Se conocen las medidas para esta finalidad y han sido descritas, por ejemplo, en la publicación DE-OS 28 26 925.

30

Con ayuda del procedimiento de látex de siembra puede prepararse directamente una dispersión de caucho de partículas groseras.

Con objeto de alcanzar un producto tan tenaz como sea posible, es ventajoso frecuentemente emplear una mezcla de, al menos, dos polímeros de injerto con diferentes tamaños de las partículas.

35

Con objeto de conseguir esto, se engrosan las partículas del caucho de manera conocida, por ejemplo por aglomeración de tal manera, que el látex esté formado de modo bimodal (50 hasta 180 nm y 200 hasta 700 nm).

40

En una forma preferente de realización, se emplea una mezcla constituida por dos polímeros de injerto con diámetros de las partículas (valor d_{50} de la distribución en masa integral) comprendidos entre 50 y 180 nm y respectivamente entre 200 y 700 nm en la relación en peso comprendida entre 70:30 y 30:70.

De manera preferente, la estructura química de los dos polímeros de injerto es la misma, aún cuando la envoltura del polímero de injerto con partículas groseras puede ser formada especialmente, también, en dos etapas.

45

A título de componente C) las masas de moldeo, de conformidad con la invención, contienen desde un 1 hasta un 97,5% en peso de, al menos, un copolímero a base de estireno o de estirenos substituidos y de nitrilos insaturados, referido a la suma de los componentes A) hasta H). Las masas de moldeo preferentes, de conformidad con la invención, contienen al componente C) en proporciones comprendidas entre un 3 y un 50, de manera especial comprendidas entre un 6 y un 35% en peso, referido a la suma de los componentes A) hasta H).

50

Los copolímeros C están constituidos, de conformidad con la invención, por

c₁) desde un 60 hasta un 95% en peso, de manera preferente desde un 70 hasta un 85% en peso de estireno o de estirenos substituidos de la fórmula general I o de sus mezclas y

55

c₂) desde un 5 hasta un 40% en peso, de manera preferente desde un 15 hasta un 30% en peso de, al menos, un nitrilo insaturado, de manera preferente de acrilonitrilo o de metacrilonitrilo o de sus mezclas.

60

Los copolímeros C son de tipo resinoso, termoplásticos y están exentos de caucho. Los copolímeros C especialmente preferentes son aquellos que están constituidos por estireno y por acrilonitrilo, por α -metilestireno y por acrilonitrilo o por estireno, por α -metilestireno y por acrilonitrilo. Así mismo pueden emplearse de manera simultánea varios de los copolímeros descritos.

65

Con frecuencia tales copolímeros se forman como productos secundarios durante la polimerización por injerto para la obtención del componente B, especialmente cuando se lleve a cabo el injerto de grandes cantidades de monómeros sobre pequeñas cantidades de caucho.

ES 2 341 129 T3

Los copolímeros C son en sí conocidos y pueden ser obtenidos con ayuda de una polimerización por medio de radicales, especialmente por medio de una polimerización en emulsión, en suspensión, en solución y en masa. Estos copolímeros presentan índices de viscosidad situados en el intervalo comprendido entre 40 y 160 ml/g, lo que corresponde a pesos moleculares medios M_w (valor medio en peso) comprendidos entre 40.000 y 2.000.000 g/mol.

El componente D) está contenido en las masas de moldeo, de conformidad con la invención, en una cantidad comprendida entre un 0,5 y un 50, de manera preferente entre un 1 y un 30 y, de manera especial, entre un 1,5 y un 25% en peso. Este componente es un copolímero, que puede ser obtenido por medio de la reacción de

d1) desde un 5 hasta un 95, de manera preferente desde un 10 hasta un 90 y, de manera especialmente preferente, desde un 15 hasta un 85% en peso de, al menos, un polímero de metacrilato termoplástico D1, que contiene, al menos, un tipo de grupos funcionales, elegido entre epoxi, carboxilo, hidroxilo, anhídrido y oxazolina, con

d2) desde un 5 hasta un 95, de manera preferente desde un 10 hasta un 90 y, de manera especialmente preferente, desde un 15 hasta un 85% en peso de, al menos, un poliéster termoplástico D2,

completándose para dar el 100% en peso la suma de d1) y de d2).

El polímero de metacrilato termoplástico D1 contiene como monómero de metacrilato, de manera preferente al metacrilato de metilo (MMA) o acrilatos, o sus mezclas. El MMA es especialmente preferente.

De manera especialmente preferente el polímero de metacrilato D1 está constituido por

d11) desde un 80 hasta un 99,9, de manera preferente desde un 85 hasta un 99,3 y, de manera especial, desde un 90 hasta un 98,9% en peso de MMA (componente D11),

d12) desde 0 hasta un 19,9, de manera preferente desde un 0,5 hasta un 14,8 y, de manera especial, desde un 0,6 hasta un 9,5% en peso de, al menos, otro acrilato o metacrilato D12, y

d13) desde un 0,1 hasta un 20, de manera preferente desde un 0,2 hasta un 15 y, de manera especial, desde un 0,5 hasta un 10% en peso de, al menos, un monómero D13 que contiene, al menos, un tipo de grupos funcionales, elegido entre epoxi, carboxilo, hidroxilo, anhídrido y oxazolina,

dando el 100% en peso la suma de d11), d12) y d13).

Por consiguiente, el polímero de metacrilato D1 contiene grupos funcionales. Cuando se emplea el MMA como monómero de metacrilato se habla de "metacrilato de polimetilo reactivo" ("PMMA reactivo"). De lo que precede se desprende que los grupos funcionales son introducidos en el polímero D1, de manera preferente, por medio del empleo concomitante de los correspondientes monómeros D13 "reactivos", que contengan tales grupos, durante la polimerización de los monómeros de metacrilato para dar el polímero D1.

Ejemplos de otros acrilatos o metacrilatos D12, que pueden ser empleados de manera concomitante en forma de comonómeros, son los acrilatos de alquilo con 1 hasta 16 átomos de carbono o los metacrilatos de alquilo con 2 hasta 16 átomos de carbono, tales como el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-propilo, el acrilato de i-propilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de i-butilo, el acrilato de t-butilo, el acrilato de n-hexilo, el acrilato de ciclohexilo, el acrilato dodecilo, el acrilato de etilmetilo, el acrilato de n-propilmetilo, el acrilato de i-propilmetilo, el acrilato de n-butilmetilo, el acrilato de t-butilmetilo, el acrilato de n-hexilmetilo, el acrilato de ciclohexilmetilo o el metacrilato de dodecilo.

Como monómeros reactivos D13 entran en consideración, por ejemplo:

- para los grupos epoxi: el metacrilato de glicidilo, el isopropenilglicidiléter, el alilglicidiléter, de manera preferente el metacrilato de glicidilo;
- para los grupos carboxilo: el ácido acrílico, el ácido metacrílico, de manera preferente el ácido acrílico;
- para los grupos hidroxilo: los acrilatos o bien los metacrilatos de hidroxialquilo, de manera preferente el acrilato de hidroxietilhexilo;
- para los grupos anhídrido: los anhídridos de los ácidos carboxílicos tal como el anhídrido del ácido maleico;
- para los grupos de oxazolina: la viniloxazolina, la isopropeniloxazolina, de manera preferente la viniloxazolina.

Cuando el polímero de metacrilato D1 deba contener grupos funcionales de tipos diferentes, podrán emplearse varios monómeros D13 reactivos.

En los polímeros D1 pueden estar distribuidos de manera estadística los componentes de los monómeros D11, D13 así como en caso dado D12 o pueden presentar una estructura de bloque o una estructura en disminución (en disminución significa gradiente desde D11-rico (D13-pobre) hasta D11-pobre (D13-rico) o a la inversa.

5 De manera usual, los polímeros D1 tienen pesos moleculares medios M_w (valor medio en peso) comprendidos entre 30.000 y 500.000, de manera preferente comprendidos entre 40.000 y 450.000, de manera especial comprendidos entre 45.000 y 300.000 g/mol.

10 La obtención de los polímeros D1 se lleva a cabo según métodos conocidos, por ejemplo con ayuda de una polimerización por medio de radicales, por transferencia de grupos o aniónica.

15 La polimerización por medio de radicales es conocida y puede llevarse a cabo en forma de una polimerización en substancia, en solución o en perlas. Esta polimerización está descrita, por ejemplo, en las publicaciones NL-A 6605289, DE-A 12 31 013, DE-A 12 98 272, DE-A 36 31 826, JP-A 85/147417 y EP-A 457 147. La polimerización por medio de radicales proporciona, por regla general, distribuciones de los pesos moleculares más bien anchas (relación del promedio en peso / promedio en número $M_w/M_n > 2$). Otros detalles se encuentran también en la publicación Vieweg/Esner, Kunststoff-Handbuch, tomo 9 "Polymethacrylate", Hanser-Verlag München 1975.

20 La polimerización aniónica proporciona, por el contrario, distribuciones de los pesos moleculares más bien acotadas ($M_w/M_n \leq 2$). Se encuentran descripciones detalladas de la polimerización aniónica, entre otras, en las publicaciones de M. Swarcz, M. van Beylen: "Ionic Polymerization and Living Polymers", Chapman & Hall, New York, Londres 1993, páginas 120 - 130; M. Morton "Anionic Polymerization: Principles and Practice", Academic Press, New York, Londres, 1983, páginas 23 - 27; T.P. Davis, D. M. Haddleton and S. N. Richards, J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys., C34, 243 (1994) y de P. Teyssie, P. Bayard, R. Jerome, K. Varshney, J.-S. Wang, P. Heim and B. Vuillemin, Macromol. Symp., 98, 171 (1995). De igual forma, es posible una polimerización aniónica viva de los monómeros D11 hasta D13 en presencia de disolventes apróticos polares (especialmente el THF) con alquilenlitio como iniciador, a temperaturas comprendidas entre -120 y +20°C, de manera preferente en el intervalo comprendido entre -100 y -20°C.

30 Como poliésteres termoplásticos D2 son adecuados aquellos que han sido citados precedentemente en el caso de los componentes A). Pueden ser empleados diversos poliésteres D2) y A), siendo empleados, sin embargo, de manera preferente poliésteres D2) y A) idénticos.

35 El grado de conversión (coeficiente entre D1 transformado y D1 empleado) del componente D) está comprendido, de manera preferente, entre un 15 y un 100%, de manera preferente está comprendido entre un 20 y un 80 y, de manera especial, está comprendido entre un 25 y un 75%. Este grado se determina usualmente por medio de la extracción con CH_2Cl_2 :

40 Se suspenden aproximadamente 5 g de granulado en 150 ml de CH_2Cl_2 y se agita durante 24 horas a la temperatura ambiente. A continuación se separa la parte soluble y se determina cuantitativamente tras eliminación del disolvente. La parte soluble representa el D1 no transformado.

45 La reacción del polímero de metacrilato D1 con el poliéster D2 se lleva a cabo bien previamente, haciéndose reaccionar independientemente D1 y D2 y mezclándose el copolímero D formado con los otros componentes A hasta C y, en caso dado, E hasta H para dar las masas de moldeo termoplásticas, o *in situ* con ocasión de la obtención de las masas de moldeo, aportándose D1 y D2 a los otros componentes de la masa de moldeo y formándose a continuación el copolímero D solamente en el momento de llevar a cabo la mezcla de la masa de moldeo.

50 En el caso de la reacción previa, por separado, se lleva a cabo de manera preferente la reacción mezclándose los productos de partida D1 y D2 en fusión y manteniéndose en fusión la mezcla durante un tiempo determinado (que sea suficiente para que se desarrolle la reacción química entre D1 y D2) y, en caso necesario, se mezcla bajo agitación.

55 De manera preferente, en el caso de la reacción por separado se hacen reaccionar D1 y D2 en un equipo mezclador en fusión. Tales equipos mezcladores en fusión son, por ejemplo, los amasadores de husillo, por ejemplo los amasadores de un solo árbol (por ejemplo el amasador Ko, las extrusoras de un solo husillo, especialmente con piezas mezcladoras y de cizallamiento), los amasadores gemelos (por ejemplo las extrusoras de dos husillos del tipo ZSK o ZE, las extrusoras de tipo Kombiplast, los mezcladores amasadores de doble husillo MPC, los mezcladores de dos etapas FCM, las extrusoras de husillo amasador KEX, las extrusoras con cilindros de cizallamiento). De la misma manera, son adecuados los amasadores con o sin punzón, los amasadores en artesa y los mezcladores de tipo Banbury. El técnico en la materia encontrará detalles, por ejemplo, en la publicación de Saechtling (editor), Kunststoff-Taschenbuch, 27ª edición, Carl Hanser Verlag München 1998, páginas 202-211.

60 De manera especialmente preferente, el copolímero D se obtiene por medio de un amasado en fusión del polímero de metacrilato D1 con el poliéster D2.

65 De manera usual, se hacen reaccionar D1 y D2 a temperaturas comprendidas entre 230 y 300°C, de manera preferente comprendidas entre 235 y 295 y, de manera especial, comprendidas entre 240 y 290°C. Cuando se utilizan equipos mezcladores en fusión, las temperaturas que han sido citadas precedentemente son las temperaturas que corresponden al equipo mezclador (extrusora, amasadora, etc.).

