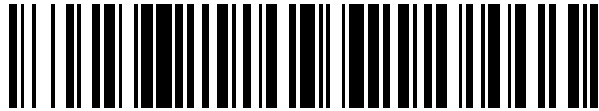


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 446 976**

51 Int. Cl.:

C08L 81/02 (2006.01)

C08L 81/06 (2006.01)

C08L 71/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2011 E 11704628 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013 EP 2542623**

54 Título: **Combinaciones mejoradas de poliarilenéteres y poli(sulfuros de arileno)**

30 Prioridad:

05.03.2010 EP 10155666

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.03.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**WEBER, MARTIN;
MALETZKO, CHRISTIAN;
ZEIHER, SUSANNE;
VÖLKEL, MARK;
GÜNTHERBERG, NORBERT y
BLUHM, RÜDIGER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 446 976 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

Combinaciones mejoradas de poliariléneteres y poli(sulfuros de arileno)

La presente invención se refiere a masas moldeables termoplásticas que contienen los siguientes componentes:

- 5 (A) al menos un poliariléneter (A1) con en promedio como máximo 0,1 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero y al menos un poliariléneter (A2) con en promedio al menos 1,5 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero,
 (B) al menos un poli(sulfuro de arileno),
 (C) al menos un poliariléneter funcionalizado que comprende grupos carboxilo,
 10 (D) al menos una carga en forma de fibras o partículas y
 (E) opcionalmente otros aditivos y/o coadyuvantes de procesamiento.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención, a su uso para la fabricación de piezas moldeadas, fibras, espumas o películas y las piezas moldeadas, fibras, espumas y películas que pueden obtenerse así.

15 Los poliariléneteres pertenecen al grupo de los termoplásticos de altas prestaciones y debido a su alta termoestabilidad de forma y resistencia a productos químicos se usan en aplicaciones de alta sollicitación. Los poliariléneteres son amorfos y presentan por tanto con frecuencia una estabilidad insuficiente frente a medios agresivos. Además, los poliariléneteres presentan también una alta viscosidad en masa fundida, lo que influye negativamente especialmente en el procesamiento para obtener piezas moldeadas grandes por medio de moldeo por inyección. La alta viscosidad en masa fundida es en particular desventajosa en la preparación de masas
 20 moldeables con alta carga de sustancias de carga o de fibras.

Se conocen en sí mezclas de los poliariléneteres estables frente a altas temperaturas y poli(sulfuros de arileno) y presentan, en comparación con los componentes individuales, por ejemplo propiedades mecánicas mejoradas y resistencia frente a productos químicos más alta.

25 Por el documento EP-A 673 973 se conocen mezclas de polímeros con carga de fibras de vidrio que contienen poliariléneteres con al menos un 0,03 % en peso de grupos OH terminales, poliariléneteres con menos del 0,03 % en peso de grupos OH terminales y poli(sulfuro de fenileno). Las masas moldeables termoplásticas del documento EP-A 673 973 no contienen poliariléneteres funcionalizados y no presentan propiedades mecánicas suficientes para todas las aplicaciones, en particular un alargamiento de rotura, una resistencia a la rotura y resistencia al choque suficientes. En particular la resistencia frente a combustibles es mejorable.

30 Por el documento EP-A 855 428 se conocen poliariléneteres que contienen caucho, que contienen poliariléneteres funcionalizados que contienen grupos carboxilo. Las masas moldeables termoplásticas del documento EP-A 855 428 no contienen poliariléneteres con OH terminal y no presentan propiedades mecánicas suficientes para todas las aplicaciones, en particular una resistencia a la rotura y resistencia al choque suficientes. En particular, la resistencia frente a combustibles es mejorable.

35 Son objeto del documento EP-A 903 376 masas moldeables termoplásticas que contienen poliariléneteres, poli(sulfuro de arileno) y caucho, que igualmente contienen adicionalmente poliariléneteres funcionalizados. Los poliariléneteres del documento EP-A 903 376 presentan una proporción insignificante como máximo de grupos OH terminales. Los poliariléneteres funcionalizados usados en el documento EP-A 903 376 son con frecuencia insuficientes en cuanto a su idoneidad para masas moldeables reforzadas. El uso de tales productos conduce en
 40 masas moldeables cargadas, en particular reforzadas con fibras, con frecuencia a propiedades mecánicas insuficientes, en particular a una tenacidad y resistencia a la rotura insuficientes así como a una resistencia insuficiente frente a combustibles, en particular FAM B.

Por consiguiente, una estrategia para la mejora de la resistencia frente a combustibles de combinaciones de poliariléneteres y poli(sulfuros de arileno) no se conoce por el estado de la técnica.

45 El objetivo de la presente invención consistía, por lo tanto, en facilitar masas moldeables termoplásticas a base de poliariléneteres que no presentaran los inconvenientes mencionados anteriormente o los presentaran en extensión más baja. En particular, las masas moldeables termoplásticas deberían presentar una alta resistencia frente a combustibles, en particular FAM B. Al mismo tiempo, las masas moldeables termoplásticas deberían presentar buenas propiedades mecánicas, en particular una alta resistencia al choque, un alto alargamiento de rotura y una
 50 alta resistencia a la rotura.

Los objetivos mencionados anteriormente se solucionan mediante las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención. Formas de realización preferentes pueden deducirse de las reivindicaciones y de la siguiente descripción. Las combinaciones de formas de realización preferentes no abandonan el contexto de la presente invención.

55 Las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención contienen los siguientes componentes:

(A) al menos un poliariléneter (A1) con en promedio como máximo 0,1 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero y al menos un poliariléneter (A2) con en promedio al menos 1,5 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero,

(B) al menos un poli(sulfuro de arileno),

5 (C) al menos un poliariléneter funcionalizado que comprende grupos carboxilo,

(D) al menos una carga en forma de fibras o partículas y

(E) opcionalmente otros aditivos y/o coadyuvantes de procesamiento.

10 Las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención contienen, a este respecto, preferentemente del 20 al 88,5 % en peso del componente (A1), del 0,5 al 10 % en peso del componente (A2), del 5 al 65 % en peso del componente (B), del 1 % al 15 % en peso del componente (C), del 5 % al 70 % en peso del componente (D) y del 0 % al 40 % en peso del componente (E), en las que la suma de los % en peso de los componentes (A) a (E) con respecto a la cantidad total de los componentes (A) a (E) resulta el 100 % en peso.

15 Las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención contienen de manera especialmente preferente del 20 % al 73 % en peso del componente (A1), del 1 % al 10 % en peso del componente (A2), del 10 % al 30 % en peso del componente (B), del 1 % al 15 % en peso del componente (C), del 15 % al 60 % en peso del componente (D) y del 0 % al 30 % en peso del componente (E), en las que la suma de los % en peso de los componentes (A) a (E) con respecto a la cantidad total de los componentes (A) a (E) resulta el 100 % en peso.

Los componentes individuales se explican a continuación en más detalle.

Componente A

20 De acuerdo con la invención, las masas moldeables termoplásticas contienen al menos un poliariléneter (A1) con en promedio como máximo 0,1 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero y al menos un poliariléneter (A2) con en promedio al menos 1,5 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero. La expresión "en promedio" significa a este respecto un promedio en número.

25 Es evidente para el experto que los grupos terminales fenólicos son reactivos y pueden encontrarse en las masas termoplásticas en forma que ha reaccionado al menos parcialmente. Las masas moldeables termoplásticas se fabrican preferentemente mediante preparación de mezcla ("compounding"), es decir mediante mezclado de los componentes en un estado que puede fluir. De manera correspondiente, la formulación "masas moldeables termoplásticas que contienen los siguientes componentes" puede equipararse preferentemente con "masas moldeables termoplásticas que pueden obtenerse mediante preparación de mezcla de los siguientes componentes".

30 Por grupo terminal fenólico se entiende en el contexto de la presente invención un grupo hidroxilo que está unido a un núcleo aromático y que puede encontrarse eventualmente también de manera desprotonada. El experto sabe que un grupo terminal fenólico mediante separación de un protón como consecuencia de la acción de una base puede encontrarse también como el denominado grupo fenolato terminal. El término grupos terminales fenólicos comprende, por consiguiente, de manera expresa tanto grupos OH como fenolato aromáticos.

35 La determinación de la proporción de los grupos terminales fenólicos se realiza preferentemente mediante titulación potenciométrica. Para ello se disuelve el polímero en dimetilformamida y se titula con una disolución de hidróxido de tetrabutilamonio en tolueno/metanol. La detección del punto final se realiza potenciométricamente. La determinación de la proporción de grupos halógeno terminales se realiza preferentemente por medio de espectroscopia atómica.

40 A partir de la proporción en peso de grupos terminales fenólicos con respecto al peso total del polímero (m^{OH}) y el peso molecular promediado en número (M_n^{P}) puede determinar el experto según procedimientos conocidos el número promedio de grupos terminales fenólicos por cadena de polímero (n^{OH}) con la suposición de cadenas de polímero estrictamente lineales según la siguiente fórmula: $n^{\text{OH}} = m^{\text{OH}} [\text{en \% en peso}] / 100 * M_n^{\text{P}} [\text{en g/mol}] * 1/17$.

