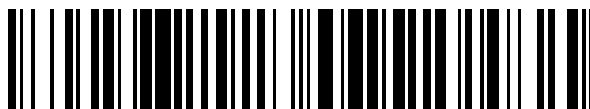


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 800**

51 Int. Cl.:

C08L 71/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2009 E 09764848 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2379642**

54 Título: **Combinaciones de poliarilenéteres y poli(sulfuros de arileno) que contienen anhídridos de ácidos carboxílicos**

30 Prioridad:

17.12.2008 EP 08171958

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.05.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WEBER, MARTIN;
MALETZKO, CHRISTIAN;
KHVOROST, ALEXANDER;
BLUHM, RÜDIGER y
ZEIHER, SUSANNE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 461 800 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 de poliariléneteres y poli(sulfuros de arileno) que contienen anhídridos de ácidos carboxílicos

La presente invención se refiere a composiciones de acuerdo con la reivindicación 1 que contienen los siguientes componentes:

- 5 (A) al menos un poliariléneter,
(B) al menos un poli(sulfuro de arileno) y
(C) al menos un anhídrido de un ácido carboxílico polifuncional con un peso molecular promediado en número de como máximo 600 g/mol, comprendiendo el componente (A) las partes integrantes (A1) y (A2) definidas a continuación.

- 10 Además, la presente invención se refiere al uso de los mencionados anhídridos de ácidos carboxílicos polifuncionales en composiciones que contienen al menos un poliariléneter y al menos un poli(sulfuro de arileno), realizándose el uso de acuerdo con la reivindicación 15.

- Los poliariléneteres pertenecen al grupo de los termoplásticos de altas prestaciones y debido a su alta estabilidad frente a termomoldeo y a productos químicos se usan en aplicaciones altamente solicitadas, véase G. Blinne, M. Knoll, D. Müller, K. Schlichting, Kunststoffe 75, 219 (1985), E. M. Koch, H.-M. Walter, Kunststoffe 80, 1146 (1990) y D. Döring, Kunststoffe 80, 1149 (1990).

- 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 de manera especial en el procesamiento para dar grandes piezas moldeadas por medio de moldeo por inyección. La alta viscosidad en masa fundida es también desventajosa en la fabricación de masas moldeables con alta carga de material de relleno o fibras.

- Por el documento EP-A 673 973 se conoce que mezclas de polímeros de poliariléneteres y poli(sulfuro de fenileno) presentan una capacidad de flujo mejorada y una buena estabilidad frente a productos químicos. Además por el documento GB-A 2113 235 se conocen masas moldeables que contienen además de poli(sulfuro de fenileno) también poliariléneteres que portan grupos hidroxilo. La solicitud de patente japonesa no examinada JP1299872 enseña que mezclas de poliarilensulfonas con grupos terminales hidroxilo y poli(sulfuros de arileno) presentan propiedades mejoradas cuando el contenido en iones sodio del componente de poli(sulfuro de arileno) es bajo.

- El objetivo de la presente invención era proporcionar masas moldeables que no presentaran los inconvenientes mencionados anteriormente y presentaran una alta resistencia al desgarrar, un alto módulo E y una alta resistencia al choque con al mismo tiempo buena procesabilidad. Las masas moldeables deberían presentar además una buena estabilidad frente a combustible.

- Los objetivos mencionados anteriormente se solucionan mediante las composiciones 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.

- 35 Las composiciones de acuerdo con la invención contienen los siguientes componentes:

- (A) al menos un poliariléneter,
(B) al menos un poli(sulfuro de arileno) y
(C) al menos un anhídrido de un ácido carboxílico polifuncional con un peso molecular promediado en número de como máximo 600 g/mol, comprendiendo el componente (A) las partes integrantes (A1) y (A2) definidas a continuación.

De manera especialmente preferente, las composiciones de acuerdo con la invención contienen del 50 % al 94,999 % en peso del componente (A), del 5 % al 49,7 % en peso del componente (B) y del 0,001 % al 0,3 % en peso del componente (C) respectivamente con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C), resultando la suma de los % en peso de los componentes (A), (B) y (C) el 100 % en peso.

- 45 De manera especialmente preferente, las composiciones de acuerdo con la invención contienen del 55 % al 89,995 % en peso del componente (A), del 10 % al 44,9 % en peso del componente (B) y del 0,005 % al 0,1 % en peso del componente (C) respectivamente con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C), resultando la suma de los % en peso de los componentes (A), (B) y (C) el 100 % en peso.

- En caso de las composiciones de la presente invención se trata preferentemente de masas moldeables termoplásticas. Los componentes individuales se explican en más detalle a continuación.

Componente A

Ha resultado ventajoso controlar el grupo terminal del componente (A). Habitualmente, los poliariléneteres presentan grupos terminales fenol, halógeno y/o éter. Es muy ventajoso para la presente invención que el componente (A)

presente grupos terminales parcialmente fenólicos.

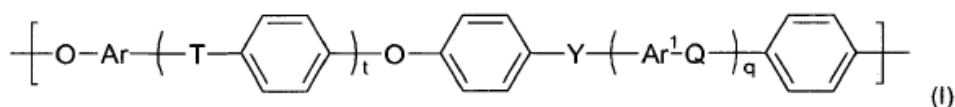
El componente (A) presenta de acuerdo con esto preferentemente un contenido de grupos terminales fenólicos de al menos el 0,04 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 0,05 %, en particular al menos el 0,08 % en peso, calculado como cantidad en peso de OH con respecto a la cantidad en peso del componente (A).