ES 2 341 129 T3

La duración de la reacción - que son los tiempos de residencia en los equipos mezcladores en fusión - está comprendida, por regla general, entre 0,5 y 30, de manera preferente entre 0,75 y 20 y, de manera especial, entre 1 y 10 minutos. Una vez llevada a cabo la reacción se descarga, se enfría y se granula la fusión, por regla general, de manera conocida.

En otra forma de realización se lleva a cabo la reacción por separado de D1 con D2 para dar el copolímero D por medio de disolución o de hinchamiento de los productos de partida D1 y D2 en disolventes o bien en agentes de hinchamiento adecuados y por medio de la puesta en contacto de las soluciones o bien de las sustancias hinchadas, obtenidas. A título de ejemplo pueden ser mezcladas las soluciones a temperaturas comprendidas entre 10 y 200°C.

Los disolventes adecuados para el polímero de metacrilato D1 y para el poliéster D2 son, por ejemplo, los alcoholes halogenados tal como el hexafluoroisopropanol (HFIP). Los disolventes se eliminan, de manera usual, una vez que se ha llevado a cabo la reacción, por ejemplo por medio de una extrusora con evaporación.

En el caso de la reacción *in situ*, se mezclan los productos de partida constituidos por el polímero de metacrilato D1 y por el poliéster D2, de manera usual, con los componentes A hasta C y, en caso dado, E hasta H, como se ha descrito ya en el caso de la "obtención de las masas de moldeo", formándose en copolímero D.

El componente E) está contenido en las masas de moldeo, de conformidad con la invención, en una cantidad comprendida entre 0 y un 50, de manera preferente comprendida entre 0 y un 45, de manera especial comprendida entre un 1 y un 40% en peso.

El componente E está constituido por materiales de carga (que se denominan también materiales de refuerzo). De manera especial entran en consideración materiales de carga minerales en forma de partículas y materiales de carga en forma de fibras. Se pueden emplear materiales de carga minerales en forma de partículas solos o materiales de carga en forma de fibras solos.

En las mezclas, la proporción de los minerales se encuentra comprendida de manera preferente entre un 5 y un 95 y, de manera especial, entre un 5 y un 90% en peso, la proporción de las fibras se encuentra comprendida, de manera preferente, entre un 5 y un 95 y, de manera especial, entre un 10 y un 95% en peso, referido al componente E.

Como materiales de carga minerales, en forma de partículas, son adecuados el ácido silícico amorfo, los carbonatos tal como el carbonato de magnesio (creta), el cuarzo pulverizado, la mica, los silicatos más diversos tales como la arcilla, la muscovita, la biotita, la suzoita, la maletita de estaño, el talco, la clorita, la flogofita, el feldespato, los silicatos de calcio tales como la wollastonita o el caolín, de manera especial el caolín calcinado.

De conformidad con una forma de realización especialmente preferente se emplean materiales de carga en forma de partículas, de los cuales al menos el 95% en peso, de manera preferente al menos el 98% en peso presentan partículas con un diámetro (extensión máxima), determinado en el producto acabado, por debajo de 45, de manera preferente por debajo de 40 micras y cuya denominada relación de aspecto se encuentra situada, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre 1 y 25, de manera preferente en el intervalo comprendido entre 2 y 20, determinado en el producto acabado, es decir, por regla general, en una pieza moldeada por medio de colada por inyección. La relación de aspecto es la relación entre el diámetro de las partículas y el espesor (extensión máxima con respecto a la extensión mínima).

En este caso, pueden ser determinados los diámetros de las partículas, por ejemplo tomándose fotografías con el microscopio electrónico de capas delgadas de la mezcla polímera y tomándose en cuenta, al menos, 25, de manera preferente al menos 50 partículas de material de carga para llevar a cabo la evaluación. De la misma manera, puede llevarse a cabo la determinación del diámetro de las partículas por medio de un análisis de sedimentación, según la publicación Transactions of ASAE, página 491 (1983). La proporción en peso de los materiales de carga, cuyo diámetro es menor que 40 micras, puede ser medida también por medio de análisis granulométrico por tamización.

Son especialmente preferentes, a título de materiales de carga E) en forma de partículas, el talco, el caolín, tal como el caolín calcinado o la wollastonita o mezclas constituidas por dos o por todos estos materiales de carga. Entre éstos es especialmente preferente el talco con una proporción del 95% en peso como mínimo de partículas con un diámetro menor que 40 micras y con una relación de aspecto comprendida entre 1,5 y 25, respectivamente determinados en el producto acabado. El caolín tiene, de manera preferente, una proporción del 95% en peso como mínimo en partículas con un diámetro menor que 20 micras y con una relación de aspecto comprendida entre 1,2 y 20, respectivamente determinados en el producto acabado.

Como componente E) se emplean, por ejemplo, materiales de carga en forma de fibras tales como las fibras de carbono, los hilos de titanato de potasio, las fibras de aramida o, de manera preferente, las fibra de vidrio. Las fibras de vidrio pueden estar acabadas con una capa y/o con un promotor de la adherencia para mejorar la compatibilidad con la matriz polímera. En una forma preferente de realización, al menos el 50% en peso de los materiales de carga en forma de fibras (fibras de vidrio) muestran una longitud mayor que 50 micras. Las fibras (de vidrio) empleadas pueden presentar, de manera preferente, un diámetro de hasta 25 micras inclusive, de manera especialmente preferente comprendido entre 5 y 13 micras. De manera preferente, al menos el 70% en peso de las fibras de vidrio presenta una longitud mayor que 60 micras. De manera especialmente preferente, la longitud media de las fibras de vidrio en la pieza moldeada acabada está comprendida entre 0,08 y 5 mm.

ES 2 341 129 T3

La longitud de las fibras de vidrio se refiere a la pieza moldeada acabada, que se obtiene, por ejemplo, por medio de una colada por inyección. En este caso, las fibras de vidrio de las masas de moldeo pueden ser aportadas ya en forma de fibras de vidrio cortas en forma correspondientemente tronzada o pueden aportarse también en forma de macarrones continuos (rovings). Las fibras de carbono o las fibras de vidrio pueden ser empleadas también en forma de tejidos, de esteras o de rovings de hilo continuo de vidrio.

El componente F está contenido en las masas de moldeo, de conformidad con la invención, en una cantidad comprendida entre 0 y un 2, de manera preferente entre 0 y un 1,8, de manera especial entre 0 (cuando está presente un 0,1) y un 1,5% en peso.

El componente F es un ácido orgánico - de manera preferente de bajo peso molecular, exento de halógeno -.

En el sentido de la presente invención se entenderá por el concepto de bajo peso molecular los compuestos con hasta varios núcleos inclusive, por ejemplo los compuestos con hasta cinco núcleos inclusive, de manera especial los compuestos monomoleculares.

De manera preferente, los ácidos están exentos de halógeno, es decir que en la estructura molecular no contienen halógeno. Por el contrario, quedan abarcados también de conformidad con la invención los ácidos que presenten impurezas ligeramente halogenadas. En el sentido de la invención, se entenderá por ácidos también sus hidratos.

De manera ventajosa, son empleados aquellos ácidos que no sean volátiles o que únicamente sean ligeramente volátiles a las temperaturas necesarias para la transformación y respectivamente que no muestren tendencia a la descomposición o que únicamente muestren una ligera tendencia a la descomposición a temperaturas de hasta aproximadamente 320°C inclusive.

Los ácidos pueden contener uno, dos o varios grupos ácidos, por ejemplo pueden contener hasta diez grupos ácidos inclusive.

De manera preferente, son empleados los ácidos orgánicos. Entran en consideración tanto los ácidos aromáticos así como, también, los ácidos alifáticos. De la misma manera pueden ser empleados ácidos alifáticos-aromáticos. A los ácidos preferentes pertenecen los ácidos monocarboxílicos, los ácidos dicarboxílicos y los ácidos policarboxílicos, por ejemplo el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido benzoico y los ácidos benzoicos sustituidos, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido trimelítico, los ácidos sulfónicos tal como el ácido p-toluenosulfónico y los ácidos sulfónicos alifáticos, el ácido fumárico, el ácido cítrico, el ácido mandélico o el ácido tartárico.

De manera especialmente preferente, son empleados el ácido cítrico o el ácido p-toluenosulfónico o sus mezclas. A título de ejemplo, la proporción en peso del ácido cítrico en dicha mezcla puede estar comprendida entre un 1 y un 99, de manera preferente entre un 10 y un 90% y la proporción del ácido p-toluenosulfónico puede estar comprendida, de manera correspondiente, entre un 1 y un 99, de manera preferente entre un 10 y un 90%.

El componente G está contenido en las masas de moldeo, de conformidad con la invención, en una cantidad comprendida entre 0 y un 25, de manera preferente comprendida entre 0 y un 20, de manera especial entre 0 (cuando está presente un 0,2) y un 15% en peso.

El componente G es un compuesto del fósforo exento de halógeno.

Como componente G pueden ser empleados todos los agentes protectores contra la llama, usuales, que contienen fósforo, conocidos. De manera preferente, son empleados los agentes protectores contra la llama que han sido indicados en la publicación DE-A-40 34 336 y/o en la publicación EP-A 0 522 397. Ejemplos son el fosfato de tri-(2,6-dimetilfenilo), el fosfato de trifenilo, el fosfato de tricresilo, el fosfato de difenil-2-etil-cresilo, el fosfato de difenil-cresilo, el fosfato de tri(isopropilfenilo) así como el éster de bis-fenil-(4-fenilfenilo) del ácido fosfórico, el éster de fenil-bis-(4-fenilfenilo) del ácido fosfórico, el éster de tris-(4-fenilfenilo) del ácido fosfórico, el bis-fenil-(bencilfenilo) del ácido fosfórico, el fenil-bis-(bencilfenilo) del ácido fosfórico, el tris-(bencilfenilo) del ácido fosfórico, el bis-fenil-(1-feniletíl)-fenilo del ácido fosfórico, el fenil-bis-(1-feniletíl)-fenilo del ácido fosfórico, el tris-(1-feniletíl)-fenilo del ácido fosfórico, el bis-fenil-(1-metil-1-feniletíl)-fenilo del ácido fosfórico, el fenil-bis-(1-metil-1-feniletíl)-fenilo del ácido fosfórico, el tris-((1-metil-1-feniletíl)-fenilo) del ácido fosfórico, el fenil-bis-(4-(1-feniletíl)-2,6-dimetilfenilo) del ácido fosfórico, el bis-fenil-2,4-di-bencilfenilo del ácido fosfórico, el bis-fenil-2,4-di(1-feniletíl)-fenilo del ácido fosfórico y el bis-fenil-2,4-di-(1-metil-1-feniletíl)-fenilo del ácido fosfórico. Así mismo éstos pueden ser empleados en mezcla con el óxido de trifenilfosfina o con el óxido de tri-(2,6-dimetilfenil)fosfina.

De la misma manera, son preferentes como agentes protectores contra la llama el difosfato de resorcinol y los correspondientes oligómeros superiores, el difosfato de hidroquinona y los correspondientes oligómeros superiores.

De igual modo, se hace referencia a los compuestos del fósforo, que han sido citados en las publicaciones EP-A-0 103 230, EP-A-0 174 493, EP-A-0 206 058, EP-A-0 363 608 y EP-A-0 558 266.

El componente H se emplea en cantidades comprendidas entre 0 y un 45, de manera preferente entre 0 y un 20, de manera especial entre 0 (cuando está presente un 0,4) y un 10% en peso.

ES 2 341 129 T3

Los componentes H son otros aditivos.

5 A título de otros aditivos pueden citarse, por ejemplo, los agentes auxiliares para la transformación, los estabilizantes y los retardadores de la oxidación, los agentes contra la descomposición térmica y la descomposición debida a la luz ultravioleta, los agentes lubricantes y los agentes para el desmoldeo, los agentes protectores contra la llama, los colorantes y los pigmentos y los plastificantes. Su proporción está comprendida, en general, entre 0 y un 45, de manera preferente entre 0 y un 20, de manera especial entre 0 (cuando está presente un 0,2) y un 10% en peso, referido al peso total de la composición.

10 Los pigmentos y los colorantes están contenidos, en general, en cantidades comprendidas entre 0 y un 4, de manera preferente entre 0 y un 3,5 y, de manera especial, entre 0 (cuando está presente un 0,5) y un 3% en peso.

15 Los pigmentos para llevar a cabo la coloración de los termoplásticos son conocidos en general, véase por ejemplo la publicación de los autores R. Gächter y H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, páginas 494 hasta 510. A título de primer grupo preferente de pigmentos deben citarse los pigmentos blancos tales como el óxido de cinc, el sulfuro de cinc, el blanco de plomo ($2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), los litopones, el blanco de antimonio y el dióxido de titanio. Entre las dos modificaciones cristalinas más empleadas (tipo rutilo y tipo anatasa) del dióxido de titanio es empleada de manera especial la forma rutilo para colorear de blanco a las masas de moldeo de conformidad con la invención.

20 Los pigmentos negros para llevar a cabo la coloración, que pueden ser empleados de conformidad con la invención, son el negro de óxido de hierro (Fe_3O_4), el negro espinela ($\text{Cu}(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$), el negro de manganeso (mezcla constituida por dióxido de manganeso, óxido de silicio y óxido de hierro), el negro cobalto y el negro antimonio así como, de manera especialmente preferente, el hollín, que es empleado en la mayoría de los casos en forma de hollín de horno o de hollín de gas (véase a este respecto la publicación de G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), página 78 y siguientes).