45 Como alternativa, el número promedio de grupos terminales fenólicos por cadena de polímero (n^{OH}) con la suposición de cadenas de polímero estrictamente lineales con el conocimiento simultáneo de la proporción en peso de grupos Cl terminales (m^{Cl}), con la suposición de que existen exclusivamente grupos OH y Cl terminales, puede calcularse tal como sigue: $n^{\text{OH}} = 2 / (1 + (17/35,45 * m^{\text{Cl}} / m^{\text{OH}}))$. El experto conoce cómo pueden adaptarse los modos de cálculo en el caso de otros grupos terminales distintos de Cl.

50 Sin pretender limitarse, existe la idea de que el componente (A2) como consecuencia de su alto contenido en grupos terminales fenólicos reactivos sirve como agente de compatibilidad para los componentes (A) a (D). Además existe la idea de que el componente (A1) con su alto contenido en grupos terminales inertes mejora adicionalmente el perfil de propiedades de las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención, de modo que la presencia de poliariléneteres con grupos terminales fenólicos por un lado y de poliariléneteres con grupos terminales inertes por otro lado actúa de manera sinérgica en relación con las propiedades finales de las masas moldeables termoplásticas.

55 La preparación de poliariléneteres con control simultáneo de los grupos terminales la conoce el experto y se describe en más detalle a continuación. Los poliariléneteres conocidos presentan habitualmente grupos halógeno

terminales, en particular -F o -Cl, o grupos OH fenólicos o fenolato terminales, pudiéndose encontrar éstos últimos como tales o en forma que ha reaccionado, en particular en forma de grupos -OCH₃ terminales.

5 Preferentemente, los poliarilenéteres (A1) presentan como máximo el 0,01 % en peso, de manera especialmente preferente como máximo el 0,005 % en peso de grupos terminales fenólicos con respecto a la cantidad en peso del componente (A1). Preferentemente, los poliarilenéteres (A2) presentan al menos el 0,15 % en peso, en particular al menos el 0,18 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 0,2 % en peso de grupos terminales fenólicos con respecto a la cantidad en peso del componente (A2), respectivamente calculados como cantidad en peso de OH.

10 El límite superior respectivo para el contenido de grupos terminales fenólicos en el componente (A1) o (A2) resulta del número de los grupos terminales que están a disposición por molécula (dos en el caso de poliarilenéteres lineales) y de la longitud de cadena promediada en número. El experto conoce los cálculos correspondientes.

Preferentemente, el número promedio de los grupos terminales fenólicos del componente (A1) por cadena de polímero asciende a de 0 a 0,1, en particular de 0 a 0,08, de manera especialmente preferente de 0 a 0,05, de manera muy especialmente preferente de 0 a 0,02, en particular preferentemente como máximo 0,01.

15 Preferentemente, el número promedio de los grupos terminales fenólicos del componente (A2) por cadena de polímero asciende a de 1,6 a 2, en particular de 1,7 a 2, de manera especialmente preferente de 1,8 a 2, de manera muy especialmente preferente de 1,9 a 2.

20 En una forma de realización especialmente preferente el componente (A) es una mezcla del 60 % al 99 % en peso de poliarilenéter (A1) y del 1 % al 40 % en peso de poliarilenéter (A2), respectivamente con respecto a la cantidad en peso del componente (A).

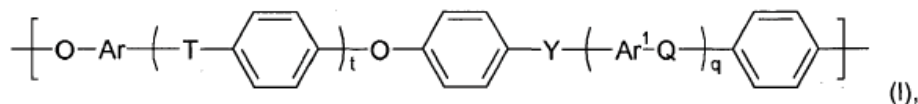
En esta forma de realización preferente, el componente (A) está compuesto de manera especialmente preferente del 70 % al 98 % en peso, en particular del 80 % al 97 % en peso, de la parte integrante mencionada (A1) y del 2 % al 30 % en peso, en particular del 3 % al 20 % en peso, de la parte integrante mencionada (A2), respectivamente con respecto a la cantidad en peso del componente (A).

25 Los poliarilenéteres (A1) y (A2) de acuerdo con la presente invención pueden ser iguales (prescindiendo de los grupos terminales) o pueden estar constituidos por unidades estructurales distintas y/o pueden presentar un peso molecular distinto, siempre que entonces puedan mezclarse aún completamente entre sí.

30 Sin embargo se prefiere que las partes integrantes (A1) y (A2) presenten estructuralmente una amplia coincidencia, en particular estén constituidas por las mismas unidades estructurales y presenten un peso molecular similar, en particular que el peso molecular promediado en número de un componente sea como máximo el 30 % mayor que el del otro componente.

El experto conoce los poliarilenéteres como una clase de polímero. En principio se tienen en consideración todos los poliarilenéteres conocidos por el experto y/o que pueden fabricarse según procedimientos conocidos como parte integrante del componente (A). A continuación se explican los correspondientes procedimientos.

35 Los poliarilenéteres (A1) y (A2) preferentes en el contexto del componente (A) están constituidos independientemente entre sí por unidades estructurales de fórmula general I:



en la que los símbolos t, q, Q, T, Y, Ar y Ar¹ presentan los siguientes significados:

40 t, q: independientemente entre sí 0, 1, 2 ó 3,
 Q, T, Y: independientemente entre sí respectivamente un enlace químico o grupo seleccionado de -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N- y -CR^aR^b-, representando R^a y R^b independientemente entre sí respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₂, alcoxilo C₁-C₁₂ o arilo C₆-C₁₈ y representando al menos uno de Q, T e Y -SO₂- y
 Ar, Ar¹: independientemente entre sí un grupo arileno con de 6 a 18 átomos de carbono.

45 En caso de que Q, T o Y con las condiciones mencionadas anteriormente sea un enlace químico, entonces puede entenderse por esto que el grupo adyacente a la izquierda y el grupo adyacente a la derecha se encuentran enlazados directamente entre sí a través de un enlace químico.

Preferentemente se seleccionan Q, T e Y en la fórmula I, sin embargo, independientemente entre sí de -O- y -SO₂-, con la condición de que al menos uno del grupo que está constituido por Q, T e Y represente -SO₂-.

Siempre que Q, T o Y sea $-CR^aR^b-$, R^a y R^b representan independientemente entre sí respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{12} , alcoxilo C_1-C_{12} o arilo C_6-C_{18} .

Los grupos alquilo C_1-C_{12} preferentes comprenden grupos alquilo saturados lineales y ramificados, con de 1 a 12 átomos de carbono. En particular pueden nombrarse los siguientes restos: resto alquilo C_1-C_6 , tal como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo, 2- o 3-metil-pentilo y restos de cadena más larga tales como heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, laurilo y los análogos ramificados una o varias veces de los mismos.

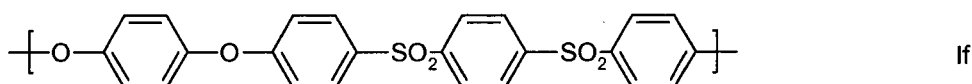
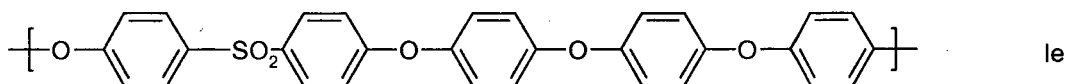
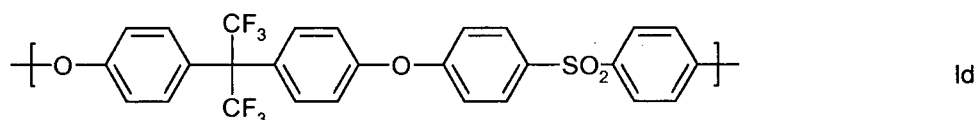
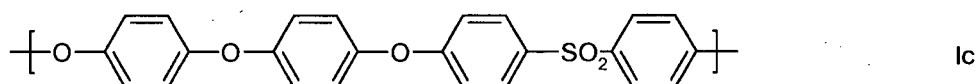
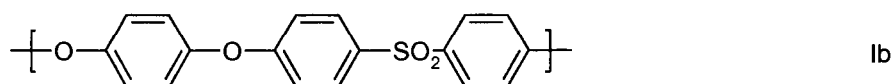
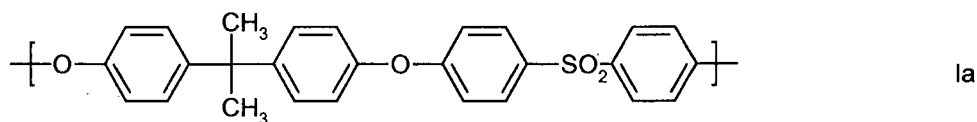
Como restos alquilo en los grupos alcoxilo C_1-C_{12} que pueden usarse mencionados anteriormente se tienen en consideración los grupos alquilo definidos anteriormente con 1 a 12 átomos de carbono. Preferentemente, los restos cicloalquilo que pueden usarse comprenden en particular restos cicloalquilo C_3-C_{12} , tales como por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclopropilmetilo, ciclopropiletilo, ciclopropilpropilo, ciclobutilmetilo, ciclobutiletilo, ciclopentiletilo, -propilo, -butilo, -pentilo, -hexilo, ciclohexilmetilo, -dimetilo y -trimetilo.