- 5 Por grupo terminal fenólico se entiende en el contexto de la presente invención un grupo hidroxilo que está unido a un núcleo aromático.

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 de manera potenciométrica. Como alternativa puede realizarse la determinación de las proporciones de los respectivos grupos terminales por medio de espectroscopia de resonancia magnética nuclear ^{13}C .

La preparación de poliarilenéteres con control simultáneo de los grupos terminales se conoce por el experto y se describe en más detalle a continuación. Los poliarilenéteres conocidos presentan habitualmente grupos terminales halógeno, en particular -F o -Cl, u OH- fenólicos o fenolatos, pudiéndose encontrar éstos últimos como tales o en forma que ha reaccionado, en particular en forma de grupos terminales $-\text{OCH}_3$.

Los poliarilenéteres preferentes del componente (A) están constituidos por elementos constituyentes de fórmula general (I):



con los siguientes significados

- 20 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 distinto al menos uno de Q, T e Y de -O-, y al menos uno de Q, T e Y representa -SO₂- y
 25 Ar, Ar¹: independientemente entre sí un grupo arileno con de 6 a 18 átomos de carbono.

En caso de que Q, T o Y bajo las condiciones mencionadas anteriormente sea un enlace químico, entonces ha de entenderse por esto que el grupo adyacente izquierdo y el grupo adyacente derecho se encuentran enlazados directamente entre sí a través de un enlace químico.

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

Siempre que Q, T o Y sean -CR^aR^b-, R^a y R^b representan independientemente entre sí respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₂, alcoxilo C₁-C₁₂ o arilo C₆-C₁₈.

- 35 Los grupos alquilo C₁-C₁₂ preferentes comprenden grupos alquilo lineales y ramificados, saturados con de 1 a 12 átomos de carbono. En particular pueden nombrarse los siguientes restos: resto alquilo C₁-C₆, 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 no ramificados y los análogos ramificados una o varias veces de los mismos.

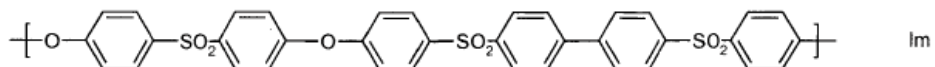
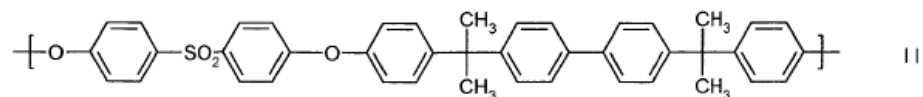
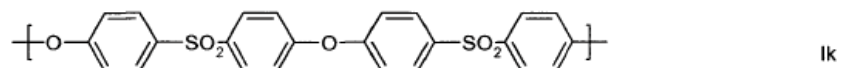
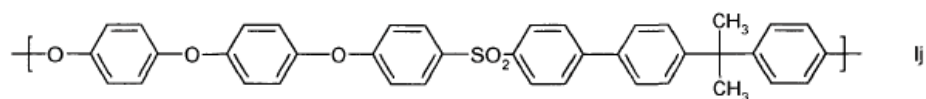
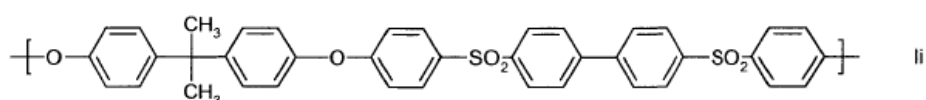
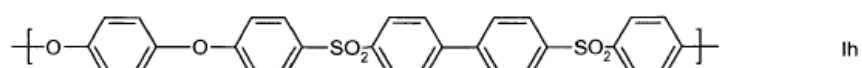
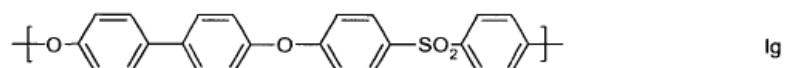
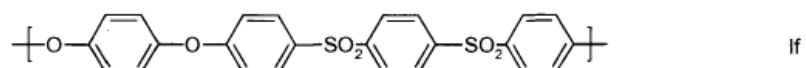
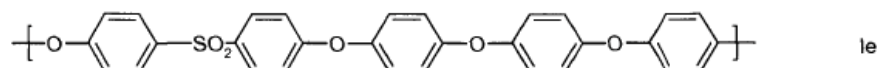
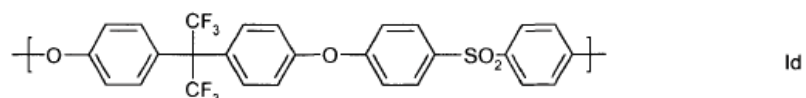
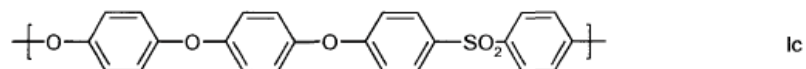
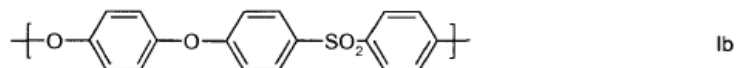
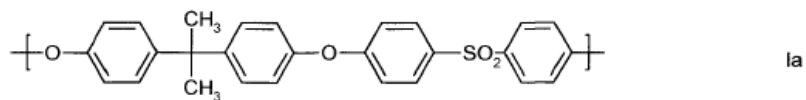
- 40 Como restos alquilo en los grupos alcoxilo C₁-C₁₂ que pueden usarse mencionados anteriormente se tienen en consideración los grupos alquilo definidos anteriormente con de 1 a 12 átomos de carbono. Preferentemente, los restos cicloalquilo que pueden usarse comprenden en particular restos cicloalquilo C₃-C₁₂, tales como por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclopropilmetilo, ciclopropiletilo, ciclopropilpropilo, ciclobutilmetilo, ciclobutiletilo, ciclopentiletilo, -propilo, -butilo, -pentilo, -hexilo, ciclohexilmetilo, -dimetilo y -trimetilo.