25 Evidentemente, para llevar a cabo el ajuste de determinadas tonalidades de color pueden ser empleados de conformidad con la invención pigmentos de color tales como el verde de óxido de cromo o pigmentos de color orgánicos tales como los pigmentos azoicos y las ftalocianinas. En general, tales pigmentos son usuales en comercio.

30 Por otra parte, puede ser ventajoso emplear en forma de mezcla los pigmentos y respectivamente los colorantes que han sido citados, por ejemplo el hollín con las ftalocianinas de cobre, puesto que, en general, se facilita la dispersión del color en los termoplásticos.

35 Otros agentes colorantes adecuados han sido descritos, por ejemplo, en la publicación de R. Gächter y H. Müller (editor), Plastics Additives Handbook, 4th ed. 1993, Reprint Nov. 1996, Hanser Verlag München, en las páginas 647 hasta 676.

40 Por otra parte, deben citarse los blanqueantes fluorescentes, por ejemplo los bis-benzoxazoles, las triazinenilcumarinas, las benzotriazol-fenilcumarinas, las naftotriazol-fenilcumarinas, el bis-(estiril)bisfenilo. Otros ejemplos están citados en el libro indicado de los autores Gächter y Müller (4ª edición 1993) en las páginas 779-785.

45 Los retardadores de la oxidación y los estabilizantes frente al calor, que pueden ser aportados a las masas termoplásticas, de conformidad con la invención, son, por ejemplo, los halogenuros de los metales del grupo I del Sistema Periódico, por ejemplo los halogenuros de sodio, de litio, en caso dado en combinación con halogenuros de cobre(I), por ejemplo los cloruros, los bromuros y los yoduros. Los halogenuros, especialmente del cobre, pueden contener además ligandos p ricos en electrones. Como ejemplos de tales complejos del cobre pueden citarse los complejos de halogenuro de Cu por ejemplo con trifenilfosfina. Por otra parte, pueden ser empleados el fluoruro de cinc y el cloruro de cinc. De la misma manera, pueden ser empleados los fenoles estéricamente impedidos, las hidroquinonas, los representantes substituidos de estos grupos, las aminas aromáticas secundarias, en caso dado en combinación con ácidos fosforados o bien con sus sales, y mezclas de estos compuestos, de manera preferente en concentraciones de hasta un 1% en peso inclusive, referido al peso de la mezcla.

55 Ejemplos de estabilizantes frente a los UV son las resorcinas, los salicilatos, los benzotriazoles y las benzofenonas substituidas de diversas maneras, que son empleados, en general, en cantidades de hasta un 2% en peso inclusive.

60 Los agentes lubricantes y para el desmoldeo, que son aportados a la masa termoplástica, por regla general, en cantidades de hasta un 1% en peso inclusive, son el ácido esteárico, el alcohol estearílico, los ésteres de alquilo y las alquilamidas del ácido esteárico así como los ésteres de la pentaeritrita con ácidos grasos de cadena larga. Así mismo pueden ser empleadas sales del calcio, del cinc o del aluminio del ácido esteárico así como las dialquilcetonas, por ejemplo la diestearilcetona. Por otra parte pueden ser empleados también copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno a modo de agentes lubricantes y para el desmoldeo.

65 En particular, es especialmente ventajoso el empleo de los estabilizantes frente a los UV y los estabilizantes frente al calor para policarbonato y copolímeros del estireno. Ejemplos de estabilizantes adecuados están indicados además en la publicación DE-A-44 19 897. Por otra parte pueden estar contenidos inhibidores de la transesterificación tales como los fosfatos, los fosfitos o los fosfonitos.

Las masas de moldeo, de conformidad con la invención, pueden contener a título de componente H), desde 0 hasta un 50, de manera preferente desde un 0,5 hasta un 20 y, de manera especial, desde un 0,7 hasta un 10% en peso de H2) al menos de un policarbonato altamente ramificado o hiperramificado, con un índice de OH comprendido entre 1 y 600, de manera preferente comprendido entre 10 y 550 y, de manera especial, comprendido entre 50 y 550 mg de KOH/g de policarbonato (de conformidad con la norma DIN 53240, parte 2) o, al menos, de un poliéster hiperramificado como componente H3) o sus mezclas como se explican más adelante.

En el ámbito de esta invención se entenderá por policarbonatos hiperramificados H2) aquellas macromoléculas no reticuladas con grupos hidroxilo y con grupos carbonato que son diferentes tanto desde el punto de vista estructural así como, también, desde el punto de vista molecular. Estos policarbonatos pueden estar constituidos, por un lado, a partir de una molécula central análoga a los dendrímeros pero, sin embargo, con longitudes de las cadenas de las ramificaciones. Por otro lado, pueden estar constituidos también de forma lineal, con grupos laterales funcionales o bien pueden presentar, como combinación de ambos extremos, partes de la molécula lineales y partes de la molécula ramificadas. Con respecto a la definición de los polímeros dendrímeros e hiperramificados, pueden verse también las publicaciones de P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey *et al.*, Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

En el contexto de la presente invención, se entenderá por el concepto de “hiperramificado” que el grado de ramificación (Degree of Branching, DB), es decir que el número medio de los enlaces dendríticos más el número medio de los grupos extremos por molécula está comprendido entre un 10 y un 99,9%, de manera preferente entre un 20 y un 99%, de manera especialmente preferente entre un 20 y un 95%.

En el contexto de la presente invención, se entenderá por el concepto de “dendrímero” que el grado de ramificación está comprendido entre el 99,9 y el 100%. Con relación a la definición del grado de ramificación “Degree of Branching” véase la publicación de H. Frey *et al.*, Acta Polym. 1997, 48, 30.

El grado de ramificación DB (degree of branching) de los materiales correspondientes se define como

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

(significando T el número medio de las unidades monómeras terminales, Z el número medio de las unidades monómeras ramificadas y L el número medio de las unidades monómeras lineales en las macromoléculas del material correspondiente).

De manera preferente, el componente H2) presenta un promedio en número del peso molecular M_n comprendido entre 100 y 15.000, de manera preferente comprendido entre 200 y 12.000 y, de manera especial, comprendido entre 500 y 10.000 g/mol (GPC, patrón PMMA).

La temperatura de transición vítrea T_g se encuentra comprendida, de manera especial, entre -80°C y +140, de manera preferente entre -60 y 120°C (según el análisis por calorimetría diferencial DSC, norma DIN 53765).

De manera especial, la viscosidad (mPas) a 23°C (de conformidad con la norma DIN 53019) está comprendida entre 50 y 200.000, de manera especial está comprendida entre 100 y 150.000 y, de una manera muy especialmente preferente, está comprendida entre 200 y 100.000.

El componente H2) se obtiene, de manera preferente, por medio de un procedimiento, que comprende, al menos, las siguientes etapas:

a) la reacción de, al menos, un carbonato orgánico (A) de la fórmula general $RO[(CO)]_nOR$ con, al menos, un alcohol alifático, alifático/aromático o aromático (B), que contiene, al menos, 3 grupos OH, con eliminación de los alcoholes ROH para formar uno o varios productos de condensación (K), estando constituido R respectivamente, de manera independiente entre sí, por un resto hidrocarbonado con 1 hasta 20 átomos de carbono de cadena lineal o de cadena ramificada, alifático, aromático/alifático o aromático, y pudiendo estar también enlazados entre sí los restos R con formación de un anillo y n significa un número entero comprendido entre 1 y 5, o

ab) la reacción de fosgeno, de difosgeno o de trifosgeno con el alcohol (B), que ha sido citado precedentemente, con eliminación de cloruro de hidrógeno

así como

b) la reacción intermolecular de los productos de condensación (K) para dar un policarbonato de elevada funcionalidad, altamente ramificado o hiperramificado,

eligiéndose la relación cuantitativa entre los grupos OH y los carbonatos en la mezcla de la reacción de tal manera, que los productos de condensación (K) presenten, en promedio, bien un grupo carbonato y más de un grupo OH o un grupo OH y más de un grupo carbonato.

- 5 Como material de partida puede ser empleado el fosgeno, el difosgeno o el trifosgeno, siendo preferentes los carbonatos orgánicos.

Los restos R de los carbonatos orgánicos (A) de la fórmula general $\text{RO}(\text{CO})\text{OR}$, que son empleados como material de partida, están constituidos respectivamente, de manera independiente entre sí, por restos hidrocarbonados con 1 hasta 20 átomos de carbono, de cadena lineal o de cadena ramificada, alifáticos, aromáticos/alifáticos o aromáticos. Los dos restos R también pueden estar enlazados entre sí para formar un anillo. De manera preferente, se trata de un resto hidrocarbonado alifático y, de manera especialmente preferente, se trata de un resto alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada, con 1 hasta 5 átomos de carbono, o se trata de un resto fenilo sustituido o no sustituido.

- 15 De manera especial, son empleados carbonatos sencillos de la fórmula $\text{RO}(\text{CO})_n\text{OR}$; estando comprendido n, de manera preferente, entre 1 y 3, tomando especialmente el valor de 1.

Los carbonatos de dialquilo o los carbonatos de diarilo pueden ser preparados, por ejemplo, a partir de la reacción de alcoholes alifáticos, aralifáticos o aromáticos, de manera preferente de monoalcoholes con fosgeno. Por otra parte estos carbonatos pueden ser preparados también a través de una carbonilación por oxidación de los alcoholes o de los fenoles con CO en presencia de metales nobles, de oxígeno o de NO_x . Con relación a los métodos de obtención de los carbonatos de diarilo o de los carbonatos de dialquilo véase también la publicación "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6th Edition, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH.

- 25 Ejemplos de carbonatos adecuados abarcan los carbonatos alifáticos, aromáticos/alifáticos o aromáticos tales como el carbonato de etileno, el carbonato de 1,2-propileno o el carbonato de 1,3-propileno, el carbonato de difenilo, el carbonato de ditolilo, el carbonato de dixililo, el carbonato de dinaftilo, el carbonato de etilfenilo, el carbonato de dibencilo, el carbonato de dimetilo, el carbonato de dietilo, el carbonato de dipropilo, el carbonato de dibutilo, el carbonato de diisobutilo, el carbonato de dipentilo, el carbonato de dihexilo, el carbonato de dicitclohexilo, el carbonato de diheptilo, el carbonato de dioctilo, el carbonato de didecilo o el carbonato de didodecilo.

Ejemplos de carbonatos, en los cuales n es mayor que 1, comprenden los carbonatos de dialquilo tales como el dicarbonato de di(-t-butilo) o los tricarbonatos de dialquilo tal como el tricarbonato de di(-t-butilo).

- 35 De manera preferente, son empleados los carbonatos alifáticos, de manera especial aquellos en los cuales los restos comprendan desde 1 hasta 5 átomos de carbono, tales como por ejemplo el carbonato de dimetilo, el carbonato de dietilo, el carbonato de dipropilo, el carbonato de dibutilo o el carbonato de diisobutilo.

- 40 Los carbonatos orgánicos se hacen reaccionar con, al menos, un alcohol alifático (B), que presente al menos 3 grupos OH o con mezclas de dos o de varios alcoholes diferentes.

Ejemplos de compuestos con, al menos, tres grupos OH abarcan la glicerina, el trimetilolmetano, el trimetiloletano, el trimetilolpropano, el 1,2,4-butanotriol, la tris(hidroximetil)amina, la tris(hidroxietil)amina, la tris(hidroxipropil)amina, la pentaeritrita, la diglicerina, la triglicerina, las poliglicerinas, el bis(tri-metilolpropano), el isocianurato de tris(hidroximetilo), el isocianurato de tris(hidroxietilo), el floroglucinol, el trihidroxitolueno, el trihidroxidimetilbenceno, el floroglúcido, el hexahidroxibenceno, el 1,3,5-benzenotrimetanol, el 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)metano, el 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)etano o los azúcares tal como, por ejemplo, la glucosa, los poliéteroles trifuncionales o de funcionalidad superior a base de alcohóles trifuncionales o de funcionalidad superior y de óxido de etileno, de óxido de propileno u óxido de butileno, o los poli-esteróles. En este caso, son especialmente preferentes la glicerina, el trimetiloletano, el trimetilolpropano, el 1,2,4-butano-triol, la pentaeritrita, así como sus poliéteroles a base de óxido de etileno o de óxido de propileno.

De la misma manera, estos alcoholes polifuncionales pueden ser empleados en mezcla con alcoholes difuncionales (B'), con la condición de que la funcionalidad OH media de todos los alcoholes empleados, en conjunto, sea mayor que 2. Ejemplos de compuestos adecuados con dos grupos OH abarcan el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el 1,2-propanodiol y el 1,3-propanodiol, el dipropilenglicol, el tripropilenglicol, el neopentilglicol, el 1,2-butanodiol, el 1,3-butanodiol y el 1,4-butanodiol, el 1,2-pentanodiol, el 1,3-pentanodiol y el 1,5-pentanodiol, el hexanodiol, el ciclopentanodiol, el ciclohexanodiol, el ciclohexanodimetanol, el bis(4-hidroxiciclohexil)metano, el bis(4-hidroxiciclohexil)etano, el 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, el 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, la resorcina, la hidroquinona, el 4,4'-dihidroxifenilo, el sulfuro de bis-(4-bis(hidroxifenilo)), la bis(4-hidroxifenil)sulfona, el bis(hidroximetil)benceno, el bis(hidroximetil)tolueno, el bis(p-hidroxifenil)metano, el bis(p-hidroxifenil)etano, el 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano, el 1,1-bis(p-hidroxifenil)ciclohexano, la dihidroxibenzofenona, los poliéter-polióles difuncionales a base de óxido de etileno, de óxido de propileno, de óxido de butileno o de sus mezclas, el politetrahidrofurano, la policaprolactona o los poliésteroles a base de dioles y de ácidos dicarboxílicos.