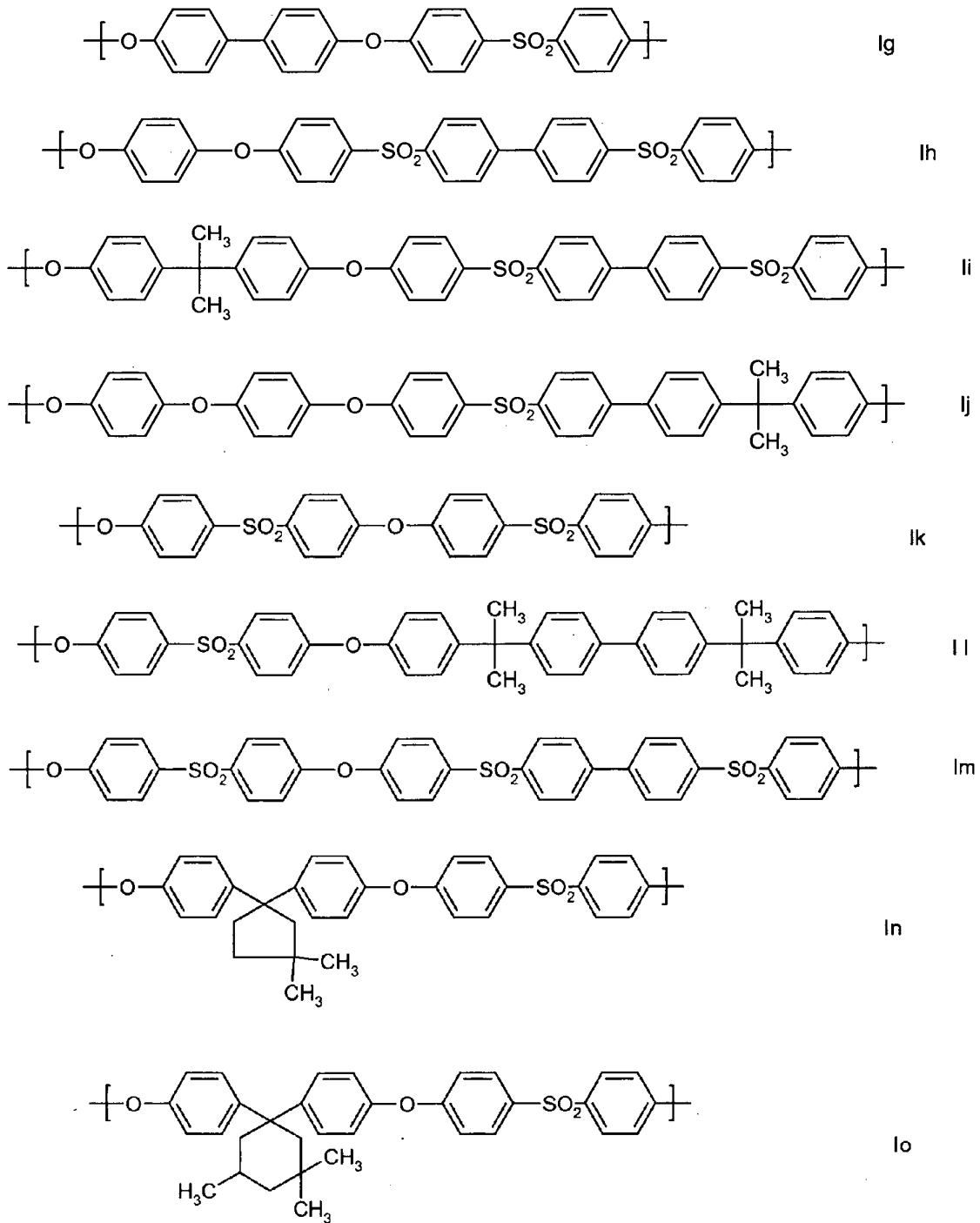
Ar y Ar^1 significan independientemente entre sí un grupo arileno C_6-C_{18} . Partiendo de los productos de partida descritos a continuación, Ar se deriva preferentemente de una sustancia aromática rica en electrones que puede atacarse fácilmente de manera electrófila, que se selecciona preferentemente del grupo que está constituido por hidroquinona, resorcina, dihidroinaftaleno, en particular 2,7-dihidroinaftaleno y 4,4'-bisfenol. Preferentemente, Ar^1 es un grupo arileno C_6 o C_{12} no sustituido.

Como grupos arileno C_6-C_{18} Ar y Ar^1 se tienen en consideración en particular grupos fenileno, tales como 1,2-, 1,3- y 1,4-fenileno, grupos naftileno, tales como por ejemplo 1,6-, 1,7-, 2,6- y 2,7-naftileno, así como los grupos arileno derivados de antraceno, fenantreno y naftaceno.

Preferentemente se seleccionan Ar y Ar^1 en la forma de realización preferente de acuerdo con la fórmula I independientemente entre sí del grupo que está constituido por 1,4-fenileno, 1,3-fenileno, naftileno, en particular 2,7-dihidroinaftileno y 4,4'-bisfenileno.

Los poliarilenéteres (A1) y (A2) preferentes en el contexto del componente (A) son aquéllos que contienen al menos una de las siguientes unidades estructurales recurrentes la a lo:





Adicionalmente a las unidades estructurales existentes preferentemente la a lo se prefieren también aquellas unidades estructurales en las que una o varias unidades de 1,4-fenileno que se derivan de hidroquinona están sustituidas por unidades de 1,3-fenileno que se derivan de resorcina o mediante unidades de naftileno que se derivan de dihidroxinaftaleno.

Como unidades estructurales de fórmula general I se prefieren especialmente las unidades estructurales Ia, Ig y Ik. Se prefiere especialmente además que los poliarylenéteres del componente (A) estén constituidos esencialmente por una clase de unidades estructurales de fórmula general I, en particular por una unidad estructural seleccionada de Ia, Ig y Ik.

En una forma de realización especialmente preferente es Ar = 1,4-fenileno, t = 1, q = 0, T es un enlace químico e Y = SO₂. Las poliarylenetersulfonas especialmente preferentes constituidas por la unidad de repetición mencionada anteriormente se designan como polifenilensulfona (PPSU).

En otra forma de realización especialmente preferente es $Ar = 1,4\text{-fenileno}$, $t = 1$, $q = 0$, $T = C(CH_3)_2$ e $Y = SO_2$. Las poliarileneetersulfonas especialmente preferentes constituidas por la unidad de repetición mencionada anteriormente se designan como polisulfona (PSU).

- 5 En otra forma de realización especialmente preferente es $Ar = 1,4\text{-fenileno}$, $t = 1$, $q = 0$, $T = Y = SO_2$. Las poliarileneetersulfonas especialmente preferentes constituidas por la unidad de repetición mencionada anteriormente se designan como polietersulfona (PESU). Esta forma de realización es muy especialmente preferente.

Las abreviaturas tales como PPSU, PESU y PSU corresponden en el contexto de la presente invención a la norma DIN EN ISO 1043-1:2001.

- 10 En general, los poliarileneéters (A1) y (A2) preferentes presentan pesos moleculares promedio M_n (promedio en número) en el intervalo de 5.000 a 60.000 g/mol y viscosidades relativas de 0,20 dl/g a 0,95 dl/g. Las viscosidades relativas de los poliarileneéters se determinan en disolución de N-metilpirrolidona al 1 % en peso a 25 °C según la norma DIN EN ISO 1628-1.

- 15 Los poliarileneéters (A1) y (A2) de la presente invención presentan preferentemente pesos moleculares promediados en peso M_w de 10.000 a 150.000 g/mol, en particular de 15.000 a 120.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 18.000 a 100.000 g/mol, determinados por medio de cromatografía de permeación en gel en el disolvente dimetilacetamida frente a poli(metacrilato de metilo) estrechamente distribuido como patrón.

- 20 El experto conoce en sí procedimientos de preparación que conducen a los poliarileneéters mencionados anteriormente y están descritos por ejemplo en Herman F. Mark, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", tercera edición, volumen 4, 2003 en las páginas 2 a 8 así como en Hans R. Kricheldorf, "Aromatic Polyethers" en: Handbook of Polymer Synthesis, segunda edición, 2005 en las páginas 427 a 443.

- 25 Se prefiere especialmente la reacción al menos de un compuesto aromático con dos sustituyentes halógeno y al menos un compuesto aromático con dos grupos funcionales que son reactivos frente a sustituyentes halógeno mencionados previamente, en disolventes apróticos polares en presencia de carbonato alcalino anhidro, en particular carbonato de sodio, potasio, calcio o mezclas de los mismos, prefiriéndose muy especialmente carbonato de potasio. Una combinación especialmente adecuada es N-metilpirrolidona como disolvente y carbonato de potasio como base.

Preferentemente, los poliarileneéters (A1) presentan o bien grupos halógeno terminales, en particular grupos cloro terminales o grupos terminales eterificados, en particular grupos alquileter terminales, que pueden obtenerse mediante reacción de los grupos OH o fenolato terminales con agentes de eterificación adecuados.

- 30 Los agentes de eterificación adecuados son por ejemplo halogenuro de alquilo o arilo monofuncionales, por ejemplo cloruro, bromuro o yoduro de alquilo $C_1\text{-}C_6$, preferentemente cloruro de metilo o cloruro, bromuro o yoduro de bencilo o mezclas de los mismos. Los grupos terminales preferentes en el contexto de los poliarileneéters del componente (A1) son halógeno, en particular cloro, alcoxilo, en particular metoxilo, ariloxilo, en particular fenoxilo o benciloxilo.