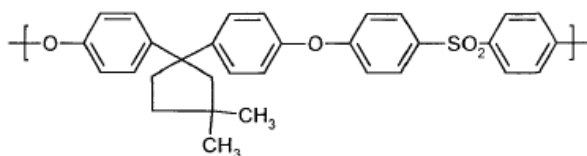
- 45 Ar y Ar¹ significan independientemente entre sí un grupo arileno C₆-C₁₈. Partiendo de los productos de partida descritos a continuación, Ar se deriva preferentemente de una sustancia aromática que puede atacarse fácilmente de manera electrófila, rica en electrones que se selecciona preferentemente del grupo que está constituido por hidroquinona, resorcina, dihidroxinaftaleno, en particular 2,7-dihidroxinaftaleno y 4,4'-bisfenol. Preferentemente, Ar¹ es un grupo arileno C₆ o C₁₂ no sustituido.

- 50 Como grupos arileno C₆-C₁₈ Ar y Ar¹ 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.

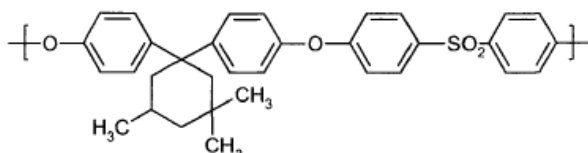
Preferentemente se seleccionan Ar y Ar¹ en la forma de realización preferente de acuerdo con la fórmula (I) independientemente entre sí del grupo que está constituido por 1,4-fenileno, 1,3-fenileno, naftileno, en particular 2,7-dihidroxinaftaleno y 4,4'-bisfenileno.

Los elementos constituyentes existentes preferentemente en el contexto del componente (A) son aquéllos que contienen al menos una de las siguientes unidades estructurales recurrentes la a lo:





In



Io

Adicionalmente a los elementos constituyentes existentes preferentemente la a lo se prefieren también aquellos elementos constituyentes en los que una o varias unidades de 1,4-dihidroxifenilo están sustituidas por unidades de resorcina o dihidroxinaftaleno.

- 5 Como elementos constituyentes de fórmula general I se prefieren especialmente los elementos constituyentes Ia, Ig y Ik. Se prefiere especialmente además que los poliarilenéteres del componente (A) estén constituidos esencialmente por una clase de elementos constituyentes de fórmula general I, en particular por un elemento constituyente seleccionado de Ia, Ig y Ik.

- 10 Generalmente, los poliarilenéteres (A) preferentes presentan pesos moleculares promedio M_n (promedio en número) en el intervalo de 5000 g/mol a 60000 g/mol y viscosidades relativas de 0,20 dl/g a 0,95 dl/g. Las viscosidades relativas se miden dependiendo de la solubilidad de las poliarilenetersulfonas o bien en disolución al 1 % en peso de N-metilpirrolidona, en mezclas de fenol y diclorobenceno o en ácido sulfúrico al 96 % a respectivamente 20 °C o 25 °C.

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

El experto conoce procedimientos de preparación que conducen a los poliarilenéteres mencionados anteriormente.

- 20 Los poliarilenéteres del componente (A) se preparan preferentemente mediante reacción al menos de un compuesto aromático (r1) con dos sustituyentes halógeno y al menos un compuesto aromático (r2) con dos grupos funcionales que son reactivos frente a sustituyentes de halógeno mencionados anteriormente.

- 25 Los compuestos aromáticos (r1) y (r2) adecuados para la fabricación de poliarilenéteres como monómeros se conocen por el experto y no están sujetos a ninguna limitación principal, siempre que los sustituyentes mencionados sean suficientemente reactivos en el contexto de una sustitución aromática nucleófila. Otra condición previa es una solubilidad suficiente en el disolvente.

Son compuestos (r1) adecuados en particular dihalodifenilsulfonas tales como 4,4'-diclorodifenilsulfona, 4,4'-difluorodifenilsulfona, 4,4'-dibromodifenilsulfona, bis(2-clorofenil)sulfonas, 2,2'-diclorodifenilsulfona y 2,2'-difluorodifenilsulfona.

- 30 Preferentemente, los compuestos aromáticos con dos sustituyentes halógeno (r1) se seleccionan de 4,4'-dihalodifenilsulfonas, en particular 4,4'-diclorodifenilsulfona o 4,4'-difluorodifenilsulfona.