- 65 Los dioles sirven para el ajuste fino de las propiedades del policarbonato. Cuando sean empleados alcoholes difuncionales, la relación entre los alcoholes difuncionales (B') y los alcoholes (B) como mínimo trifuncionales, es determinada por el técnico en la materia de conformidad con las propiedades deseadas del policarbonato. Por regla

general la cantidad del o de los alcoholes (B') está comprendida entre 0 y un 39,9% en moles con relación a la cantidad total de todos los alcoholes (B) y (B') en conjunto. De manera preferente, la cantidad está comprendida entre 0 y un 35% en moles, de manera especialmente preferente está comprendida entre 0 y un 25% en moles y, de una manera muy especialmente preferente, está comprendida entre 0 y un 10% en moles.

La reacción de fosgeno, de difosgeno o de trifosgeno con el alcohol o con la mezcla de alcoholes se lleva a cabo, por regla general, con eliminación del cloruro de hidrógeno, la reacción de los carbonatos con el alcohol o con la mezcla de alcoholes para dar el policarbonato altamente ramificado, de elevada funcionalidad, de conformidad con la invención, se lleva a cabo con eliminación del alcohol monofuncional o del fenol que procede de la molécula del carbonato.

Los policarbonatos altamente ramificados, de elevada funcionalidad, que se forman de acuerdo con el procedimiento según la invención la invención, están terminados con grupos hidroxilo y/o con grupos carbonato después de la reacción, es decir sin cualquier otra modificación. Estos policarbonatos se disuelven perfectamente en diversos disolventes, por ejemplo en agua, en alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el butanol, las mezclas de alcohol/agua, la acetona, la 2-butanona, el acetato de etilo, el acetato de butilo, el acetato de metoxipropilo, el acetato de metoxietilo, el tetrahidrofurano, la dimetilformamida, la dimetilacetamida, la N-metilpirrolidona, el carbonato de etileno o el carbonato de propileno.

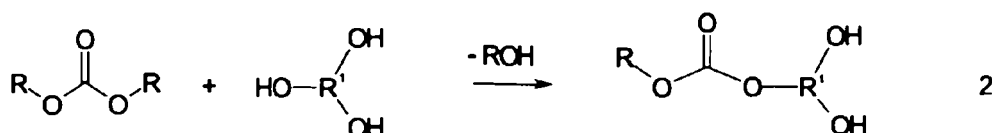
En el ámbito de la invención, debe entenderse por un policarbonato de funcionalidad elevada un producto que presente, además de los grupos carbonato, que forman la cadena polímera, además al menos tres grupos funcionales, preferentemente al menos seis grupos funcionales, de una manera más preferente al menos diez grupos funcionales, situados en el extremo o en posición lateral. Los grupos funcionales están constituidos por grupos de carbonato y/o por grupos de OH. El número de los grupos funcionales situados en el extremo o en posición lateral no está limitado en principio hacia arriba, sin embargo los productos con un número muy elevado de grupos funcionales pueden presentar propiedades no deseadas, tal como por ejemplo una elevada viscosidad o una mala solubilidad. Los policarbonatos de funcionalidad elevada de la presente invención presentan, en la mayoría de los casos, un número de grupos funcionales extremos o en posición lateral no mayor que 500, de manera preferente no presentan un número de grupos funcionales extremos o en posición lateral mayor que 100.

En el caso de la obtención de los policarbonatos de funcionalidad elevada es necesario que la relación entre los compuestos, que contienen grupos OH, y el fosgeno o el carbonato se ajuste de tal manera, que el producto resultante de la condensación más sencillo (denominado a continuación producto de la condensación (K)) contenga en promedio o bien un grupo carbonato o un grupo carbamoilo y más de un grupo OH, o bien un grupo OH y más de un grupo carbonato o de un grupo carbamoilo. La estructura más sencilla del producto de condensación (K) a partir de un carbonato (A) y de un dialcohol o de un polialcohol (B) está dada en este caso por el orden XY_n o Y_nX , representando X un grupo carbonato, Y un grupo hidroxilo y n un número comprendido, por regla general, entre 1 y 6, de manera preferente comprendido entre 1 y 4, de manera especialmente preferente comprendido entre 1 y 3. El grupo reactivo, que resulta en este caso como grupo único, se denomina a continuación en general "grupo focal".

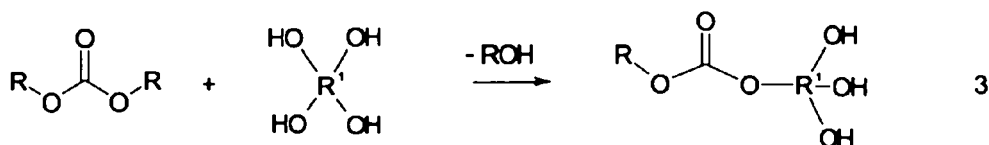
Si, por ejemplo, en la obtención del producto de condensación más sencillo (K) que resulta de un carbonato y de un alcohol divalente, la relación de reacción es de 1:1, resultará en promedio una molécula del tipo XY, lo que puede ponerse de manifiesto por medio de la fórmula general 1.



En el caso de la obtención del producto de condensación (K) a partir de un carbonato y de un alcohol trivalente con una relación de reacción de 1 : 1, resulta en promedio una molécula de tipo XY_2 , lo que puede ponerse de manifiesto por medio de la fórmula general 2 siguiente. En este caso el grupo focal es un grupo carbonato.

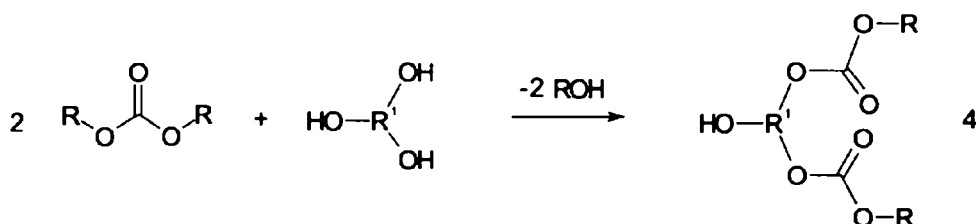


En el caso de la obtención del producto de condensación (K) a partir de un carbonato y de un alcohol tetravalente, así mismo con una relación de reacción de 1 : 1, resulta en promedio una molécula de tipo XY_3 , lo que puede ponerse de manifiesto por medio de la fórmula general 3. En este caso el grupo focal es un grupo carbonato.

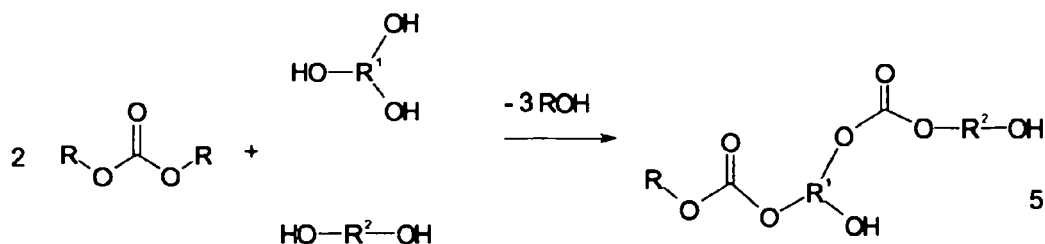


En las fórmulas 1 a 3, R tiene el significado que ha sido definido al principio y R¹ significa un resto alifático o aromático.

Por otra parte, puede llevarse a cabo la obtención del producto de condensación (K), por ejemplo, también a partir de un carbonato y de un alcohol trivalente, lo cual puede ponerse de manifiesto por medio de la fórmula general 4, siendo la relación de reacción de 2:1 molar. En este caso resulta en promedio una molécula del tipo X₂Y, siendo el grupo focal en este caso un grupo OH. En la fórmula 4, tienen R y R¹ el mismo significado que en las fórmulas 1 a 3.



Si se aportan a los componentes, de manera adicional, compuestos difuncionales, por ejemplo un dicarbonato o un diol, éstos provocan una prolongación de las cadenas tal como, por ejemplo, puede verse en la fórmula general 5. Nuevamente resulta en promedio una molécula del tipo XY₂, siendo el grupo focal un grupo carbonato.



En la fórmula 5, R² significa un resto orgánico, de manera preferente alifático, R y R¹ se definen como se ha descrito precedentemente.

De la misma manera, para la síntesis pueden ser empleados varios productos de condensación (K). En este caso pueden ser empleados, por un lado, varios alcoholes y respectivamente varios carbonatos. Por otra parte, por medio de la elección de la relación de los alcoholes empleados y de los carbonatos o bien del fosgeno, pueden obtenerse mezclas de diversos productos de condensación de estructura diferente. Esto se explica, a título de ejemplo, por medio de la reacción de un carbonato con un alcohol trivalente. Cuando se emplean los productos de partida en la relación 1:1, como se ha representado en (II), se obtiene una molécula XY₂. Cuando se emplean los productos de partida en la relación 2:1, como se ha representado en (IV), se obtiene una molécula X₂Y. Con una relación comprendida entre 1:1 y 2:1 se obtiene una mezcla de moléculas XY₂ y X₂Y.

Los productos de condensación (K) sencillos, que han sido descritos de manera ejemplificativa en las fórmulas 1 a 5, reaccionan preferentemente de forma intermolecular, de conformidad con la invención, con formación de productos de policondensación de elevada funcionalidad, que se denominan a continuación productos de policondensación (P). La reacción para dar el producto de condensación (K) y el producto de policondensación (P) se lleva a cabo, de manera usual, a una temperatura comprendida entre 0 y 250°C, de manera preferente comprendida entre 60 y 160°C en substancia o en solución. En este caso pueden ser empleados todos los disolventes que sean inertes frente a los eductos correspondientes. De manera preferente, se emplean disolventes orgánicos tales como, por ejemplo, el decano, el dodecano, el benceno, el tolueno, el clorobenceno, el xileno, la dimetilformamida, la dimetilacetamida o la nafta disolvente.

En una forma preferente de realización se lleva a cabo la reacción de condensación en substancia. El alcohol ROH monofuncional o el fenol, que son liberados durante la reacción, pueden ser eliminados del equilibrio de la reacción por destilación, con objeto de acelerar la reacción, en caso dado a presión reducida.

Cuando esté prevista una eliminación por destilación, es recomendable por regla general emplear aquellos carbonatos que liberen durante la reacción alcoholes ROH con un punto de ebullición menor que 140°C.

Con objeto de acelerar la reacción pueden ser aportados también catalizadores o mezclas de catalizadores. Los catalizadores adecuados son compuestos que catalizan las reacciones de esterificación o las reacciones de transesterificación, por ejemplo los hidróxidos alcalinos, los carbonatos alcalinos, los hidrógenocarbonatos alcalinos, de manera preferente del sodio, del potasio o del cesio, las aminas terciarias, las guanidinas, los compuestos de amonio, los compuestos de fosfonio, los compuestos orgánicos de aluminio, de estaño, de cinc, de titanio, de circonio o de bismuto, así mismo los catalizadores denominados de cianuros metálicos dobles (DMC), como los que han sido descritos por ejemplo en la publicación DE 10138216 o en la publicación DE 10147712.

De manera preferente, son empleados el hidróxido de potasio, el carbonato de potasio, el hidrógenocarbonato de potasio, el diazabicyclooctano (DABCO), el diazabicyclononeno (DBN), el diazabicycloundeceno (DBU), los imidazoles, tales como el imidazol, el 1-metilimidazol o el 1,2-dimetilimidazol, el tetrabutylato de titanio, el tetraisopropilato de titanio, el óxido de dibutilestaño, el dilaurato de dibutilestaño, el dioctoato de estaño, el acetilacetato de circonio o las mezclas de los mismos.

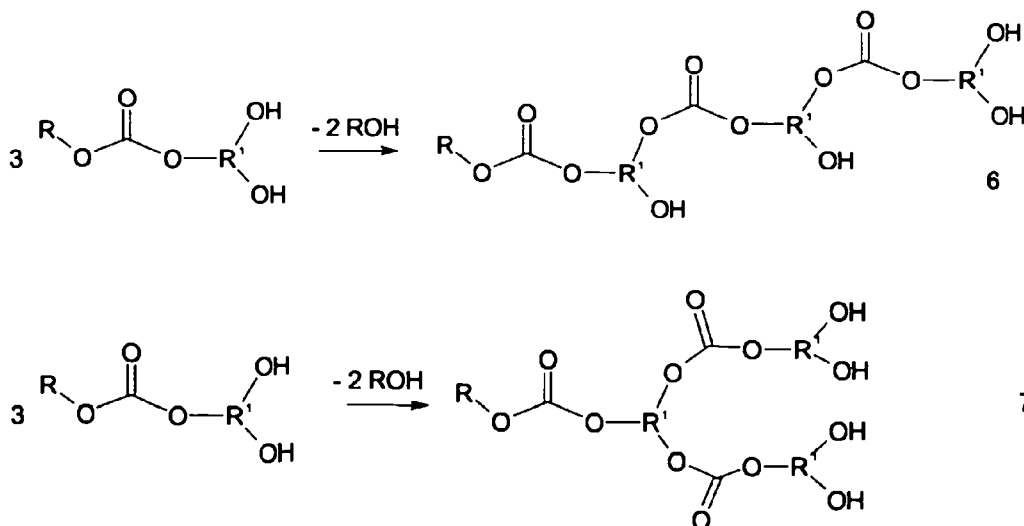
El aporte del catalizador se lleva a cabo, en general, en una cantidad comprendida entre 50 y 10.000, de manera preferente comprendida entre 10 y 5.000 ppm en peso, referido a la cantidad del alcohol o de la mezcla de alcoholes empleada.