- 35 A continuación se trata la preparación de los poliarileneéters (A2). Un procedimiento preferente para la preparación de poliarileneéters del componente (A2) se describe a continuación y comprende las siguientes etapas en la sucesión a-b-c:

- 40 (a) proporcionar al menos un poliarileneéter (A2*) en presencia de un disolvente (L) que presente un contenido en grupos terminales fenólicos correspondiente al componente deseado (A2), encontrándose sus grupos terminales fenólicos como grupos fenolato terminales, y que esté constituido preferentemente por componentes de fórmula general I tal como se ha definido anteriormente,
 (b) añadir al menos un ácido, preferentemente al menos un ácido carboxílico polifuncional y
 (c) obtener los poliarileneéters del componente (A2) como sólido.

La facilitación del poliarileneéter (A2*) se realiza a este respecto preferentemente en forma de una disolución en el disolvente (L).

- 45 La facilitación de los poliarileneéters (A2*) descritos puede realizarse en principio de distinta manera. Por ejemplo puede ponerse en contacto un correspondiente poliarileneéter (A2*) directamente con un disolvente adecuado y puede usarse directamente, es decir sin reacción adicional, en el procedimiento de acuerdo con la invención. Como alternativa pueden usarse prepolímeros de poliarileneéters y para la reacción pueden llevarse en presencia de un disolvente, produciéndose los poliarileneéters (A2*) descritos en presencia del disolvente.

- 50 La facilitación del poliarileneéter o de los poliarileneéters (A2*) en la etapa (a) se realiza sin embargo preferentemente mediante reacción al menos de un compuesto de partida de estructura $X\text{-}Ar\text{-}Y$ (s1) con al menos un compuesto de partida de estructura $HO\text{-}Ar^1\text{-}OH$ (s2) en presencia de un disolvente (L) y de una base (B), en las que

- Y es un átomo de halógeno,
- X se selecciona de átomos de halógeno y OH y

- Ar y Ar¹ representan independientemente entre sí un grupo arileno con 6 a 18 átomos de carbono.

5 La proporción de (s1) y (s2) se selecciona a este respecto de modo que se produzca el contenido deseado en grupos terminales fenólicos. El experto conoce compuestos de partida adecuados o pueden prepararse según procedimientos conocidos. Se prefieren especialmente hidroquinona, resorcina, dihidroxinaftaleno, en particular 2,7-dihidroxinaftaleno, 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona, bisfenol A y 4,4'-dihidroxibifenilo como compuesto de partida (s2).

Sin embargo también es posible usar compuestos trifuncionales. En este caso se producen estructuras ramificadas. Siempre que se use un compuesto de partida trifuncional (s2) se prefiere 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano.

10 Las proporciones de cantidad que van a usarse resultan en principio de la estequiometría de la reacción de policondensación que se desarrolla con separación calculada de ácido clorhídrico y se ajustan por el experto de manera conocida. Para aumentar, sin embargo, el número de grupos OH fenólicos terminales puede preferirse un exceso de (s2).

De manera especialmente preferente, la proporción en mol (s2)/(s1) en esta forma de realización asciende a de 1,005 a 1,2, en particular de 1,01 a 1,15, de manera muy especialmente preferente de 1,02 a 1,1.

15 Como alternativa puede usarse también un compuesto de partida (s1) con X = halógeno e Y = OH. En este caso se realiza el ajuste de un exceso de grupos hidroxilo mediante adición del compuesto de partida (s2). En este caso, la proporción de los grupos terminales fenólicos usados con respecto a halógenos asciende preferentemente a de 1,01 a 1,2, en particular de 1,03 a 1,15, de manera muy especialmente preferente de 1,05 a 1,1.

20 Preferentemente, la conversión en la policondensación asciende a al menos 0,9, de manera que se garantiza un peso molecular suficientemente alto. Siempre que se use como precursor del poliarilenoéter un prepolímero, el grado de polimerización se refiere al número de los propios monómeros.

25 Los disolventes (L) preferentes son disolventes polares apróticos. Los disolventes adecuados presentan además un punto de ebullición en el intervalo de 80 °C a 320 °C, en particular de 100 °C a 280 °C, preferentemente de 150 °C a 250 °C. Los disolventes polares apróticos adecuados son por ejemplo éteres, ésteres, cetonas de alto punto de ebullición, hidrocarburos halogenados de manera asimétrica, anisol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, sulfolano, N-etil-2-pirrolidona y N-metil-2-pirrolidona.

Preferentemente se realiza la reacción de los compuestos de partida (s1) y (s2) en los disolventes polares apróticos (L) mencionados, en particular N-metil-2-pirrolidona.

El experto sabe en sí que la reacción de los grupos OH fenólicos se realiza preferentemente en presencia de una base (B) para aumentar la reactividad frente a los sustituyentes halógeno del compuesto de partida (s1).

30 Preferentemente, las bases (B) son anhídras. Las bases adecuadas son en particular carbonato alcalino anhidro, preferentemente carbonato de sodio, potasio, calcio o mezclas de los mismos, prefiriéndose muy especialmente carbonato de potasio.

Una combinación especialmente preferente es N-metil-2-pirrolidona como disolvente (L) y carbonato de potasio como base (B).

35 La reacción de los compuestos de partida (s1) y (s2) adecuados se realiza a una temperatura de 80 °C a 250 °C, preferentemente de 100 °C a 220 °C, limitándose el límite superior de la temperatura por el punto de ebullición del disolvente. La reacción se realiza preferentemente en un intervalo de tiempo de 2 h a 12 h, en particular de 3 h a 8 h.

40 Ha resultado ventajoso realizar a continuación de la etapa (a) y antes de la realización de la etapa (b) una filtración de la disolución de polímero. Con esto se elimina la proporción de sal formada en la policondensación así como cuerpos de gel formados eventualmente.

Ha resultado además ventajoso usar en el contexto de la etapa (a) la cantidad del poliarilenoéter (A2*) con respecto al peso total de la mezcla de poliarilenoéter (A2*) y disolvente (L) del 10 % al 70 % en peso, preferentemente del 15 % al 50 % en peso.

45 En el contexto de la etapa (b) se realiza la adición al menos de un ácido, preferentemente al menos de un ácido carboxílico polifuncional al poliarilenoéter (A2*) de la etapa (a), preferentemente a la disolución del poliarilenoéter (A2*) en el disolvente (L).

Por "polifuncional" ha de entenderse una funcionalidad de al menos 2. La funcionalidad es el número (eventualmente promedio) de grupos COOH por molécula. Por polifuncional se entiende una funcionalidad de dos o superior. Los ácidos carboxílicos preferente en el contexto de la presente invención son ácidos carboxílicos di- y trifuncionales.

50 La adición del ácido carboxílico polifuncional puede realizarse de distinta manera, en particular en forma sólida o líquida o en forma de una disolución, preferentemente en un disolvente que pueda mezclarse con el disolvente (L).

Preferentemente, el ácido carboxílico polifuncional presenta un peso molecular promediado en número de como máximo 1500 g/mol, en particular como máximo 1200 g/mol. Al mismo tiempo, el ácido carboxílico polifuncional presenta preferentemente un peso molecular promediado en número de al menos 90 g/mol.

Son ácidos carboxílicos polifuncionales adecuados en particular aquéllos de acuerdo con la estructura general II:



en la que R representa un resto de hidrocarburo con 2 a 20 átomos de carbono que contiene opcionalmente otros grupos funcionales, preferentemente seleccionados de OH y COOH.

10 Los ácidos carboxílicos polifuncionales preferentes son ácidos dicarboxílicos C₄ a C₁₀, en particular ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, y ácidos tricarboxílicos, en particular ácido cítrico. Los ácidos carboxílicos polifuncionales especialmente preferentes son ácido succínico y ácido cítrico.

Para garantizar una conversión suficiente de los grupos fenolato terminales en grupos terminales fenólicos ha resultado ventajoso ajustar la cantidad del ácido carboxílico polifuncional o de los ácidos carboxílicos polifuncionales usados en relación con la cantidad de los grupos fenolato terminales.

15 Se prefiere añadir en el contexto de la etapa (b) un ácido carboxílico polifuncional en una cantidad del 25 % al 200 % en mol de grupos carboxilo, preferentemente del 50 % al 150 % en mol de grupos carboxilo, de manera especialmente preferente del 75 % al 125 % en mol de grupos carboxilo, con respecto a la cantidad de sustancia de grupos terminales fenólicos.

Si se dosifica poco ácido, el comportamiento de precipitación de la disolución de polímero es insuficiente, mientras que con una clara sobredosificación puede producirse un coloramiento del producto en el procesamiento posterior.

20 En el contexto de la etapa (c) se realiza la obtención del poliariленéter (A2) como sólido. Básicamente se tienen en consideración distintos procedimientos para la obtención como sólido. Se prefiere sin embargo una obtención de la composición de polímero mediante precipitación.