Los grupos reactivos frente a los sustituyentes halógeno mencionados anteriormente son en particular grupos OH fenólicos y O⁻, derivándose este último grupo funcional de los compuestos dihidroxílicos y pudiéndose preparar de manera conocida a partir de uno de éstos o produciéndose como intermediario. Los compuestos (r2) preferentes son por lo tanto aquéllos con dos grupos hidroxilo fenólicos.

- 35 Los compuestos (r2) preferentes con dos grupos hidroxilo fenólicos se seleccionan de los siguientes compuestos:

- dihidroxibencenos, en particular hidroquinona y resorcina;
- dihidroxinaftalenos, en particular 1,5-dihidroxinaftaleno, 1,6-dihidroxinaftaleno, 1,7-dihidroxinaftaleno y 2,7-dihidroxinaftaleno;
- dihidroxibifenilos, en particular 4,4'-bifenol y 2,2'-bifenol;
- 40 - bisfeniléteres, en particular bis(4-hidroxifenil)éter y bis(2-hidroxifenil)éter;
- bisfenilpropanos, en particular 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-metil-4-hidroxifenil)propano y 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano;
- bisfenilmetanos, en particular bis(4-hidroxifenil)metano;

- bisfenilsulfonas, en particular bis(4-hidroxifenil)sulfona;
- sulfuros de bisfenilo, en particular sulfuro de bis(4-hidroxifenilo);
- bisfenilcetonas, en particular bis(4-hidroxifenil)cetona;
- bisfenilhexafluoropropanos, en particular 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)hexafluoropropano; y
- 5 - bisfenilfluorenos, en particular 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno.

Se prefiere preparar partiendo de los compuestos dihidroxílicos aromáticos (r2) mencionados anteriormente sus sales de dipotasio o de disodio y llevarlas a reacción con el compuesto (r1). Los compuestos mencionados anteriormente pueden usarse de manera individual o como combinación de dos o varios de los compuestos mencionados anteriormente.

- 10 Hidroquinona, resorcina, dihidroxinaftaleno, en particular 2,7-dihidroxinaftaleno, y 4,4'-bisfenol se prefieren especialmente como compuesto aromático (r2) con dos grupos funcionales que son reactivos frente a los sustituyentes halógeno del compuesto aromático (r1).

Las proporciones de cantidades que van a usarse resultan 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.

- 15 Para el control del número de los grupos terminales fenólicos están a disposición distintos procedimientos para el experto.

El ajuste de las proporciones de grupos terminales halógeno con respecto a grupos terminales fenólicos puede conseguirse por ejemplo mediante ajuste dirigido de un exceso de un compuesto dihidroxílico en la preparación de los poliarilenéteres, tal como se describe a continuación.

- 20 La proporción molar de monómeros con funcionalidades hidroxilo con respecto a monómeros con funcionalidades halógeno se encuentra en de 0,9 con respecto a 1,1 a 1,1 con respecto a 0,9, preferentemente en de 0,95 con respecto a 1,05 a 1,05 con respecto a 0,95, de manera especialmente preferente en 1 con respecto a 1. Si existen distintos monómeros con funcionalidades hidroxilo o con funcionalidades halógeno, entonces se consideran respectivamente las cantidades molares en total.

- 25 Se prefiere especialmente la reacción de los monómeros 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, en particular carbonato de potasio con un tamaño de partícula promedio ponderado en volumen inferior a 100 micrómetros, determinado con un aparato medidor de tamaños de partícula en una suspensión en N-metilpirrolidona. Una combinación especialmente preferente es N-metilpirrolidona como
30 disolvente y carbonato de potasio como base.

La reacción de los monómeros adecuados se realiza a una temperatura de 80 °C a 250 °C, preferentemente de 100 °C a 220 °C. La reacción se realiza durante 2 h a 12 h, preferentemente de 3 h a 8 h. Tras finalizar la reacción de policondensación puede añadirse a la mezcla de reacción un haluro de alquilo o arilo monofuncional, por ejemplo cloruro, bromuro o yoduro de alquilo C₁-C₆, preferentemente cloruro de metilo o cloruro, bromuro o yoduro de bencilo
35 o mezcla de los mismos. Estos compuestos reaccionan con los grupos hidroxilo en los extremos de las macromoléculas y forman por consiguiente la pieza de inicio o terminal de las macromoléculas.

La reacción en la masa fundida es igualmente posible. La policondensación en la masa fundida se realiza a una temperatura de 140 °C a 290 °C, preferentemente de 150 °C a 280 °C.

- 40 La purificación de los copolímeros de poliarilenéter se realiza según procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo lavado con disolventes adecuados en los que los copolímeros de poliarilenéter de acuerdo con la invención sean preferentemente insolubles en su mayor parte.

De acuerdo con la presente invención, el componente (A) contiene dos poliarilenéteres distintos (A1) y (A2).

Las composiciones de acuerdo con la invención contienen como componente (A) en consecuencia las siguientes partes integrantes:

- 45 (A1) al menos un poliarilenéter con como máximo el 0,01 % en peso de grupos terminales fenólicos calculado como cantidad en peso de OH con respecto a la cantidad en peso del componente (A1) y
(A2) al menos un poliarilenéter con al menos el 0,1 % en peso de grupos terminales fenólicos calculado como cantidad en peso de OH con respecto a la cantidad en peso del componente (A2).

- 50 El respectivo límite superior para el contenido de grupos terminales fenólicos en los componentes (A) 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 la cadena. El experto conoce los cálculos correspondientes.