Por otra parte, es posible también controlar la reacción de policondensación intermolecular tanto por medio de la adición del catalizador adecuado así como, también, por medio de la elección de una temperatura adecuada. Así mismo puede ajustarse el peso molecular medio del polímero (P) a través de la composición de los componentes de partida y de su tiempo de residencia.

Los productos de condensación (K) o bien los productos de policondensación (P), que han sido preparados a elevada temperatura, son estables a la temperatura ambiente, de manera usual, durante un período de tiempo prolongado.

Como consecuencia de la naturaleza de los productos de condensación (K), es posible que puedan resultar de la reacción de condensación productos de policondensación (P) con estructuras diferentes, que presenten ramificaciones, pero que no presenten reticulaciones. Por otra parte, los productos de policondensación (P) presentan en el caso ideal bien un grupo carbonato como grupo focal y más de dos grupos OH o bien presentan un grupo OH como grupo focal y más de dos grupos carbonato. El número de los grupos reactivos está dado en este caso por la naturaleza de los productos de condensación (K) empleados y del grado de policondensación.

A título de ejemplo, puede reaccionar un producto de condensación (K) de conformidad con la fórmula general 2 por medio de una condensación intermolecular triple, para dar dos productos de policondensación (P) diferentes, que están representados en las fórmulas generales 6 y 7.



En las fórmulas 6 y 7, se definen R y R¹ como se ha indicado precedentemente.

Para interrumpir la reacción de policondensación intermolecular existen diversas posibilidades. A título de ejemplo, puede reducirse la temperatura hasta un intervalo en el que se produzca la detención de la reacción y sea estable al almacenamiento el producto (K) o el producto de policondensación (P).

Por otra parte el catalizador puede ser desactivado, cuando sean básicos, por ejemplo, por medio del aporte de ácidos de Lewis o de ácidos protónicos.

En otra forma de realización, puede aportarse al producto (P) un producto con grupos reactivos frente a los grupos focales de (P), para interrumpir la reacción tan pronto como se presente un producto de policondensación (P) con el grado de policondensación deseado como consecuencia de la reacción intermolecular del producto de condensación (K). De este modo, en el caso en que un grupo carbonato esté presente como grupo focal, puede aportarse, por ejemplo, una monoamina, una diamina o una poliamina. En el caso en que esté presente un grupo hidroxilo como grupo focal puede aportarse al producto (P) por ejemplo un monoisocianato, un diisocianato o un poliisocianato, un compuesto que contenga grupos epóxido o un derivado de ácido reactivo con grupos OH.

La obtención de los policarbonatos de elevada funcionalidad, de conformidad con la invención, se lleva a cabo en la mayoría de las ocasiones en un intervalo de presiones comprendido entre 0,1 mbares y 20 bares, de manera preferente comprendido entre 1 mbar y 5 bares, en reactores o en cascadas de reactores, que se hagan trabajar por tandas, de manera semicontinua o de manera continua.

Los productos, de conformidad con la invención, pueden ser sometidos a una elaboración ulterior después de la obtención sin otra purificación por medio del ajuste, que ha sido citado precedentemente, de las condiciones de la reacción y, en caso dado, por medio de la elección del disolvente adecuado.

En otra forma preferente de realización, el producto es sometido a un arrastre con vapor, es decir que es liberado de los compuestos volátiles, de bajo peso molecular. Con esta finalidad puede ser desactivado opcionalmente el catalizador una vez que se haya alcanzado el grado de conversión deseado y pueden eliminarse por destilación los componentes volátiles de bajo peso molecular, por ejemplo los monoalcoholes, los fenoles, los carbonatos, el cloruro de hidrógeno o los compuestos oligómeros o cíclicos fácilmente volátiles, en caso dado con introducción de un gas, de manera preferente nitrógeno, dióxido de carbono o aire, en caso dado bajo presión reducida.

En otra forma de realización preferente, los policarbonatos de conformidad con la invención pueden contener otros grupos funcionales además de los grupos funcionales que han sido obtenidos ya por medio de la reacción. La funcionalización puede llevarse a cabo en este caso durante el crecimiento del peso molecular o incluso ulteriormente, es decir una vez concluida la policondensación propiamente dicha.

Si se aportan, antes o durante el crecimiento del peso molecular, componentes que tengan, además de los grupos hidroxilo o de los grupos carbonato, otros grupos funcionales u otros elementos funcionales, se obtendrá un polímero de policarbonato con una distribución estadística de los grupos carbonato o de los grupos hidroxilo con diferentes funcionalidades.

Tales efectos pueden conseguirse, por ejemplo, por medio de la adición de compuestos durante la policondensación, que porten, además de los grupos hidroxilo, de los grupos carbonato o de los grupos carbamoilo, otros grupos funcionales u otros elementos funcionales, tales como grupos mercapto, grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos éter, derivados de ácidos carboxílicos, derivados de ácidos sulfónicos, derivados de ácidos fosfónicos, grupos silano, grupos siloxano, restos arilo o restos alquilo de cadena larga. Para llevar a cabo la modificación por medio de grupos carbamato pueden ser empleados, por ejemplo, la etanolamina, la propanolamina, la isopropanolamina, el 2-(butilamino)etanol, el 2-(ciclohexilamino)etanol, el 2-amino-1-butanol, el 2-(2'-amino-etoxi)etanol o productos de alcoxilación superiores del amoníaco, la 4-hidroxi-piperidina, la 1-hidroxiethylpiperazina, la dietanolamina, la diisopropanolamina, la tris(hidroxiethyl)aminometano, el tris(hidroxiethyl)aminometano, la etilendiamina, la propilendiamina, la hexametilendiamina o la isoforonadiamina.

Para llevar a cabo la modificación con grupos mercapto puede ser empleado, por ejemplo, el mercaptoetanol. Los grupos amino terciarios pueden ser generados, por ejemplo, por medio de la incorporación de N-metildietanolamina, de N-metildipropanolamina o de N,N-dimetiletanolamina. Los grupos éter pueden ser generados, por ejemplo, por medio de una incorporación por condensación de poliéteroles difuncionales o de funcionalidad más elevada. Pueden ser incorporados restos alquilo de cadena larga por medio de la reacción con alcanodíoles de cadena larga, generando la reacción con alquildisocianatos o con arildisocianatos policarbonatos que presentan grupos alquilo, grupos arilo y grupos uretano o grupos urea.

Pueden ser generados grupos éster por medio de la adición de ácidos dicarboxílicos, de ácidos tricarboxílicos, por ejemplo del éster de dimetilo del ácido tereftálico o de ésteres de ácidos tricarboxílicos.

Puede ser obtenida una funcionalización ulterior si se hace reaccionar el policarbonato con elevada funcionalidad, altamente ramificado o hiperramificado, obtenido, en una etapa adicional del procedimiento (etapa c)) con un reactivo adecuado para la funcionalización, que pueda reaccionar con los grupos OH y/o con los grupos carbonato o con los grupos carbamoilo del policarbonato.

Los policarbonatos, que contienen grupos hidroxilo, de elevada funcionalidad, altamente ramificados o hiperramificados, pueden ser modificados, por ejemplo, por medio de la adición de moléculas que contengan grupos ácido o grupos de isocianato. A título de ejemplo, pueden ser obtenidos policarbonatos que contengan grupos ácido por medio de la reacción con compuestos que contengan grupos anhídrido.

Por otra parte, los policarbonatos de elevada funcionalidad, que contengan grupos hidroxilo, pueden ser transformados también por medio de la reacción con óxidos de alquileo, por ejemplo con óxido de etileno, con óxido de propileno o con óxido de butileno, para dar policarbonato-poliéterpolioles de elevada funcionalidad.

5 Una gran ventaja del procedimiento reside en su economía. Tanto la reacción para dar un producto de condensación (K) o un producto de policondensación (P) así como, también, la reacción de (K) o de (P) para dar policarbonatos con otros grupos o elementos funcionales, puede llevarse a cabo en un dispositivo de reacción, lo cual es ventajoso desde el punto de vista técnico y económico.

10 Las masas de moldeo, de conformidad con la invención, pueden contener a título de componente H3), al menos, un poliéster hiperramificado del tipo A_xB_y , donde

x toma un valor de 1,1 como mínimo, de manera preferente toma un valor de 1,3 como mínimo, de manera especial toma un valor de 2 como mínimo,

15 y toma un valor de 2,1 como mínimo, de manera preferente toma un valor de 2,5 como mínimo, de manera especial toma un valor de 3 como mínimo.

Evidentemente, también pueden ser empleadas mezclas, como unidades A y respectivamente B.

20 Se entiende por un poliéster del tipo A_xB_y un condensado, que está constituido por una molécula A con una funcionalidad x y por una molécula B con una funcionalidad y. A título de ejemplo puede citarse un poliéster formado por el ácido adípico como molécula A ($x = 2$) y por glicerina como molécula B ($y = 3$).

25 En el ámbito de esta invención, se entiende por poliésteres hiperramificados H3) macromoléculas no reticuladas con grupos hidroxilo y con grupos carboxilo, que son heterogéneas tanto desde el punto de vista estructural así como, también, desde el punto de vista molecular. Estas macromoléculas pueden estar constituidas, por un lado, a partir de una molécula central de manera análoga a la de los dendrímeros pero, sin embargo, con longitudes heterogéneas de las cadenas de las ramificaciones. Por otro lado pueden estar constituidas también con grupos laterales funcionales, lineales, o bien pueden presentar partes de la molécula, lineales y ramificadas, como combinación de ambos extremos.
30 Con relación a la definición de los polímeros dendrímeros e hiperramificados, pueden verse también las publicaciones de P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey *et al.*, Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

35 En el contexto de la presente invención, se entenderá por "hiperramificado" que el grado de ramificación (Degree of Branching, DB), es decir que el número medio de enlaces dendríticos más el número medio de los grupos extremos por molécula, está comprendido entre un 10 y un 99,9%, de manera preferente entre un 20 y un 99%, de manera especialmente preferente entre un 20 y un 95%. En el contexto de la presente invención se entenderá por "dendrímero" que el grado de ramificación está comprendido entre un 99,9 y un 100%. Con relación a la definición del grado de ramificación "Degree of Branching" véase la publicación de H. Frey *et al.*, Acta Polym. 1997, 48, 30 y la fórmula que
40 ha sido indicada precedentemente en B1).

El componente H3) presenta, de manera preferente, un M_n comprendido entre 300 y 30.000, de manera especial comprendido entre 400 y 25.000 y, de una manera muy especialmente preferente, comprendido entre 500 y 20.000 g/mol, determinado por medio de la cromatografía de permeación de gel GPC, patrón PMMA, eluyente dimetilacetamida.
45

De manera preferente H3) presenta un índice de OH comprendido entre 0 y 600, de manera preferente comprendido entre 1 y 500, de manera especial comprendido entre 20 y 500 mg de KOH/g de poliéster de conformidad con la norma DIN 53240 así como, de manera preferente, un índice de COOH comprendido entre 0 y 600, de manera preferente comprendido entre 1 y 500 y, de manera especial, comprendido entre 2 y 500 mg de KOH/g de poliéster.
50

De manera preferente la T_g está comprendida entre -50°C y 140°C y, de manera especial, está comprendida entre -50 y 100°C (por medio del DSC, según la norma DIN 53765).

55 Son especialmente preferentes aquellos componentes H3), en los cuales sea mayor que 0, preferentemente mayor que 0,1 y, de manera especial, mayor que 0,5 al menos un índice de OH o bien un índice de COOH.

El componente H3), de conformidad con la invención, puede ser obtenido de manera especial por medio del procedimiento que se describe a continuación, y concretamente haciéndose reaccionar

60 (a) uno o varios ácidos dicarboxílicos o uno o varios derivados de los mismos con uno o con varios alcoholes, como mínimo trifuncionales

o

65 (b) uno o varios ácidos tricarboxílicos o uno o varios ácidos policarboxílicos superiores o uno o varios derivados de los mismos con uno o varios dioles

en presencia de un disolvente y, de manera opcional, en presencia de un catalizador orgánico, organometálico u orgánico de bajo peso molecular, o de un enzima. La reacción en el disolvente es el método de obtención preferente.

Los poliésteres H3) hiperramificados, de elevada funcionalidad en el sentido de la presente invención son heterogéneos desde el punto de vista molecular y desde el punto de vista estructural. Estos poliésteres se diferencian de los dendrímeros por medio de su heterogeneidad molecular y pueden ser preparados por consiguiente con un coste considerablemente menor.