25 La precipitación preferente puede realizarse en particular mediante mezclado del disolvente (L) con un mal disolvente (L'). Un mal disolvente es un disolvente en el que no se disuelve la composición de polímero. Un mal disolvente de este tipo es preferentemente una mezcla de un no disolvente y un disolvente. Un no disolvente preferente es agua. Una mezcla preferente (L') de un disolvente con un no disolvente es preferentemente una mezcla del disolvente (L), en particular N-metil-4-pirrolidona, y agua. Se prefiere añadir la disolución de polímero de la etapa (b) al mal disolvente (L'), lo que conduce a la precipitación de la composición de polímero. A este respecto se usa preferentemente un exceso del mal disolvente. De manera especialmente preferente se realiza la adición de la disolución de polímero de la etapa (a) en forma finamente distribuida, en particular en forma de gotas.

30 Siempre que se use como mal disolvente (L') una mezcla del disolvente (L), en particular N-metil-2-pirrolidona, y un no disolvente, en particular agua, entonces puede preferirse una proporción de mezcla de disolvente : no disolvente de 1:2 a 1:100, en particular de 1:3 a 1:50.

35 Como mal disolvente (L') se prefiere una mezcla de agua y N-metil-2-pirrolidona (NMP) en combinación con N-metil-2-pirrolidona como disolvente (L). Se prefiere especialmente como mal disolvente (L') una mezcla de NMP/agua de 1:3 a 1:50, en particular 1:30.

La precipitación se realiza de manera especialmente eficaz cuando el contenido de la composición de polímero en el disolvente (L) con respecto al peso total de la mezcla de composición de polímero y disolvente (L) asciende a del 10 % al 50 % en peso, preferentemente del 15 % al 35 % en peso.

40 El componente (A2) presenta preferentemente un contenido en potasio de como máximo 600 ppm. El contenido en potasio se determina por medio de espectrometría atómica.

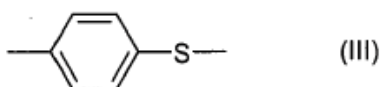
Componente B

Las masas moldeables de acuerdo con la invención contienen como componente (B) al menos un poli(sulfuro de arileno). Como componente (B) se tienen en consideración en principio todos los poli(sulfuros de arileno).

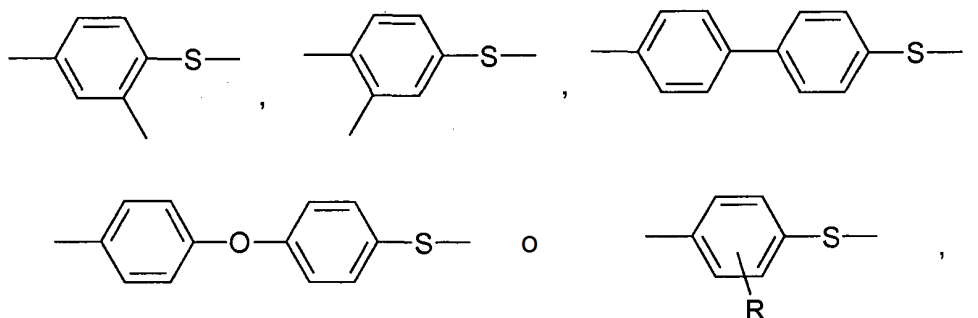
45 El componente (B) se encuentra en las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 5 % al 65 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 % al 45 % en peso, en particular del 5 % al 30 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 10 % al 20 % en peso, respectivamente con respecto a la cantidad total de los componentes (A) a (E).

50 Preferentemente, los poli(sulfuros de arileno) del componente (B) están compuestos del 30 % al 100 % en peso de unidades de repetición de acuerdo con la fórmula general -Ar-S-, representando -Ar- un grupo arileno con 6 a 18 átomos de carbono.

Se prefieren poli(sulfuros de arileno) que contienen al menos el 30 % en peso, en particular al menos el 70 % en peso de unidades de repetición III:



5 con respecto al peso total de todas las unidades de repetición. Otras unidades de repetición adecuadas son en particular



10 en las que R significa alquilo C₁ a C₁₀, preferentemente metilo. Los poli(sulfuros de arileno) pueden ser homopolímeros, copolímeros estadísticos o copolímeros en bloque, prefiriéndose homopolímeros (unidades de repetición idénticas). Los poli(sulfuros de arileno) muy especialmente preferentes están compuestos en hasta el 100 % en peso de unidades de repetición de acuerdo con la fórmula general III. De manera especialmente preferente, el componente (B) es, por consiguiente, un poli(sulfuro de fenileno), en particular poli(sulfuro de 1,4-fenileno).

Como grupos terminales de los poli(sulfuros de arileno) usados de acuerdo con la invención se tienen en consideración en particular halógeno, tiol o hidroxilo, preferentemente halógeno.

15 Los poli(sulfuros de arileno) del componente (B) pueden estar ramificados o no ramificados. Preferentemente, los poli(sulfuros de arileno) del componente (B) son lineales, es decir no ramificados.

Los poli(sulfuros de arileno) del componente (B) presentan preferentemente pesos moleculares promediados en peso de 5.000 a 100.000 g/mol.

20 Los poli(sulfuros de arileno) de este tipo se conocen en sí o pueden fabricarse según procedimientos conocidos. Procedimientos de preparación correspondientes se describen por ejemplo en Hans R. Kricheldorf, "Aromatic Polyethers" en: Handbook of Polymer Synthesis, segunda edición, 2005 en las páginas 486 a 492.

25 En particular pueden prepararse, tal como se ha descrito en el documento US 2.513.188, mediante reacción de compuestos aromáticos halogenados con azufre o sulfuros metálicos. Igualmente es posible calentar sales metálicas de tiofenoles sustituidos con halógeno (véase el documento GB-B 962 941). A las síntesis preferentes de poli(sulfuros de arileno) pertenece la reacción de sulfuros de metal alcalino con compuestos aromáticos halogenados en disolución, tal como puede deducirse por ejemplo del documento US 3.354.129. Otros procedimientos se describen en el documento US 3.699.087 y en el documento US 4.645.826.

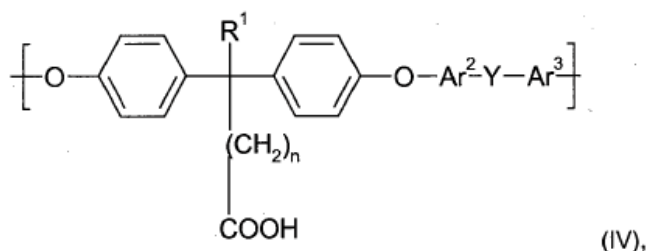
Componente C

30 De acuerdo con la invención, las masas moldeables termoplásticas contienen al menos un poliarilenéter funcionalizado que comprende grupos carboxilo, preferentemente aquéllos con un índice de viscosidad de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1628-1 de 45 ml/g a 65 ml/g medido en disolución al 1 % en N-metil-2-pirrolidona a 25 °C. El índice de viscosidad de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1628-1 de los poliarilenéteres funcionalizados del componente (C) medido en disolución al 1 % en peso en N-metil-2-pirrolidona a 25 °C asciende preferentemente a al menos 46 ml/g, de manera especialmente preferente al menos 47 ml/g, en particular al menos 48 ml/g.

35 Por otro lado, el uso de poliarilenéteres que comprenden grupos carboxilo con un índice de viscosidad de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1628-1 de más de 65 ml/g medido en disolución al 1 % en peso en N-metil-2-pirrolidona a 25 °C conduce a una reducción desventajosa de la capacidad de flujo, sin que se obtenga una mejora adicional de las propiedades mecánicas. De manera correspondiente a esto, el índice de viscosidad de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1628-1 de los poliarilenéteres del componente (C) está limitado preferentemente hacia arriba y asciende preferentemente como máximo a 65 ml/g, de manera especialmente preferente como máximo a 61 ml/g, en particular como máximo a 57 ml/g, respectivamente medido en disolución al 1 % en peso en N-metil-2-pirrolidona a 25 °C.

Un índice de viscosidad en el intervalo indicado conduce en masas moldeables termoplásticas a base de poliariléneteres y poli(sulfuros de arileno) que contienen cargas en forma de partículas o de fibras a las propiedades mecánicas mejoradas de acuerdo con la invención con al mismo tiempo buena procesabilidad. Sin querer limitarse existe el concepto de que los poliariléneteres funcionalizados del componente (C), debido a su estructura química y el índice de viscosidad definido interactúan de manera sinérgica con las cargas, en particular fibras de vidrio.

Preferentemente, las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención contienen como componente (C) al menos un poliariléneter funcionalizado que contiene unidades estructurales de fórmula general I tal como se ha definido anteriormente así como unidades estructurales de fórmula general IV:



10 en la que

n es 0, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6;

R^1 significa hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_6 , o $-(CH_2)_n-COOH$;

Ar^2 y Ar^3 pueden ser iguales o distintos y representan independientemente entre sí un grupo arileno C_6 a C_{18} e

15 Y describe un enlace químico o grupo que se selecciona de $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $S=O$, $C=O$, $-N=N-$ y $-CR^aR^b-$, pudiendo ser R^a y R^b iguales o distintos y representando independientemente entre sí respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{12} , alcoxilo C_1-C_{12} o arilo C_6 a C_{18} .

Preferentemente, la proporción de unidades estructurales de acuerdo con la fórmula general IV con respecto a la suma de los unidades estructurales de acuerdo con la fórmula I y fórmula IV asciende a del 0,5 % al 3 % en mol, preferentemente del 0,6 % al 2 % en mol, de manera especialmente preferente del 0,7 % al 1,5 % en mol.