Preferentemente, la proporción de los grupos terminales fenólicos del componente (A1) asciende a menos del 0,01 % en peso de OH con respecto a la cantidad total del componente (A1), en particular a menos del 0,001 % en peso.

Preferentemente, la proporción de los grupos terminales fenólicos del componente (A2) asciende a al menos el 0,15 % en peso de OH con respecto a la cantidad total del componente (A2), de manera especialmente preferente a al menos el 0,2 % en peso.

5 La determinación de los grupos terminales fenólicos se realiza tal como se ha descrito anteriormente por medio de titulación potenciométrica.

En una forma de realización especialmente preferente, el componente (A) es una mezcla de las siguientes partes integrantes:

(A1) del 75 % al 99 % en peso al menos de un poliarilenéter con menos del 0,01 % en peso de grupos terminales fenólicos calculados como partes en peso de OH con respecto a la cantidad en peso del componente (A1) y

10 (A2) del 1 % al 25 % en peso al menos de un poliarilenéter con al menos el 0,1 % en peso de grupos terminales fenólicos calculados como partes en peso de OH con respecto a la cantidad en peso del componente (A2).

En esta forma de realización preferente, el componente (A) está constituido de manera especialmente preferente por del 80 % al 98 % en peso, en particular del 85 % al 97 % en peso, de la parte integrante mencionada (A1) y del 2 % al 20 % en peso, en particular del 3 % al 15 % en peso, de la parte integrante mencionada (A2).

15 Los poliarilenéteres (A1) y (A2) de acuerdo con esta forma de realización preferente pueden ser iguales (a excepción de los grupos terminales) o pueden estar constituidos por distintos elementos constituyentes y/o pueden presentar un peso molecular distinto, siempre que puedan mezclarse entonces aún completamente entre sí.

Sin embargo se prefiere que las partes integrantes (A1) y (A2) presenten estructuralmente una amplia coincidencia, en particular estén constituidos por los mismos elementos constituyentes y presenten un peso molecular similar.

20 Un procedimiento preferente para la preparación de poliarilenéteres del componente (A2) se describe a continuación y comprende las siguientes etapas en la sucesión a-b-c:

(a) proporcionar al menos un poliarilenéter (P) en presencia de un disolvente (L) que presenta predominantemente grupos terminales fenolato y preferentemente está constituido por elementos constituyentes de fórmula general I tal como se ha definido anteriormente,

25 (b) añadir al menos un ácido, preferentemente al menos un ácido carboxílico polifuncional y

(c) obtener los poliarilenéteres del componente (A2) como sólido.

30 Por grupos terminales fenolato se entiende en el contexto de la presente invención átomos de oxígeno cargados negativamente en forma de un grupo terminal, que están unidos a un núcleo aromático. Estos grupos terminales se derivan de los grupos terminales fenólicos mediante eliminación de un protón. En caso de los núcleos aromáticos mencionados se trata preferentemente de grupos 1,4-fenileno. Los poliarilenéteres (P) de la presente invención pueden presentar por un lado grupos terminales fenolato u OH fenólicos y por otro lado grupos terminales halógeno.

35 Por la expresión "predominantemente grupos terminales fenolato" ha de entenderse que más del 50 % de los grupos terminales existentes son grupos terminales fenolato. Correspondientemente, por la expresión "predominantemente grupos terminales fenólicos" ha de entenderse que más del 50 % de los grupos terminales existentes son de tipo fenólico.

40 La determinación de la proporción de los grupos terminales fenolato se realiza preferentemente mediante determinación de los grupos terminales OH por medio de titulación potenciométrica y determinación de los grupos terminales halógeno unidos de manera orgánica por medio de espectroscopia atómica y cálculo posterior. Como alternativa puede realizarse la determinación de las proporciones de los respectivos grupos terminales por medio de espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C .

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

45 Los poliarilenéteres con predominantemente grupos terminales fenólicos se designan a continuación como poliarilenéteres reactivos.

Preferentemente, los poliarilenéteres (P) presentan pesos moleculares promedio M_n (promedio en número) en el intervalo de 2.000 g/mol a 60.000 g/mol, en particular de 5.000 g/mol a 40.000 g/mol, determinado por medio de cromatografía de permeación en gel en el disolvente dimetilacetamida frente a poli(metacrilato de metilo) estrechamente distribuido como patrón.

50 Preferentemente, los poliarilenéteres (P) presentan viscosidades relativas de 0,20 dl/g a 0,95 dl/g, en particular de 0,30 dl/g a 0,80 dl/g. Las viscosidades relativas se miden dependiendo de la solubilidad de las poliarilenetersulfonas o bien en disolución al 1 % en peso de N-metilpirrolidona, en mezclas de fenol y diclorobenceno o en ácido sulfúrico al 96 % a respectivamente 20 °C o 25 °C.

La facilitación de los poliarilenéteres (P) descritos puede realizarse en principio de distinta manera. Por ejemplo puede llevarse a contacto un correspondiente poliarilenéter (P) directamente con un disolvente adecuado y puede usarse directamente, es decir sin otra reacción, en el procedimiento de acuerdo con la invención. Como alternativa pueden usarse prepolímeros de poliarilenéteres y para la reacción puede llevarse en presencia de un disolvente, produciéndose los poliarilenéteres (P) descritos en presencia del disolvente.