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

pudiendo estar substituidos los ácidos dicarboxílicos que han sido citados precedentemente, con uno o con varios restos, elegidos entre

los grupos alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo o n-decilo,

los grupos cicloalquilo con 3 hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; siendo preferentes ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo;

los grupos alquilenos tales como metileno o etilideno o

los grupos arilo con 6 hasta 14 átomos de carbono tal como, por ejemplo, fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferentemente fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, de manera especialmente preferente fenilo.

Como representantes ejemplificativos de los ácidos dicarboxílicos substituidos pueden citarse: el ácido 2-metilmalónico, el ácido 2-etilmalónico, el ácido 2-fenilmalónico, el ácido 2-metilsuccínico, el ácido 2-etilsuccínico, el ácido 2-fenilsuccínico, el ácido itacónico, el ácido 3,3-dimetilglutárico.

Por otra parte, a los ácidos dicarboxílicos, que pueden hacerse reaccionar de conformidad con la variante (a), pertenecen los ácidos etilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, el ácido maleico y el ácido fumárico así como los ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como, por ejemplo, el ácido ftálico, el ácido isoftálico o el ácido tereftálico.

Por otra parte, pueden ser empleadas mezclas de dos o de varios de los representantes que han sido citados precedentemente.

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

Por derivados se entiende, de manera preferente

los correspondientes anhídridos en forma monómera o incluso en forma polímera,

los monoésteres de alquilo y los diésteres de alquilo, de manera preferente los monoésteres de metilo o los diésteres de metilo o los correspondientes monoésteres de etilo o diésteres de etilo, así como también los monoésteres de alquilo y los diésteres de alquilo derivados de los alcoholes superiores tales como, por ejemplo, el n-propanol, el iso-propanol, el n-butanol, el isobutanol, el terc.-butanol, el n-pentanol, el n-hexanol,

además los monoésteres de vinilo y los diésteres de vinilo así como

los ésteres mixtos, de manera preferente los ésteres de metiletilo.

En el ámbito de la obtención preferente es posible, así mismo, emplear una mezcla constituida por un ácido dicarboxílico y por uno o por varios de sus derivados. Así mismo es posible emplear una mezcla de varios derivados diferentes de uno o de varios ácidos dicarboxílicos.

De manera especialmente preferente, se emplea el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico o sus monoésteres o diésteres de metilo. De una manera muy especialmente preferente, se emplea el ácido adípico.

Como alcoholes, al menos trifuncionales, pueden hacerse reaccionar, por ejemplo: la glicerina, el butano-1,2,4-triol, el n-pentano-1,2,5-triol, el n-pentano-1,3,5-triol, el n-hexano-1,2,6-triol, el n-hexano-1,2,5-triol, el n-hexano-1,3,6-triol, el trimetilolbutano, el trimetilolpropano o el di-trimetilolpropano, el trimetiloletano, la pentaeritrita o la di-pentaeritrita; los alcoholes sacáricos tales como, por ejemplo, la mesoeritrita, el treitol, la sorbita, la manita o mezclas de los alcoholes, al menos trifuncionales, precedentes. De manera preferente, se emplean la glicerina, el trimetilolpropano, el trimetiloletano y la pentaeritrita.

Los ácidos tricarbónicos o los ácidos policarbónicos que pueden hacerse reaccionar de conformidad con la variante (b) son, por ejemplo, el ácido 1,2,4-benzenotricarbónico, el ácido 1,3,5-benzenotricarbónico, el ácido 1,2,4,5-benzenotetracarbónico así como el ácido melítico.

Los ácidos tricarbónicos o los ácidos policarbónicos pueden ser empleados en la reacción, de conformidad con la invención, bien como tales o bien en forma de derivados.

Por derivados se entiende, de manera preferentemente

- los correspondientes anhídridos en forma monómera o incluso en forma polímera,
 - los monoésteres, los diésteres o los triésteres de alquilo, de manera preferente los monoésteres, los diésteres o los triésteres de metilo o los correspondientes monoésteres, diésteres o triésteres de etilo, así como también los monoésteres, los diésteres y los triésteres derivados de alcoholes superiores tales como, por ejemplo, el n-propanol, el iso-propanol, el n-butanol, el isobutanol, el terc.-butanol, el n-pentanol, el n-hexanol, así mismo los monoésteres, los diésteres o los triésteres de vinilo,
- así como los ésteres mixtos de metiletilo.

Así mismo es posible en el ámbito de la presente invención emplear una mezcla constituida por un ácido tricarbónico o policarbónicos y uno o varios de sus derivados. De igual modo, es posible en el ámbito de la presente invención emplear una mezcla de varios derivados diferentes de uno o de varios ácidos tricarbónicos o policarbónicos, para obtener el componente H3).

Como dioles para la variante (b) de la presente invención se emplean, por ejemplo, el etilenglicol, el propano-1,2-diol, el propano-1,3-diol, el butano-1,2-diol, el butano-1,3-diol, el butano-1,4-diol, el butano-2,3-diol, el pentano-1,2-diol, el pentano-1,3-diol, el pentano-1,4-diol, el pentano-1,5-diol, el pentano-2,3-diol, el pentano-2,4-diol, el hexano-1,2-diol, el hexano-1,3-diol, el hexano-1,4-diol, el hexano-1,5-diol, el hexano-1,6-diol, el hexano-2,5-diol, el heptano-1,2-diol, el 1,7-heptanodiol, el 1,8-octanodiol, el 1,2-octanodiol, el 1,9-nonanodiol, el 1,10-decanodiol, el 1,2-decanodiol, el 1,12-dodecanodiol, el 1,2-dodecanodiol, el 1,5-hexadien-3,4-diol, los ciclopentanodiolos, los ciclohexanodiolos, el inositol y derivados, el (2)-metil-2,4-pentanodiol, el 2,4-dimetil-2,4-pentanodiol, el 2-etil-1,3-hexanodiol, el 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, el 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, el pinacol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el dipropilenglicol, el tripropilenglicol, los polietilenglicoles $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ o los polipropilenglicoles $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ o mezclas formadas por dos o por varios representantes de los compuestos precedentes, siendo n un número entero y $n = 4$. En este caso pueden estar substituidos también uno o incluso ambos grupos hidroxilo en los dioles que han sido citados precedentemente por grupos SH. Son preferentes el etilenglicol, el propano-1,2-diol así como el dietilenglicol, el trietilenglicol, el dipropilenglicol y el tripropilenglicol.

La relación molar entre las moléculas A y las moléculas B en el poliéster A_xB_y , en el caso de las variantes (a) y (b), está comprendida entre 4:1 y 1:4, de manera especial está comprendida entre 2:1 y 1:2.

Los alcoholes, al menos trifuncionales, que se hacen reaccionar de conformidad con la variante (a) del procedimiento, pueden presentar grupos hidroxilo respectivamente con la misma reactividad. En este caso son preferentes también los alcoholes, al menos trifuncionales, cuyos grupos OH tengan inicialmente la misma reactividad pero en los que, sin embargo, pueda inducirse una caída de la reactividad en los grupos OH restantes, en función de los efectos estéricos o electrónicos, por medio de la reacción con, al menos, un grupo ácido. Esto ocurre, por ejemplo, cuando se utiliza el trimetilolpropano o la pentaeritrita.

Sin embargo, los alcoholes, al menos trifuncionales, que se hacen reaccionar de conformidad con la variante (a), pueden presentar también grupos hidroxilo con, al menos, dos reactividades químicas diferentes.

En este caso, la diferencia de reactividad de los grupos funcionales puede deberse bien a motivos químicos (por ejemplo grupos OH primarios/secundarios/terciarios) o a motivos estéricos.

De manera ejemplificativa, el triol puede estar constituido en este caso por un triol que presente grupos hidroxilo, primarios y secundarios, siendo un ejemplo preferente la glicerina.

En la realización de la reacción de conformidad con la invención según la variante (a) se trabaja, de manera preferente, en ausencia de dioles y de alcoholes monofuncionales.

En la realización de la reacción de conformidad con la invención según la variante (b) se trabaja, de manera preferente, en ausencia de ácidos monocarboxílicos o de ácidos dicarboxílicos.

El procedimiento, de conformidad con la invención, se lleva a cabo en presencia de un disolvente. Son adecuados, por ejemplo, los hidrocarburos tales como las parafinas o los hidrocarburos aromáticos. Las parafinas especialmente adecuadas son el n-heptano y el ciclohexano. Los hidrocarburos aromáticos especialmente adecuados son el tolueno, el orto-xileno, el meta-xileno, el para-xileno, el xileno como mezcla de isómeros, el etilbenceno, el clorobenceno y el orto-diclorobenceno y el meta-diclorobenceno. Por otra parte son muy especialmente adecuados como disolventes, en ausencia de catalizadores ácidos: los éteres tales como, por ejemplo, el dioxano o el tetrahidrofurano y las cetonas tales como, por ejemplo, la metiletilcetona y la metilisobutilcetona.

La cantidad del disolvente que debe ser aportado supone, de conformidad con la invención, al menos un 0,1% en peso, referido a la masa de los materiales de partida empleados que deben hacerse reaccionar, de manera preferente supone, al menos, un 1% en peso y, de manera especialmente preferente, supone, al menos, un 10% en peso. De la misma manera, pueden emplearse excesos de disolvente, referido a la masa de los materiales de partida empleados, que deben hacerse reaccionar, por ejemplo un exceso comprendido entre 1,01 y 10 veces. No son ventajosas cantidades de disolvente mayores que 100 veces, con relación a la masa de los materiales de partida empleados, que deben hacerse reaccionar, puesto que a concentraciones claramente más bajas de los participantes en la reacción disminuye claramente la velocidad de la reacción, lo cual conduce a tiempos prolongados para la conversión, que no son económicos.

Para llevar a cabo la realización preferente del procedimiento, de conformidad con la invención, puede trabajarse en presencia de agentes eliminadores del agua, como aditivos, que son aportados al inicio de la reacción. A título de ejemplo son adecuados los tamices moleculares, de manera especial el tamiz molecular 4Å, MgSO_4 y Na_2SO_4 . De igual modo, pueden aportarse durante la reacción otros agentes eliminadores del agua o puede ser reemplazado el agente eliminador del agua por agente eliminador del agua fresco. De la misma manera, puede eliminarse por destilación el agua o bien el alcohol formados durante la reacción y puede emplearse, por ejemplo, un separador de agua.

El procedimiento puede llevarse a cabo en ausencia de catalizadores ácidos. De manera preferente, se trabaja en presencia de un catalizador ácido inorgánico, organometálico u orgánico o en presencia de mezclas constituidas por varios catalizadores ácidos orgánicos, organometálicos u orgánicos.

En el sentido de la presente invención, deben citarse como catalizadores ácidos, inorgánicos, por ejemplo el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido fosfónico, el ácido hipofosforoso, el hidrato de sulfato de aluminio, el alumbre, el gel de sílice ácido ($\text{pH} = 6$, especialmente $= 5$) y el óxido de aluminio ácido. Por otra parte pueden emplearse como catalizadores ácidos, inorgánicos, por ejemplo los compuestos del aluminio de la fórmula general $\text{Al}(\text{OR})_3$ y los titanatos de la fórmula general $\text{Ti}(\text{OR})_4$, pudiendo ser los restos R respectivamente iguales o diferentes y pudiendo ser elegidos, de manera independiente entre sí, entre

restos alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo o n-decilo,

restos cicloalquilo con 3 hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; siendo preferentes ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

De manera preferente, los restos R en $\text{Al}(\text{OR})_3$ y respectivamente $\text{Ti}(\text{OR})_4$ son correspondientemente iguales y se eligen entre isopropilo o de 2-etilhexilo.

Los catalizadores ácidos, organometálicos, preferentes se eligen, por ejemplo, entre los óxidos de dialquilestaño R_2SnO , definiéndose R como se ha descrito precedentemente. Un representante especialmente preferente de los catalizadores ácidos, organometálicos, es el óxido de di-n-butilestaño, que puede ser adquirido en el comercio como el denominado oxo-estaño, o el dilaurato de di-n-butilestaño.

Los catalizadores ácidos, orgánicos, preferentes, son compuestos ácidos, orgánicos, que tienen, por ejemplo, grupos fosfato, grupos ácido sulfónico, grupos sulfato o grupos de ácido fosfónico. Son especialmente preferentes los ácidos sulfónicos tal como, por ejemplo, el ácido para-toluenosulfónico. Así mismo pueden ser empleados intercambiadores de iones ácidos como catalizadores ácidos, orgánicos, por ejemplo las resinas de poliestireno que contienen grupos de ácido sulfónico, que están reticuladas aproximadamente con un 2% en moles de divinilbenceno.

De igual modo, pueden ser empleadas combinaciones de dos o de varios de los catalizadores que han sido citados precedentemente. Así mismo es posible emplear en forma inmovilizada dichos catalizadores orgánicos u organometálicos o incluso inorgánicos, que se presentan en forma de moléculas discretas.

Cuando quiera emplearse catalizadores ácidos inorgánicos, organometálicos u orgánicos, se emplean, de conformidad con la invención, entre un 0,1 y un 10% en peso, de manera preferente entre un 0,2 y un 2% en peso de catalizador.

ES 2 341 129 T3

El procedimiento de conformidad con la invención se lleva a cabo bajo atmósfera de gas inerte, es decir, por ejemplo, bajo dióxido de carbono, nitrógeno o gases nobles, entre los cuales debe citarse de manera especial el argón.