La proporción de unidades estructurales de acuerdo con la fórmula general IV con respecto a la suma de los unidades estructurales de acuerdo con la fórmula I y fórmula IV se determina en el contexto de la presente invención básicamente por medio de la espectroscopia de RMN- 1H con una cantidad definida 1,3,5-trimetoxibenceno como patrón interno. La conversión del % en peso en % en mol se conoce por el experto.

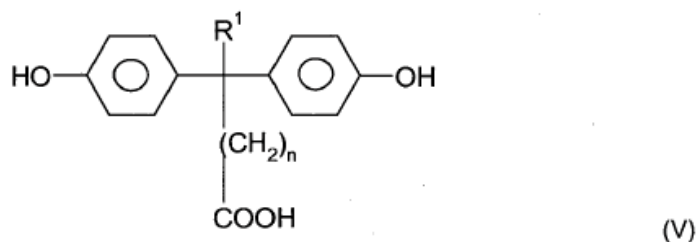
25 En el contexto de la fórmula general IV se aplica preferentemente $n = 2$ y $R^1 =$ metilo.

En el contexto de la fórmula general IV se aplica además preferentemente $Ar^2 = Ar^3 = 1,4$ -fenileno e $Y = -SO_2-$.

Los poliariléneteres funcionalizados, usados en las masas moldeables de acuerdo con la invención (componente C) son compuestos en sí conocidos o pueden fabricarse según procedimientos conocidos.

30 Por ejemplo, los poliariléneteres funcionalizados del componente (C) son accesibles de acuerdo con el documento EP-A-0 185 237 así como según los procedimientos descritos por I.W. Parsons *et al.*, en Polymer, 34, 2836 (1993) y T. Koch, H. Ritter, en Macromol. Phys. 195, 1709 (1994).

Los poliariléneteres pueden obtenerse según esto en particular mediante policondensación de compuestos de fórmula general V:



35 en la que R^1 y n tienen los significados indicados anteriormente, con al menos otro compuesto aromático reactivo frente a los compuestos de fórmula general V, tal como en particular 4,4'-diclorodifenilsulfona, y eventualmente otros compuestos con funcionalidad hidroxilo, tal como por ejemplo bisfenol A y/o bisfenol S y/o 4,4'-dihidroxibifenilo. El

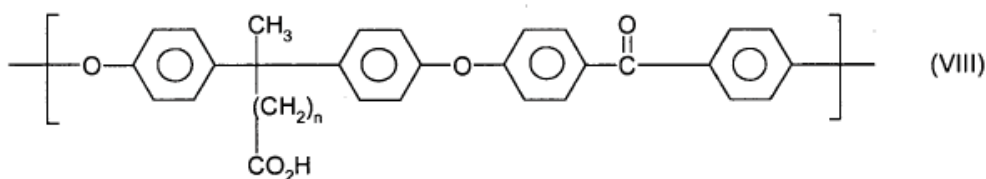
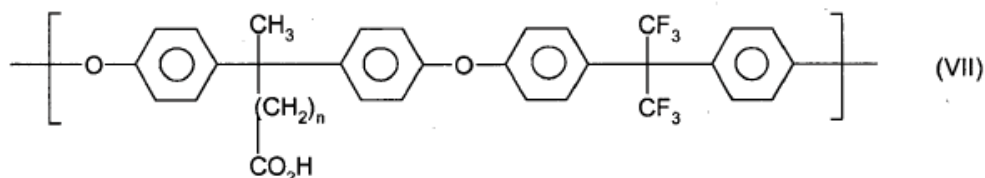
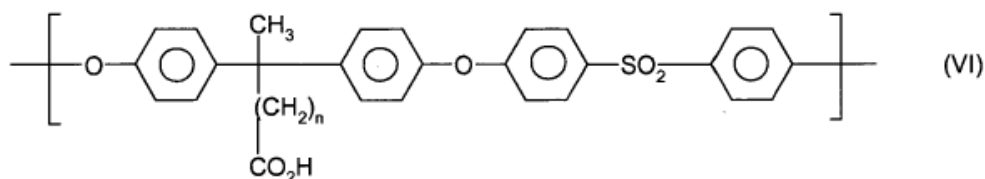
experto conoce generalmente componentes de reacción adecuados.

Para la preparación de los poliariléneteres funcionalizados del componente (C) pueden usarse principalmente también los procedimientos usados para los poliariléneteres del componente (A), prefiriéndose eventualmente la polimerización en disolución en disolventes apróticos dipolares con acción de bases.

- 5 Las realizaciones con respecto al componente (A) en cuanto a elementos estructurales preferentes de fórmula general I se aplican correspondientemente para los poliariléneteres funcionalizados del componente (C).

En particular se prefiere que los poliariléneteres de los componentes (A) y (C) sean estructuralmente similares, en particular se basen en las mismas unidades estructurales monoméricas y se diferencien únicamente con respecto a las unidades estructurales de fórmula general IV en el contexto del componente (C). Se prefiere especialmente que tanto el componente (A) como el componente (C) se basen en unidades estructurales del tipo PESU tal como se ha definido anteriormente o que tanto el componente (A) como el componente (C) se basen en unidades estructurales del tipo PPSU tal como se ha definido anteriormente o que tanto el componente (A) como el componente (C) se basen en unidades estructurales del tipo PSU tal como se ha definido anteriormente. Por "se basen" ha de entenderse en este contexto que tanto el componente (A) como el componente (C) estén constituidos por las mismas unidades estructurales y se diferencien únicamente porque el componente (C) esté adicionalmente funcionalizado y contenga preferentemente unidades estructurales monoméricas de fórmula general IV tal como se ha definido anteriormente. De manera especialmente preferente, los poliariléneteres del componente (A) y los poliariléneteres funcionalizados del componente (C) contienen respectivamente las mismas unidades estructurales de fórmula general I.

- 20 Las unidades estructurales adecuadas en el contexto de la fórmula general IV son en particular:



en las que n respectivamente representa un número entero de 0 a 4. Se prefiere muy especialmente la unidad estructural VI.

Componente D

- 25 Las masas moldeables termoplásticas de la presente invención contienen como componente (D) al menos una carga en forma de fibra o de partículas, preferentemente en una cantidad del 5 % al 70 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 % al 70 % en peso, en particular del 15 % al 65 % en peso, con respecto a en total el 100 % en peso de los componentes (A) a (E).

- 30 Las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden contener en particular cargas en forma de partículas o en forma de fibras, prefiriéndose especialmente cargas en forma de fibras.

Las cargas en forma de fibras preferentes son fibras de carbono, cristales filiformes de titanato de potasio, fibras de aramida y con especial preferencia fibras de vidrio. En caso del uso de fibras de vidrio, éstas pueden estar dotadas, para la mejor compatibilidad con el material de matriz, de un apresto, preferentemente de un apresto de poliuretano

y un agente adherente. Generalmente, las fibras de carbono y de vidrio usadas tienen un diámetro en el intervalo de 6 µm a 20 µm. El componente (D) está constituido, por consiguiente, de manera especialmente preferente por fibras de vidrio.

5 La incorporación de las fibras de vidrio puede realizarse tanto en forma de fibras cortas de vidrio como en forma de mechas de hilos (*rovings*). En la pieza moldeada por inyección acabada se encuentra la longitud promedio de las fibras de vidrio preferentemente en el intervalo de 0,08 mm a 0,5 mm.

Las fibras de carbono o vidrio pueden usarse también en forma de tejidos, esteras o *rovings* de filamentos de vidrio.

10 Como cargas en forma de partículas son adecuados ácido silícico amorfo, carbonatos tales como carbonato de magnesio y creta, cuarzo pulverizado, mica, los más diversos silicatos tales como arcillas, muscovita, biotita, suzoíta, maletita de estaño, talco, clorita, flogopita, feldespato, silicatos de calcio tales como wollastonita o silicatos de aluminio tales como caolín, especialmente caolín calcinado.

15 Las cargas en forma de partículas preferentes son aquéllas en las que al menos el 95 % en peso, preferentemente al menos el 98% en peso de las partículas presentan un diámetro (diámetro mayor por el centro geométrico), determinado en el producto acabado, inferior a 45 µm, preferentemente inferior a 40 µm y su denominada proporción de aspecto se encuentra en el intervalo de 1 a 25, preferentemente en el intervalo de 2 a 20, determinada en el producto acabado. La proporción de aspecto es la proporción del diámetro de partícula con respecto al espesor (la máxima extensión con respecto a la mínima extensión respectivamente por el centro geométrico).

20 Los diámetros de partícula pueden determinarse, a este respecto, por ejemplo registrando fotografías mediante microscopio electrónico de cortes delgados de la mezcla de polímero y tomando al menos 25, preferentemente al menos 50 partículas de cargas para la evaluación. Igualmente puede realizarse la determinación del diámetro de partícula por medio de análisis de sedimentación, de acuerdo con Transactions of ASAE, página 491 (1983). La proporción en peso de las cargas cuyo diámetro asciende a menos de 40 µm puede medirse también por medio de análisis granulométrico.