La facilitación del poliarilenéter o de los poliarilenéteres (P) con predominantemente grupos terminales fenolato en la etapa (a) se realiza, sin embargo, preferentemente mediante reacción al menos de un compuesto de partida de la estructura X-Ar-Y (s1) con al menos un compuesto de partida de la estructura HO-Ar1-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.

El poliarilenéter (P) presenta preferentemente al menos el 60 %, de manera especialmente preferente al menos el 80 %, en particular al menos el 90 % de grupos terminales fenolato con respecto al número total de los grupos terminales.

La proporción de (s1) y (s2) se selecciona a este respecto de modo que el número de los grupos terminales fenólicos o fenolato sobrepase el número de los grupos terminales halógeno.

El experto conoce compuestos de partida adecuados o pueden prepararse según procedimientos conocidos. Los compuestos de partida preferentes (s1) o (s2) son idénticos a los compuestos de partida (r1) o (r2) mencionados anteriormente en el contexto del componente (A).

Hidroquinona, resorcina, dihidroxinaftaleno, en particular 2,7-dihidroxinaftaleno y 4,4'-bisfenol se prefieren especialmente como compuesto de partida (s2).

Sin embargo es también 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.

Las proporciones de cantidades que van a usarse resultan en 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 terminales OH fenólicos, puede preferirse un exceso de (s2).

De manera especialmente preferente, la proporción molar (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.

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 ajuste de grupos hidroxilo mediante adición del compuesto de partida (s2). En este caso, la proporción de los grupos terminales fenólicos usados con respecto a halógeno 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.

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

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 de por 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).

Preferentemente, las bases (B) son anhidras. 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, en particular carbonato de potasio con un tamaño de partícula promedio ponderado en volumen inferior a 100 micrómetros, determinado con un aparato medidor de tamaños de partícula en una suspensión en N-metil-2-pirrolidona.

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

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.

- 5 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. Mediante esto se elimina la proporción de sal formada en la policondensación así como cuerpos de gel formados eventualmente.

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

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 poliarilenéter (P) de la etapa (a), preferentemente a la disolución del poliarilenéter (P) en el disolvente (L).

- 15 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 preferentes en el contexto de la presente invención son ácidos carboxílicos di- y trifuncionales.

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).

- 20 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:



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

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

Los ácidos carboxílicos polifuncionales especialmente preferentes son ácido succínico y ácido cítrico.

- 30 Para garantizar una conversión suficiente de los grupos terminales fenolato 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 terminales fenolato.

- 35 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 o fenolato.

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.

- 40 La determinación de la cantidad de sustancia de grupos terminales fenólicos o fenolato se realiza por medio de titulación potenciométrica de los grupos OH fenólicos por un lado y determinación de los grupos terminales halógeno unidos de manera orgánica por medio de espectroscopia atómica por otro lado, a partir de lo cual el experto determina el peso molecular promediado en número y la cantidad de sustancia existente de grupos terminales fenolato o grupos terminales fenólicos.

En el contexto de la etapa (c) se realiza la obtención del poliarilenéter (A2) como sólido.

- 45 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.

- 50 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.

- 5 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.

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.

- 10 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.

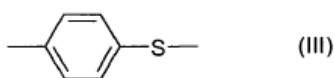
El componente (A2) presenta preferentemente un contenido en potasio de como máximo 600 ppm. El contenido en potasio se determina por medio de espectrometría atómica.

15 Componente B

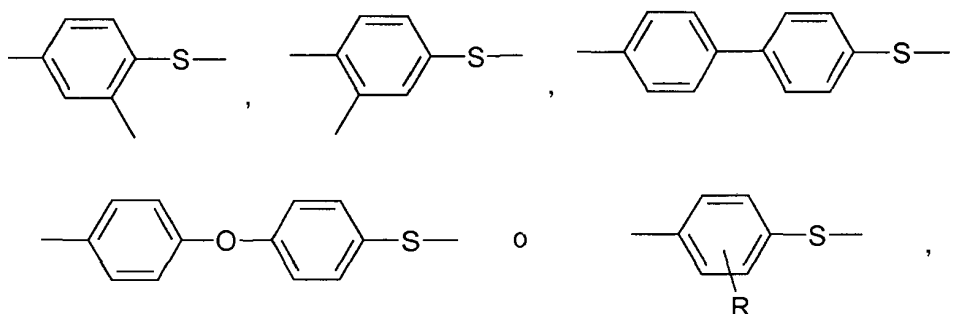
Las masas moldeables de acuerdo con la invención contienen como componente (B) al menos un poli(sulfuro de arileno). Como componente (B) se tienen en consideración en principio todos los poli(sulfuros de arileno).

- 20 Preferentemente, los poli(sulfuros de arileno) del componente (B) contienen 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):



Otras unidades de repetición adecuadas son por ejemplo



- 25 en las que R significa alquilo C₁ a C₁₀, preferentemente metilo. Los poli(sulfuros de arileno) pueden ser tanto copolímeros estadísticos como copolímeros en bloque. Los poli(sulfuros de arileno) muy especialmente preferentes contienen el 100 % en mol de unidades de fórmula general (III). Por consiguiente, de manera especialmente preferente, el componente (B) es un poli(sulfuro de fenilo), en particular poli(sulfuro de 1,4-fenilo).

- 30 Como grupos terminales se tienen en consideración por ejemplo halógeno, tiol o hidroxilo, preferentemente halógeno.