El procedimiento, de conformidad con la invención, se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 60 y 200°C. De manera preferente, se trabaja a temperaturas comprendidas entre 130 y 180, de manera especial se trabaja hasta 150°C o por debajo de este valor. Son especialmente preferentes temperaturas máximas de hasta 145°C, siendo muy especialmente preferentes temperaturas máximas de hasta 135°C.

Las condiciones de presión en el procedimiento de conformidad con la invención no son críticas en sí mismas. Puede trabajarse a presiones claramente reducidas, por ejemplo entre 10 y 500 mbares. El procedimiento, de conformidad con la invención, puede ser llevado a cabo también a presiones situadas por encima de 500 mbares. Es preferente la reacción a la presión atmosférica debido a su sencillez; sin embargo es posible también una realización a una presión ligeramente elevada, por ejemplo de hasta 1.200 mbares. Así mismo puede trabajarse bajo una presión claramente más elevada, por ejemplo a presiones de hasta 10 bares. Es preferente la reacción a la presión atmosférica.

La duración de la reacción del procedimiento de conformidad con la invención está comprendida, usualmente, entre 10 minutos y 25 horas, preferentemente entre 30 minutos y 10 horas y, de manera especialmente preferente, toma un valor de 8 horas.

Una vez concluida la reacción, pueden ser aislados fácilmente los poliésteres de elevada funcionalidad, hiperramificados, por ejemplo por medio de una separación por filtración del catalizador y concentración por evaporación, llevándose a cabo la concentración por evaporación, de manera usual, a presión reducida. Otros métodos de elaboración perfectamente adecuados son la precipitación tras la adición de agua y, a continuación, el lavado y el secado.

Por otra parte, puede prepararse el componente H3) en presencia de enzimas o de productos de descomposición de enzimas (según la publicación DE-A 101 63163). Los ácidos dicarboxílicos que deben hacerse reaccionar de conformidad con la invención no pertenecen a los catalizadores ácidos, orgánicos, en el sentido de la presente invención.

Es preferente el empleo de lipasas o de esterasas. Las lipasas y las esterasas perfectamente adecuadas son *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 fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii* o las esterasas de *Bacillus spp.* y *Bacillus thermoglucosidarius*. Es especialmente preferente la lipasa B *Candida antarctica*. Los enzimas indicados pueden ser adquiridos en el comercio, por ejemplo en la firma Novozymes Biotech Inc., Dinamarca.

De manera preferente, el enzima es empleado en forma inmovilizada, por ejemplo sobre gel de sílice o sobre Lewatit®. Los procedimientos para llevar a cabo la inmovilización de los enzimas son en sí conocidos, por ejemplo por la publicación de Kurt Faber, "Biotransformations in organic chemistry", 3ª edición 1997, Springer Verlag, capítulo 3.2 "Immobilization" páginas 345-356. Los enzimas inmovilizados pueden ser adquiridos en el comercio, por ejemplo en la firma Novozymes Biotech Inc., Dinamarca.

La cantidad de enzima inmovilizado, empleado, está comprendida entre un 0,1 y un 20% en peso, de manera especial entre un 10 y un 15% en peso, referido a la masa de todos los materiales de partida que deben hacerse reaccionar, empleados.

El procedimiento de conformidad con la invención se lleva a cabo a temperaturas situadas por encima de los 60°C. De manera preferente, se trabaja a temperaturas de 100°C o por debajo de este valor. Son preferentes las temperaturas de hasta 80°C, de manera muy especialmente preferente las temperaturas comprendidas entre 62 y 75°C y, de una manera aún más preferente, comprendidas entre 65 y 75°C.

El procedimiento, de conformidad con la invención, se lleva a cabo en presencia de un disolvente. Son adecuados, por ejemplo, los hidrocarburos tales como las parafinas o los hidrocarburos aromáticos. Las parafinas especialmente adecuadas son el n-heptano y el ciclohexano. Los hidrocarburos aromáticos, que son especialmente adecuados, comprenden el tolueno, el orto-xileno, el meta-xileno, el para-xileno, los xilenos como mezcla de isómeros, el etilbenceno, el clorobenceno y el orto-diclorobenceno y el meta-diclorobenceno. De la misma manera, son muy especialmente adecuados: los éteres tales como, por ejemplo, el dioxano o el tetrahidrofurano y las cetonas tales como, por ejemplo, la metiletilcetona y la metilisobutilcetona.

La cantidad de disolvente, que debe ser aportado, supone, al menos, 5 partes en peso, referido a la masa de los materiales de partida que deben hacerse reaccionar, empleados, de manera preferente supone, al menos, 50 partes en peso y, de manera especialmente preferente, supone, al menos, 100 partes en peso. No son deseables cantidades situadas por encima de 10.000 partes en peso de disolvente, puesto que cuando las concentraciones son claramente más bajas, disminuye claramente la velocidad de reacción, lo cual conduce a un tiempo prolongado necesario para la reacción, que no es económico.

El procedimiento, de conformidad con la invención, se lleva a cabo a presiones situadas por encima de 500 mbares. Es preferente la reacción a la presión atmosférica o a una presión ligeramente mayor, por ejemplo de hasta 1.200

mbares. También puede trabajarse bajo una presión claramente más elevada, por ejemplo a presiones de hasta 10 bares. Es preferente la reacción a la presión atmosférica.

La duración de la reacción del procedimiento, de conformidad con la invención, está comprendida usualmente entre 4 horas y 6 días, de manera preferente la duración está comprendida entre 5 horas y 5 días y, de manera especialmente preferente, está comprendida entre 8 horas y 4 días.

Una vez concluida la reacción, pueden ser aislados los poliésteres de elevada funcionalidad, hiperramificados, por ejemplo por medio de una separación por filtración del enzima y concentración por evaporación, llevándose a cabo la concentración por evaporación usualmente a presión reducida. Otros métodos para llevar a cabo la elaboración, que son perfectamente adecuados, consisten en la precipitación por medio de la adición de agua y, a continuación, lavado y secado.

Los poliésteres de elevada funcionalidad, hiperramificados, que pueden ser obtenidos de acuerdo con el procedimiento de conformidad con la invención, se caracterizan por una proporción especialmente reducida de coloraciones anómalas y de resinificaciones. Con respecto a la definición de los polímeros hiperramificados véanse, también, las publicaciones de: P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y A. Sunder *et al.*, Chem. Eur. J. 2000, 6, No.1, 1-8. Sin embargo, en el contexto de la presente invención, se entiende por “de elevada funcionalidad, hiperramificado” que el grado de ramificación (Degree of branching), es decir que el número medio de los enlaces dendríticos más el número medio de los grupos extremos por molécula está comprendido entre un 10 y un 99,9%, de manera preferente entre un 20 y un 99%, de manera especialmente preferente entre un 30 y un 90% (a este respecto véase la publicación de Frey *et al.* Acta Polym. 1997, 48, 30).

Los poliésteres, de conformidad con la invención, tienen un peso molecular M_w comprendido entre 500 y 50.000 g/mol, de manera preferente comprendido entre 1.000 y 20.000, de manera especialmente preferente comprendido entre 1.000 y 19.000. La polidispersidad está comprendida entre 1,2 y 50, de manera preferente entre 1,4 y 40, de manera especialmente preferente está comprendida entre 1,5 y 30 y, de una manera muy especialmente preferente, está comprendida entre 1,5 y 10. Estos poliésteres son perfectamente solubles, de manera usual, es decir que pueden prepararse soluciones claras con hasta un 50% en peso inclusive, en algunos casos incluso hasta un 80% en peso inclusive de los poliésteres de conformidad con la invención en tetrahidrofurano (THF), en acetato de n-butilo, en etanol y en un gran número de otros disolventes, sin que puedan detectarse partículas de gel a simple vista.

Los poliésteres de elevada funcionalidad, hiperramificados, de conformidad con la invención, están terminados en carboxi, están terminados con grupos carboxi y con grupos hidroxilo y, de manera preferente, están terminados con grupos hidroxilo.

Las relaciones entre los componentes H2) y H3) está comprendida, de manera preferente, entre 1 : 20 y 20 : 1, de manera especial está comprendida entre 1 : 15 y 15 : 1 y, de una manera muy especial, está comprendida entre 1 : 5 y 5 : 1, cuando éstos sean empleados en mezcla.

Obtención de las masas de moldeo

La obtención de las masas de moldeo termoplásticas, de conformidad con la invención, se lleva a cabo según procedimientos en sí conocidos por mezcla de los componentes. Puede ser conveniente llevar a cabo una mezcla previa de componentes individuales. De la misma manera, es posible llevar a cabo la mezcla de los componentes en solución con eliminación del disolvente. Los disolventes orgánicos adecuados son, por ejemplo, el clorobenceno, las mezclas de clorobenceno y de cloruro de metileno o las mezclas de clorobenceno y de hidrocarburos aromáticos tal como el tolueno. De manera preferente, se trabaja sin disolventes clorados. La concentración por evaporación de la mezcla de los disolventes puede llevarse a cabo, por ejemplo, en extrusoras con concentración por evaporación.

La formación de la los componentes A hasta D (por ejemplo secos) y, en caso dado, E hasta H - y respectivamente, en el caso de la obtención *in situ*, que ha sido citadas precedentemente, del copolímero D, la formación de la mezcla de los componente A, B, C, D1 y D2 y, en caso dado, E hasta H - puede llevarse a cabo según todos los métodos conocidos. De manera preferente, se lleva a cabo la formación de la mezcla a temperaturas comprendidas entre 200 y 320°C por medio de una extrusión, de un amasado o de una laminación conjunta de los componentes, habiendo sido aislados en caso dado los componentes como paso previo a partir de la solución, obtenida durante la polimerización, o a partir de la dispersión acuosa.

Por lo tanto, se llevó a cabo también un procedimiento para la obtención de las masas de moldeo, de conformidad con la invención, por formación de una mezcla de los componentes secos A hasta D (o bien D1 y D2) y, en caso dado, E hasta H a 200 hasta 320°C.

Las masas de moldeo termoplásticas, de conformidad con la invención, pueden ser transformadas según los procedimientos conocidos para la transformación de los termoplásticos, por ejemplo por medio de una extrusión, de una colada por inyección, de un calandrado, de un soplado de cuerpos huecos o de una sinterización.

Las masas de moldeo, de conformidad con la invención, pueden ser empleadas para la fabricación de cuerpos moldeados, de fibras y de láminas. Así mismo pueden ser empleadas de manera especialmente preferente para la obtención de piezas para carrocerías.

- 5 Las masas de moldeo son especialmente adecuadas para la fabricación de piezas de carrocería (por ejemplo en el sector del automóvil), de manera especialmente preferente para piezas de carrocerías de gran superficie tales como guardabarros, parachoques traseros, capos frontales, etc.

10 Por lo tanto, la invención se refiere así mismo a los correspondientes cuerpos moldeados, a las fibras o a las láminas así como a las piezas para carrocerías.

Las masas de moldeo, de conformidad con la invención, así como los cuerpos moldeados, las fibras y las láminas se caracterizan, de manera especial, por una buena tenacidad y por un buen comportamiento a la transformación.

- 15 La invención se explica con mayor detalle por medio de los ejemplos siguientes.

Ejemplos

20 El tamaño medio de las partículas y la distribución del tamaño de las partículas se determinó a partir de la distribución en masa integral en una muestra calcinada y dispersada por medio de ultrasonidos. El tamaño medio de las partículas está constituido en todos los casos por el promedio en peso del tamaño de las partículas, como el que ha sido determinado por medio de una ultracentrífuga analítica de conformidad con el método de W. Scholtan y H. Lange, Kolloid-Z, y Z.-polímeros 250 (1972), páginas 782 a 796. La medida por ultracentrifugación proporciona la distribución másica integral del diámetro de las partículas de una muestra. De aquí puede deducirse el porcentaje en
25 peso de las partículas que tienen un diámetro igual o menor que una magnitud determinada. El diámetro medio de las partículas, que se denomina también como valor d_{50} de la distribución másica integral, se define en este caso como el diámetro de las partículas, en el que el 50% en peso de las partículas tiene un diámetro menor que el diámetro que corresponde al del valor d_{50} . De la misma manera el 50% en peso de las partículas tiene un diámetro mayor que el valor d_{50} . Para llevar a cabo la caracterización de la amplitud de la distribución del tamaño de partícula correspondiente a las
30 partículas de caucho se toman en consideración los valores d_{10} y d_{90} que se obtienen a partir de la distribución másica integral, además del valor d_{50} (diámetro medio de las partículas). El valor d_{10} y respectivamente d_{90} de la distribución másica integral se define en este caso de manera correspondiente al valor d_{50} con la diferencia de que está referido al 10% y respectivamente al 90% en peso de las partículas. El cociente $Q = (d_{90} - d_{10})/d_{50}$ representa una medida de la amplitud de distribución del tamaño de las partículas.

35 Se emplearon los siguientes componentes:

A: Tereftalato de polibutileno con un índice de viscosidad VZ de 130 ml/g, medido según la norma DIN 53727 en una solución al 0,5% en peso a 25°C en fenol/o-diclorobenceno 1:1, que contiene un 0,65% en peso, referido
40 a A, de tetraestearato de pentaeritrita.