25 Se prefieren especialmente como cargas en forma de partículas talco, caolín, tal como caolín calcinado o wollastonita o mezclas de dos o todas estas cargas. Entre éstas se prefiere especialmente talco con una proporción de al menos el 95 % en peso de partículas con un diámetro inferior a 40 µm y una proporción de aspecto de 1,5 a 25, respectivamente determinada en el producto acabado. El caolín tiene preferentemente una proporción de al menos el 95 % en peso de partículas con un diámetro inferior a 20 µm y una proporción de aspecto de 1,2 a 20, respectivamente determinada en el producto acabado.

30 Las masas moldeables termoplásticas pueden contener además otros aditivos y/o coadyuvantes de procesamiento como E.

Componente E

35 Las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden contener como partes integrantes del componente (E) coadyuvantes, en particular coadyuvantes de procesamiento, pigmentos, estabilizadores, agentes ignífugos o mezclas de distintos aditivos. Los aditivos habituales son por ejemplo también retardadores de la oxidación, agentes contra la descomposición térmica y descomposición mediante luz ultravioleta, agentes lubricantes y de desmoldeo, colorantes y ablandadores.

40 La proporción del componente (E) en la masa moldeable de acuerdo con la invención asciende en particular a del 0 % al 30 %, preferentemente del 0 % al 20 % en peso, en particular del 0 % al 15 % en peso, con respecto al peso total de los componentes (A) a (E). En caso del componente E contenga estabilizadores, la proporción de estos estabilizadores asciende habitualmente al 2 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 1 % en peso, en particular del 0,01 % al 0,5 % en peso, con respecto a la suma de los % en peso de los componentes (A) a (E).

45 Los pigmentos y colorantes están contenidos generalmente en cantidades del 0 % al 6 %, preferentemente del 0,05 % al 5 % y en particular del 0,1 % al 3 % en peso, con respecto a la suma de los % en peso de los componentes (A) a (E).

50 Los pigmentos para la tinción de termoplásticos se conocen generalmente, véase por ejemplo R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, páginas 494 a 510. Como primer grupo preferente de pigmentos pueden mencionarse los pigmentos blancos, tales como óxido de zinc, sulfuro de zinc, carbonato básico de plomo [2 PbCO₃·Pb(OH)₂], litopone, blanco de antimonio y dióxido de titanio. De las dos modificaciones cristalinas más usadas (tipo rutilo y anatasa) del dióxido de titanio se usa en particular la forma de rutilo para la coloración blanca de las masas moldeables de acuerdo con la invención. Ciertos pigmentos de color negros que pueden usarse de acuerdo con la invención son negro de óxido de hierro (Fe₃O₄), negro de espinela [Cu(Cr, Fe)₂O₄], negro de manganeso (mezcla de dióxido de manganeso, dióxido de silicio y óxido de hierro), negro de cobalto y negro de antimonio así como de manera especialmente preferente hollín, que se usa en la mayoría de los casos en forma de negro de horno o de gas. Véase para ello G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), páginas 78 y siguientes.

Para el ajuste de determinados tonos de color pueden usarse pigmentos de color inorgánicos, tales como verde de óxido de cromo o pigmentos de color orgánicos, tales como pigmentos azoicos o ftalocianinas. El experto conoce los pigmentos de este tipo.

5 Los retardadores de la oxidación y estabilizadores térmicos que pueden añadirse a las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención, son por ejemplo haluros de metales del grupo I del sistema periódico, por ejemplo haluros de sodio, potasio, litio, por ejemplo cloruros, bromuros o yoduros. Adicionalmente pueden usarse fluoruro de zinc y cloruro de zinc. Además pueden usarse fenoles estéricamente impedidos, hidroquinonas, representantes de este grupo sustituidos, aminas aromáticas secundarias, eventualmente en unión con ácidos que contienen fósforo o sus sales y mezclas de estos compuestos, preferentemente en concentraciones de hasta el 1 % en peso, con respecto a la suma de los % en peso de los componentes (A) a (E).

10 Son ejemplos de estabilizadores UV diversas resorcinas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas sustituidas, que se usan generalmente en cantidades de hasta el 2 % en peso.

15 Son agentes lubricantes y de desmoldeo que se añaden por regla general en cantidades de hasta el 1 % en peso con respecto a la suma de los % en peso de los componentes (A) a (E) alcohol estearílico, amidas y ésteres alquílicos del ácido esteárico así como ésteres de pentaeritritol con ácidos grasos de cadena larga. Pueden usarse también dialquilcetonas, por ejemplo diestearilcetona.

20 Como parte integrante preferente, las masas moldeables de acuerdo con la invención contienen del 0,1 % al 2 %, preferentemente del 0,1 % al 1,75 %, de manera especialmente preferente del 0,1 % al 1,5 % en peso y en particular del 0,1 % al 0,9 % en peso (con respecto a la suma de los % en peso de los componentes (A) a (E)) de ácido esteárico y/o estearatos. En principio pueden usarse también otros derivados de ácido esteárico tales como ésteres del ácido esteárico.

25 El ácido esteárico se prepara preferentemente mediante hidrólisis de grasas. Los productos obtenidos a este respecto representan habitualmente mezclas de ácido esteárico y ácido palmítico. Por tanto, tales productos tienen un amplio intervalo de ablandamiento, por ejemplo de 50 °C a 70 °C, dependiendo de la composición del producto. Preferentemente se usan productos con una proporción de ácido esteárico superior al 20 %, de manera especialmente preferente superior al 25 % en peso. Puede usarse también un ácido esteárico (> 98 %).

30 Además el componente (E) puede incluir también estearatos. Los estearatos pueden prepararse o bien mediante reacción de correspondientes sales de sodio con disoluciones de sales metálicas (por ejemplo CaCl_2 , MgCl_2 , sales de aluminio) o mediante reacción directa del ácido graso con hidróxido metálico (véase por ejemplo Baerlocher Additives, 2005). Preferentemente se usa triestearato de aluminio.

Como aditivos adicionales se tienen en consideración también los denominados agentes de nucleación, tales como por ejemplo talco.

La sucesión en la que se mezclan los componentes (A) a (E) es discrecional.

35 Las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden fabricarse según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo extrusión. Las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden fabricarse por ejemplo mezclando los componentes de partida en dispositivos de mezclado habituales tales como prensa extrusora de husillo, preferentemente prensa extrusora de doble husillo, mezcladora Brabender, mezcladora Banbury o amasadora y extruyendo a continuación. Tras la extrusión se enfría el material extruido y se tritura. La sucesión del mezclado de los componentes puede variarse. De manera correspondiente pueden mezclarse previamente dos o más de dos componentes, sin embargo pueden mezclarse también todos los componentes conjuntamente.

40 Para obtener una mezcla lo más homogénea posible es ventajoso un mezclado intenso. Para se requieren generalmente tiempos de mezclado promedio de 0,2 a 30 minutos a temperaturas de 290 °C a 380 °C, preferentemente de 300 °C a 370 °C. Tras la extrusión se enfría el material extruido por regla general y se tritura.

45 Las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención pueden usarse ventajosamente para la fabricación de piezas moldeadas, fibras, espumas o películas. Las masas moldeables de acuerdo con la invención son adecuadas en particular para la fabricación de piezas moldeadas para artículos domésticos, componentes eléctricos o electrónicos así como para la fabricación de piezas moldeadas para el sector de vehículos, en particular automóvil.

Los siguientes ejemplos explican en más detalle la invención sin limitarla.

50 Ejemplos

Los módulos E, la resistencia a la rotura y el alargamiento de rotura de las muestras se determinan en el ensayo de tracción según la norma ISO 527 en halteras para ensayo.

La resistencia al choque de los productos se determinó en barras ISO según la norma ISO 179 1eU.

ES 2 446 976 T3

5 La capacidad de flujo se evaluó mediante la viscosidad en masa fundida. La estabilidad en masa fundida se determinó por medio de un reómetro capilar. A este respecto se determinó la viscosidad aparente a 350 °C como función de la velocidad de cizallamiento en un viscosímetro capilar (Göttfert Kapillarviskosimeter Rheograph 2003) con un capilar giratorio de 30 mm de longitud, un radio de 0,5 mm, un ángulo de introducción de la boquilla de 180 °, un diámetro del recipiente de reserva de la masa fundida de 12 mm y con un tiempo de precalentamiento de 5 minutos. Están indicados los valores determinados a 1000 Hz.

10 La resistencia frente a FAM B se determinó colocando barras ISO de dimensión 80x40x4 mm durante siete días a 60 °C en FAM B. A continuación se dejaron las barras para la ventilación, entonces se colocaron durante 1 día a vacío y temperatura ambiente y a continuación durante 2 días a vacío a 100 °C. A continuación se determinó la resistencia al choque de acuerdo con la norma ISO 179 1 eU.

El índice de viscosidad de los poliarilénéteres se determinó en disolución al 1 % de N-metil-pirrolidona a 25 °C de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1628-1.

Componente A1

15 Como componente A1-1 se usó una polietersulfona del tipo PESU con un índice de viscosidad de 49,0 ml/g (Ultrason® E 1010 de BASF SE). El producto usado presentaba el 0,16 % en peso de grupos Cl terminales y el 0,21 % en peso de grupos OCH₃ terminales.

Componente A2

Como componente A2-1 se usó una polietersulfona con un índice de viscosidad de 55,6 ml/g, que presentaba el 0,20 % en peso de grupos OH terminales y el 0,02 % en peso de grupos Cl terminales.