Los poli(sulfuros de arileno) pueden ser ramificados o no ramificados. Los poli(sulfuros de arileno) preferentes presentan pesos moleculares promediados en peso de 1.000 g/mol a 1.000.000 g/mol.

- 35 Los poli(sulfuros de arileno) de este tipo se conocen en sí o pueden obtenerse según procedimientos conocidos. Por ejemplo, éstos pueden prepararse tal como se describe 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 y J.P. Critchley *et al.*, "Heat Resistant Polymers", páginas 151 a 160 (1983), Plenum Press, New York.

Componente C

- 5 Las composiciones de acuerdo con la invención contienen al menos un anhídrido de un ácido carboxílico polifuncional con un peso molecular promediado en número de como máximo 600 g/mol, preferentemente de 90 g/mol a 500 g/mol, en particular de 90 g/mol a 400 g/mol.

- 10 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden obtenerse mediante adición de al menos un anhídrido de un ácido carboxílico polifuncional con un peso molecular promediado en número de como máximo 600 g/mol, preferentemente de 90 g/mol a 500 g/mol, en particular de 90 g/mol a 400 g/mol a los componentes (A) y (B) tal como se ha descrito anteriormente.

Los anhídridos preferentes (C) presentan una baja volatilidad y son poco tóxicos, de manera ideal no tóxicos.

Es evidente para el experto que los anhídridos usados son reactivos frente a los grupos terminales fenólicos en el componente (A) o (B) y por tanto en las composiciones de acuerdo con la invención no se encuentran o no se encuentran completamente como anhídrido, sino tota o parcialmente en forma que ha reaccionado.

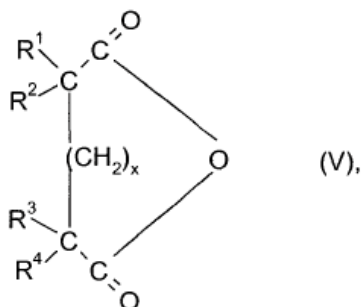
- 15 Los anhídridos del componente (C) no se encuentran, sin embargo, en las composiciones de acuerdo con la invención incorporados en una cadena polimérica o en forma injertada o de otra forma como copolímero, sino como aditivos que pueden encontrarse de manera que ha reaccionado con grupos terminales reactivos. Los anhídridos usados de acuerdo con la invención han de diferenciarse por consiguiente de polímeros y/o copolímeros que contienen anhídridos co-polimerizados.
- 20 La funcionalidad es el número (eventualmente promedio) de grupos COOH por molécula. Por polifuncional se entiende una funcionalidad de dos o superior. Los anhídridos preferentes en el contexto de la presente invención son aquéllos que están estructurados a base de un ácido carboxílico, cuya funcionalidad es 2 ó 3.

Preferentemente, el componente (C) está constituido por al menos un anhídrido de un ácido carboxílico polifuncional de acuerdo con la estructura general IV:

- 25 HOOC-R-COOH (IV),

en la que R representa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 20 átomos de carbono, que contiene opcionalmente otros grupos funcionales, preferentemente seleccionados de OH y COOH, con la condición de que los ácidos carboxílicos polifuncionales puedan formar un anhídrido, preferentemente un anhídrido cíclico, en particular estando enlazados entre sí al menos dos grupos COOH a través de 2 ó 3 átomos de carbono.

- 30 Los anhídridos de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, en particular anhídrido de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, se prefieren por consiguiente igualmente. Los anhídridos preferentes a base de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos presentan la siguiente estructura (V):



- 35 en la que R¹ a R⁴ independientemente entre sí se seleccionan de H y cadenas alquílicas lineales o ramificadas con de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente H, así como x = 0 ó 1.

- Los anhídridos preferentes son en particular anhídridos de ácidos dicarboxílicos alifáticos C₄ - C₁₀. Como anhídridos de ácidos carboxílicos se prefieren: anhídrido del ácido succínico, anhídridos de ácidos alquilsuccínicos, anhídrido del ácido ftálico, anhídridos de ácido trimelítico, anhídrido de ácido tetrahydroftálico, anhídrido de ácido hexahydroftálico, anhídrido de ácido 5-norbornen-2,3-dicarboxílico, anhídrido de ácido norbornancarboxílico y anhídrido de ácido glutárico. Se prefieren especialmente anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido glutárico y anhídrido de ácido adipico.
- 40

Además se tienen en consideración en sí también compuestos que contienen anhídridos de ácido dicarboxílico que

contienen grupos etilénicamente insaturados, por ejemplo anhídrido de ácido maleico. Preferentemente se usan sin embargo anhídridos que no presentan dobles enlaces reactivos.

Se prefieren muy especialmente anhídrido de ácido succínico como componente (C).

Componente D

- 5 En una forma de realización preferente de la presente invención, las composiciones de acuerdo con la invención contienen como otro componente (D) al menos una carga, preferentemente en una cantidad de 5 a 250 partes en peso y de manera especialmente preferente de 20 a 100 partes en peso del componente (D) con respecto a 100 partes en peso de los componentes (A), (B) y (C).

- 10 Las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden contener en particular cargas en forma de partículas o en forma de fibras.

- 15 Las cargas o sustancias de refuerzo en forma de fibras preferentes son fibras de carbono, filamentos de titanato de potasio, fibras de aramida y de manera especialmente preferente 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 preferentemente por fibras de vidrio.