B1: Un polímero de injerto finamente dividido, preparado a partir de

45 b1) 16 g de acrilato de butilo y 0,4 g de acrilato de triclododecenilo, que se calentaron en 150 g de agua con adición de 1 g de la sal de sodio de un ácido parafinasulfónico con 13 hasta 18 átomos de carbono, 0,3 g de persulfato de potasio, 0,3 g de hidrógenocarbonato de sodio y 0,15 g de pirofosfato de sodio bajo agitación, a 60°C. Al cabo de 10 minutos desde el arranque de la reacción de polimerización se agregó, en el transcurso de 3 horas, una mezcla formada por 82 g de acrilato de butilo y 1,6 g de acrilato de triclododecenilo. Una vez
50 concluido el aporte de los monómeros continuó agitando durante hora más. El látex obtenido del polímero de acrilato de butilo reticulado tenía un contenido en materia sólida del 40% en peso, el diámetro medio de las partículas (promedio en peso) se determinó con un valor de 76 nm, y la distribución del tamaño de las partículas era estrecha (cociente $Q = 0,29$).

55 b2) Se mezclaron 150 g del látex de acrilato de polibutilo, obtenido según b1), con 40 g de una mezcla constituida por estireno y por acrilonitrilo (relación en peso 75:25) y 60 g de agua y se calentaron bajo agitación, tras adición de otros 0,03 g de persulfato de potasio y 0,05 g de peróxido de lauroilo, durante 4 horas a 65°C. Una vez concluida esta polimerización mixta de injerto se precipitó a partir de la dispersión el producto de la polimerización por medio de una solución de cloruro de calcio a 95°C, se lavó con agua y se secó en corriente
60 de aire caliente. El grado de injerto del polímero mixto de injerto era del 35%, el tamaño medio de las partículas de 91 nm.

B2: Se preparó un polímero de injerto de partícula grosera, de la siguiente manera:

65 b3) Se aportó a una carga inicial constituida por 1,5 g del látex preparado según b1), tras adición de 50 g de agua y 0,1 g de persulfato de potasio, en el transcurso de 3 horas, una mezcla constituida por 49 g de acrilato de butilo y 1 g de acrilato de triclododecenilo y, por otro lado, una solución de 0,5 g de la sal de sodio de un ácido parafinasulfónico con 12 hasta 18 átomos de carbono en 25 g de agua, a 60°C. A continuación se prosiguió la polimerización durante 2 horas. El látex obtenido del polímero de acrilato de butilo reticulado tenía

ES 2 341 129 T3

un contenido en materia sólida del 40%. El tamaño medio de las partículas (promedio en peso) del látex se determinó con un tamaño de 430 nm, la distribución del tamaño de las partículas era estrecha ($Q = 0,1$).

b4) Se mezclaron 150 g del látex, obtenido según b3), con 20 g de estireno y 60 g de agua y se calentaron, bajo agitación, durante 3 horas a 65°C tras adición de otros 0,03 g de persulfato de potasio y de 0,05 g de peróxido de lauroilo. Se siguió polimerizando la dispersión, obtenida con ocasión de esta polimerización mixta por injerto, durante 4 horas con 20 g de una mezcla constituida por estireno y por acrilonitrilo en la relación en peso de 75:25. El producto de la reacción se precipitó a partir de la dispersión a continuación por medio de una solución de cloruro de calcio a 95°C, se separó, se lavó con agua y se secó en corriente de aire caliente. El grado de injerto del polímero mixto de injerto se determinó con un valor del 35%; el tamaño medio de partícula correspondiente a las partículas de látex era de 510 nm.

C1: Un copolímero constituido por un 81% en peso de estireno y por un 19% en peso de acrilonitrilo, preparado por medio de una polimerización en solución continua, como se ha descrito en la publicación *Kunststoff-Handbuch*, Hg. R. Vieweg y G. Daumiller, tomo 5 "Polystyrol", Hanser-Verlag, München 1969 en las páginas 122-124. El índice de viscosidad (determinado según la norma DIN 53727 en una solución al 0,5% en peso en dimetilformamida a 23°C) fue de 72 ml/g, lo que corresponde a un peso molecular promedio en peso de 174.000 g/mol.

CV1: Un terpolímero constituido por un 68% en peso de estireno, un 29,9% en peso de acrilonitrilo y un 2,1% en peso de anhídrido del ácido maleico con un índice de viscosidad de 65 ml/g (medido en una solución al 0,5% en peso en dimetilformamida, a 23°C).

CV2: Poli(metileno(fenileno isocianato), con un contenido en NCO del 31,2% en peso (determinado según la norma DIN 53185) y con una viscosidad de 200 mPas a 25°C (determinada según la norma DIN EN ISO 3219), por ejemplo el producto Lupranat® M20A de la firma BASF Aktiengesellschaft.

D1: Obtenido por extrusión a $T = 260^\circ\text{C}$ de un 50% de un copolímero constituido por un 93% en peso de MMA, un 2% en peso de acrilato de n-butilo y un 5% en peso de metacrilato de glicidilo con un índice de viscosidad de 66 ml/g (medido en una solución al 0,5% en peso en cloroformo a 23°C) con un 50% de un tereftalato de polibutileno [por ejemplo el producto Ultradur® B 4500, caracterizado por un índice de viscosidad de 130 (medido en solución al 0,5% en peso de fenol/o-diclorobenceno)].

DV: Copolímero, constituido por un 93% en peso de MMA, un 2% en peso de acrilato de n-butilo y un 5% en peso de metacrilato de glicidilo con un índice de viscosidad de 66 ml/g (medido en una solución al 0,5% en peso en cloroformo a 23°C).

E1: Talco IT-Extra, fabricante Norwegian Talc

$X_{10} = 1,7 \mu\text{m}$, $X_{90} = 10,82 \mu\text{m}$ [determinado por medio de la difracción láser, llevándose a cabo la homogeneización de los minerales en una celdilla de suspensión en una mezcla de agua completamente desionizada/1% de tensioactivo CV-K8 (distribuidor: CV-Chemievertrieb, Hannover) (agitador magnético, número de revoluciones 60 min^{-1})]. Valor del pH de la suspensión acuosa: 8,5.

E2: Fibras de vidrio con apresto de epoxisilano y con un diámetro de las fibras de $10 \mu\text{m}$ (por ejemplo PPG 3786).

F1: Hidrato de ácido cítrico, pureza 99%, firma Aldrich.

H: Un éster multicomponente de elevado peso molecular constituido por pentaeritrita y por ácidos dicarboxílicos con una viscosidad comprendida entre 110 y 150 mPa·s a 80°C (Loxiol®G 70S de la firma Cognis).

Obtención de las masas de moldeo termoplásticas

Se mezclaron los componentes A) hasta H) en una extrusora de dos husillos (ZSK 30 de la firma Werner & Pfleiderer) a 250 hasta 280°C, se descargaron en forma de macarrón, se enfriaron y se granularon.

El granulado seco se transformó entre 260 y 280°C para formar pequeñas varillas normalizadas, probetas ISO, discos redondos (60 x 3 mm), siendo la temperatura del útil de 80°C.

La estabilidad dimensional frente al calor de las muestras se determinó con ayuda de la temperatura de reblandecimiento Vicat. La temperatura de reblandecimiento Vicat se determinó de conformidad con la norma DIN 53460, con una fuerza de 49,05 N y con un aumento de la temperatura de 50 K por hora, en pequeñas varillas normalizadas.

La capacidad de fluencia de las masas de moldeo se determinó según la norma DIN 53735 a una temperatura de 250°C y con una carga de 10 kg. La estabilidad en fusión se determinó por medio de la modificación del valor MVI tras una sollicitación por temperatura (280°C, 20 minutos).

ES 2 341 129 T3

$$\Delta MVI = \left(\frac{MVI_{20^{\circ}} - MVI_{0^{\circ}}}{MVI_{0^{\circ}}} \right) \times 100 \%,$$

La tenacidad con entalla se verificó según la norma ISO 179 1 eA a la temperatura ambiente sobre varillas ISO.

Las composiciones y las propiedades de las masas de moldeo termoplásticas están reunidas en la tabla 1.

TABLA 1

Masa de moldeo número	V1	2	V3	V4	5	V6	7	8	9
Componente [% en 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
CV1	-	-	-	5	-	-	-	-	-
CV2	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-
D1	-	10	-	-	10	-	10	10	10
DV	-	-	5	-	-	-	-	-	-
E1	-	-	-	-	-	10	10	10	-
E2	-	-	-	-	-	-	-	-	10
F	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-
H1	-	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5
Vicat B [°C]	10	110	110	109	110	112	112	113	167

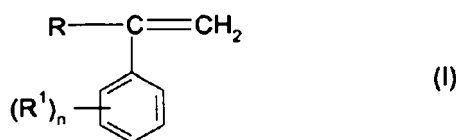
ES 2 341 129 T3

Masa de moldeo número	V1	2	V3	V4	5	V6	7	8	9
Componente [% en peso]									
	8								
Fuerza máxima, a la temperatura ambiente (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

REIVINDICACIONES

1. Masas de moldeo termoplásticas, que contienen

- A) desde un 10 hasta un 97,5% en peso de, al menos, un poliéster termoplástico A,
- B) desde un 1 hasta un 97,5% en peso de, al menos, un polímero de injerto B constituido por
- b1) desde un 40 hasta un 80% en peso de una base para el injerto constituida por un polímero elástico de caucho B1 a base de acrilatos de alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono en el resto alquilo, etileno/propileno, dienos o siloxanos y con una temperatura de transición vítrea situada por debajo de 0°C,
- b2) desde un 20 hasta un 60% en peso de un revestimiento por injerto B2 formada por
- b21) desde un 60 hasta un 95% en peso de estireno o de estirenos substituidos B21 de la fórmula general I



en la que R significa un resto alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono o significa hidrógeno y R¹ significa un resto alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono y n tiene el valor de 1, de 2 o de 3, o sus mezclas y

- b22) desde un 5 hasta un 40% en peso de, al menos, un nitrilo insaturado B22,
- C) desde un 1 hasta un 97,5% en peso de, al menos, un copolímero termoplástico C constituido por,
- c1) desde un 60 hasta un 85% en peso de estireno o de estirenos substituidos C1 de la fórmula general I o sus mezclas y
- c2) desde un 15 hasta un 40% en peso de, al menos, un nitrilo insaturado C2,
- D) desde un 0,5 hasta un 50% en peso de, al menos, un copolímero D, que puede obtenerse por medio de la reacción de
- d1) desde un 5 hasta un 95% en peso de, al menos, un polímero de metacrilato termoplástico D1, que contiene, al menos, un tipo de grupos funcionales, elegido entre epoxi, carboxilo, hidroxilo, anhídrido y oxazolina, con
- d2) desde un 5 hasta un 95% en peso de, al menos, un poliéster termoplástico D2,
- E) desde 0 hasta un 40% en peso de, al menos, un material de carga E,
- F) desde 0 hasta un 2% en peso de, al menos, un ácido orgánico F,
- G) desde 0 hasta un 25% en peso de, al menos, un compuesto del fósforo exento de halógeno G,
- H) desde 0 hasta un 45% en peso de otros aditivos H,

dando siempre el 100% la suma de los componentes A hasta H.

2. Masas de moldeo según la reivindicación 1, que contienen

- A) desde un 10 hasta un 93% en peso
- B) desde un 3 hasta un 50% en peso
- C) desde un 3 hasta un 50% en peso
- D) desde un 1 hasta un 30% en peso.

ES 2 341 129 T3

3. Masas de moldeo según las reivindicaciones 1 o 2, en las que la base para el injerto B1 del copolímero de injerto B está constituida por

b11) desde un 70 hasta un 99,9% en peso de, al menos, un acrilato de alquilo B11 con 1 hasta 8 átomos de carbono en el resto alquilo,

b12) desde 0 hasta un 30% en peso de otro monómero monoetilénicamente insaturado, copolimerizable, B12 o sus mezclas, y

b13) desde un 0,1 hasta un 5% en peso de un monómero copolimerizable, polifuncional B13 de acción reticulante,

dando 100% en peso la suma de B11, B12 y B13.

4. Masas de moldeo según las reivindicaciones 1 a 3, en las que el copolímero C está constituido por un 70 hasta un 83% en peso de estireno y por un 17 hasta un 30% en peso de acrilonitrilo.

5. Masas de moldeo según las reivindicaciones 1 a 4, en las que el polímero de metacrilato D1 está constituido por

d11) desde un 80 hasta un 99,9% en peso de metacrilato de metilo D11,

d12) desde 0 hasta un 19,9% en peso de, al menos, otro acrilato o metacrilato D12, y

d13) desde un 0,1 hasta un 10% en peso de, al menos, un monómero D13, que contiene, al menos, un tipo de grupos funcionales, elegido entre epoxi, carboxilo, hidroxilo, anhídrido y oxazolina,

dando 100% en peso la suma de D11, D12 y D13.

6. Masas de moldeo según las reivindicaciones 1 a 5, en las que se utiliza a título de monómero D13 el metacrilato de glicidilo, el alilglicidiléter, el isopropenilglicidiléter o sus mezclas.

7. Masas de moldeo según las reivindicaciones 1 a 6, en las que el copolímero D puede ser obtenido por medio de un amasado en fusión del polímero de metacrilato D1 con el poliéster D2.

8. Empleo de las masas de moldeo según las reivindicaciones 1 a 7 para la fabricación de cuerpos de moldeo, de fibras y de láminas.

9. Cuerpos de moldeo, fibras y láminas que pueden ser obtenidos a partir de las masas de moldeo según las reivindicaciones 1 a 7.