20 Componente B

Como componente B-1 se usó un poli(sulfuro de fenileno) con una viscosidad en masa fundida de 145 Pa*s a 330 °C y una velocidad de cizallamiento de 1000 Hz.

Componente C

Como componente C-1 se usó una polietersulfona funcionalizada que se preparó tal como sigue:

25 Bajo atmósfera de nitrógeno se disolvieron 577,03 g de diclorodifenilsulfona, 495,34 g de dihidroxidifenilsulfona y 5,73 g de ácido 4,4'-bis-hidroxifenilvalérico ("DPA") en 1053 ml de NMP y se mezclaron con 297,15 g de carbonato de potasio anhidro. La mezcla de reacción se calentó hasta 190 °C y se mantuvo durante 6 h a esta temperatura. A continuación se diluyó la mezcla de reacción con 1947 ml de NMP. Tras enfriar hasta T < 80 °C se evacuó la suspensión. Mediante filtración se separaron entonces las partes integrantes insolubles. La disolución obtenida se precipitó entonces en agua. El polvo blanco obtenido se extrajo entonces múltiples veces con agua caliente y a continuación se secó a 140 °C a vacío. La proporción de unidades DPA se determinó por medio de espectroscopia de RMN-¹H con 1,3,5-trimetoxibenceno como patrón interno en un 0,9 % en mol, el índice de viscosidad del producto era 46,9 ml/g.

Componente D

35 Como componente D-1 se usaron fibras de vidrio cortadas con una longitud de corte de 4,5 mm y un diámetro de fibra de 10 µm, que estaban dotadas de un apresto de poliuretano.

ES 2 446 976 T3

Tabla 1: Propiedades de las combinaciones de poliariléneteres y poli(sulfuros de arileno). La composición de las masas moldeables termoplásticas está indicada en partes en peso.

Ensayo	C1	C2	C3	C4	5	6	C7	8
Componente A1-1	70	41	36	36	34	31	36	28,5
Componente A2-1	-	-	-	5	2	5	-	2,5
Componente B-1	-	14	14	14	14	14	19	19
Componente C-1	-	-	5	-	5	5	-	5
Componente D-1	30	45	45	45	45	45	45	45
Módulo E [GPa]	9,40	16,5	16,4	16,5	16,4	16,3	17,1	17,2
Alargamiento de rotura [%]	2,3	1,4	1,9	1,5	1,9	1,9	1,3	1,7
Resistencia a la rotura [MPa]	134	148	161	152	166	169	156	175
ISO 179 1eU [kJ/m ²]	47	42	53	44	57	59	37	49
Viscosidad a 1000 Hz (350 °C)	684	552	561	562	560	557	479	488
Pérdida de masa en FAM B [%]	2,1	0,9	0,7	0,8	0,3	0,2	0,7	0,1

Las masas moldeables de acuerdo con la invención se caracterizan por una resistencia mejorada frente a FAM B con al mismo tiempo buenas propiedades mecánicas. Las masas moldeables de acuerdo con la invención presentan en particular un alargamiento de rotura alto y una resistencia al choque alta así como una resistencia a la rotura mejorada.

5

REIVINDICACIONES

1. Masas moldeables termoplásticas que contienen los siguientes componentes:

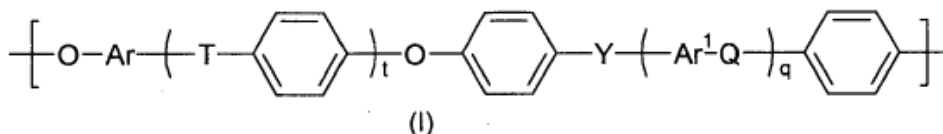
- (A) al menos un poliariléneter (A1) con en promedio como máximo 0,1 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero y al menos un poliariléneter (A2) con en promedio al menos 1,5 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero,
- (B) al menos un poli(sulfuro de arileno),
- (C) al menos un poliariléneter funcionalizado que comprende grupos carboxilo,
- (D) al menos una carga en forma de fibras o partículas y
- (E) opcionalmente otros aditivos y/o coadyuvantes de procesamiento.

2. Masas moldeables termoplásticas según la reivindicación 1, en las que los poliariléneteres (A1) presentan en promedio como máximo 0,05 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero.

3. Masas moldeables termoplásticas según la reivindicación 1 o 2, en las que los poliariléneteres (A2) presentan en promedio al menos 1,8 grupos terminales fenólicos por cadena de polímero.

4. Masas moldeables termoplásticas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, que contienen del 20 % al 88,5 % en peso del componente (A1), del 0,5 % al 10 % en peso del componente (A2), del 5 % al 65 % en peso del componente (B), del 1 % al 15 % en peso del componente (C), del 5 % al 70 % en peso del componente (D) y del 0 % al 40 % en peso del componente (E), en las que la suma de los % en peso de los componentes (A) a (E) con respecto a la cantidad total de los componentes (A) a (E) resulta el 100 % en peso.

5. Masas moldeables termoplásticas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en las que los poliariléneteres de los componentes (A1) y (A2) están constituidos independientemente entre sí por unidades estructurales de fórmula general I:



con los siguientes significados

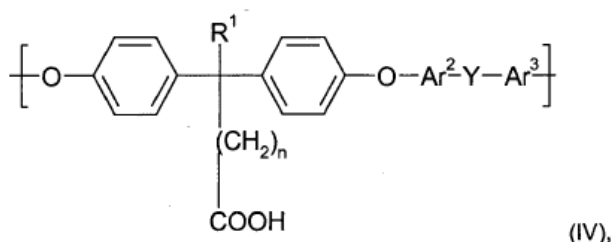
- t, q: independientemente entre sí 0, 1, 2 ó 3,
- Q, T, Y: independientemente entre sí respectivamente un enlace químico o grupo seleccionado de -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N- y -CR^aR^b-, representando R^a y R^b independientemente entre sí respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₂, alcoxilo C₁-C₁₂ o arilo C₆-C₁₈, siendo al menos uno de Q, T e Y distinto de -O-, y representando al menos uno de Q, T e Y -SO₂- y
- Ar, Ar¹: independientemente entre sí grupo arileno C₆-C₁₈.

6. Masas moldeables termoplásticas según la reivindicación 5, en las que los poliariléneteres (A1) y (A2) están constituidos por las mismas unidades estructurales de acuerdo con la fórmula general I.

7. Masas moldeables termoplásticas según la reivindicación 5 o 6, en las que Q, T e Y en la fórmula (I) se seleccionan independientemente entre sí de -O- y -SO₂- y al menos uno de Q, T e Y representa -SO₂-.

8. Masas moldeables termoplásticas según una o varias de las reivindicaciones 5 a 7, en las que Ar y Ar¹ en la fórmula (I) se seleccionan independientemente entre sí del grupo que está constituido por 1,4-fenileno, 1,3-fenileno, naftileno y 4,4'-bisfenileno.

9. Masas moldeables termoplásticas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, en las que el poliariléneter funcionalizado que comprende grupos carboxilo contiene unidades estructurales de fórmula general I tal como se ha definido en las reivindicaciones 5 a 8 así como unidades estructurales de fórmula general IV:



en la que

- n representa un número entero de 0 a 6, y
 - R¹ representa H, alquilo C₁ a C₆, o -(CH₂)_n-COOH
 - Ar² y Ar³ independientemente entre sí significan un grupo arileno C₆ a C₁₈ y
 - Y significa un enlace químico o grupo seleccionado de -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N- y -CR^aR^b-, representando Ra y Rb independientemente entre sí respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₂, alcoxilo C₁-C₁₂ o arilo C₆-C₁₈.
- 5
10. Masas moldeables termoplásticas según la reivindicación 9, en las que la proporción de unidades estructurales de acuerdo con la fórmula general (I) con respecto a la suma de las unidades estructurales de acuerdo con la fórmula (I) y fórmula (IV) asciende a del 0,5 % al 2 % en mol, preferentemente del 0,7 % al 1,5 % en mol.
- 10
11. Masas moldeables termoplásticas según la reivindicación 9 o 10, en las que n = 2 y R¹ = metilo.
12. Masas moldeables termoplásticas según una o varias de las reivindicaciones 9 a 11, en las que Ar² = Ar³ = 1,4-fenileno e Y = -SO₂-.
13. Masas moldeables termoplásticas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, en las que los poli(sulfuros de arileno) del componente (B) están constituidos del 30 % al 100 % en peso por unidades de repetición de acuerdo con la fórmula general -Ar-S-, representando -Ar- un grupo arileno con 6 a 18 átomos de carbono.
- 15
14. Masas moldeables termoplásticas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, en las que el componente (B) es poli(sulfuro de fenileno), preferentemente poli(sulfuro de 1,4-fenileno).
15. Masas moldeables termoplásticas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 14, en las que el componente (D) está constituido por fibras de vidrio.
- 20
16. Procedimiento para la fabricación de masas moldeables termoplásticas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 15 que comprende el mezclado de los componentes (A) a (E) en un dispositivo de mezcla.
17. Uso de masas moldeables termoplásticas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 15 para la fabricación de piezas moldeadas, fibras, espumas o películas.
- 25
18. Piezas moldeadas, fibras, espumas o películas que contienen masas moldeables termoplásticas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 15.