La incorporación de las fibras de vidrio puede realizarse tanto en forma de fibras cortas de vidrio como en forma de mechas continuas (*roving*). 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.

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

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

- 25 Según una forma de realización especialmente preferente se usan cargas en forma de partículas de las que al menos el 95 % en peso, preferentemente al menos el 98 % en peso de las partículas presenta un diámetro (extensión mayor), 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.

- 30 Los diámetros de partícula pueden determinarse, a este respecto, por ejemplo debido a que se recogen registros mediante microscopio electrónico de cortes delgados de la mezcla de polímero y se consultan 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 de tamizado. La proporción de aspecto es la proporción de diámetro de partícula con respecto a espesor (extensión mayor con respecto a extensión menor).

- 35 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.

- 40 Las composiciones pueden contener además otros componentes E.

Las composiciones pueden contener además otros componentes E.

Componente E

- 45 Las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden contener como otro 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.

- 50 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).

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).

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 $[2 \text{ PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2]$, 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 (Fe_3O_4), negro de espinela $[\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4]$, 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 pigmentos azoicos o ftalocianinas. Los pigmentos de este tipo son generalmente habituales en el comercio. Son retardadores de la oxidación y estabilizadores térmicos que pueden añadirse a las masas termoplásticas de acuerdo con la invención, 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).

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

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 dialquilcetona, por ejemplo diestearilcetona.

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.

El ácido esteárico se fabrica 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 ácido esteárico puro (> 98 %).

Además puede incluir el componente (E) también estearatos. Los estearatos pueden fabricarse 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.

Preparación de las composiciones

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

Las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo extrusión. Las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden prepararse por ejemplo mezclando los componentes de partida en dispositivos de mezclado habituales tales como prensas extrusoras de husillo, preferentemente prensas extrusoras de doble husillo, mezcladoras Brabender, mezcladoras Banbury así como amasadoras y extruyendo a continuación. Tras la extrusión se enfría el material extruido y se tritura. La sucesión del mezclado de los componentes puede variarse, así pueden mezclarse previamente dos o eventualmente tres componentes, sin embargo pueden mezclarse también todos los componentes conjuntamente.

Para obtener un mezclado lo más homogéneo posible es ventajoso un mezclado intenso. Para ello se requieren generalmente tiempos de mezclado promedio de 0,2 a 30 minutos a temperaturas de 280 °C a 380 °C, preferentemente de 290 °C a 370 °C. Tras la extrusión se enfría el material extruido por regla general y se tritura.

5 Las masas moldeables de acuerdo con la invención se caracterizan por buenas propiedades mecánicas, capacidad de flujo mejorada y estabilidad frente a grieta de enfriamiento mejorada en comparación con el estado de la técnica.

10 Las masas moldeables de acuerdo con la invención se caracterizan por buena capacidad de flujo con resistencia mejorada al mismo tiempo, sobre todo alargamiento de rotura y resistencia al choque en probeta entallada. Las masas moldeables de acuerdo con la invención son adecuadas por tanto para la fabricación de piezas moldeadas para artículos domésticos, componentes eléctricos o electrónicos así como para piezas moldeadas para el sector automovilístico.

Las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención pueden usarse ventajosamente para la fabricación de piezas moldeadas.

15 Otro objeto de la presente invención es el uso de acuerdo con la reivindicación 15 de anhídridos de ácidos carboxílicos polifuncionales tal como se describen en el contexto del componente (C) en composiciones que contienen al menos un poliariléneter y al menos un poli(sulfuro de arileno), preferentemente para aumentar la rigidez o para aumentar el alargamiento de rotura o para mejorar la resistencia al choque.

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

Ejemplos

20 Los módulos E y el alargamiento de rotura de las muestras se determinaron en el ensayo de tracción según la norma ISO 527 en probetas para ensayos.

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

25 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. Están indicados los valores determinados a 1000 Hz.

La resistencia a la tensofisuración se determinó según la norma DIN EN ISO 22088-3 en probetas de espesor de 2 mm. Con un alargamiento por flexión del 1,32 % se dejó actuar el medio de prueba en distintos tiempos y a continuación se examinó visualmente el estado de la probeta.

30 Para la determinación de la resistencia frente a combustible se dejó actuar el combustible FAM B durante 7 días a 80 °C.

El estado de las muestras se examinó visualmente a continuación:

- +/-: no modificada +/-: ligera modificación de la superficie, sin fisuras distinguibles
- : fuerte modificación de la superficie, fisuras claramente distinguibles
- : rotura de la muestra

35 Los puntos modificados se examinaron en un microscopio óptico para determinar fisuras.

Componente A

Como componente A-1 se usó una polietersulfona 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. Los grupos OH terminales se encontraban por debajo del límite de detección.

40 Como componente A-2 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.

Componente B

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

45 Componente C

Como componente C-1 se usó anhídrido de ácido succínico.

Componente D

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

Tabla 1:

Ensayo	V1	V2	V3	4	5	6	7	8
Comp. A-1	70	41	36	36	36	30	33	36
Comp. B-1		14	14	13,99	13,995	19,99	11,99	13,85
Comp. A-2			5	5	5	5	5	5
Comp. C-1				0,01	0,005	0,01	0,01	0,15
Comp. D-1	30	45	45	45	45	45	50	45
Módulo E [GPa]	9,40	16,5	16,4	16,5	16,5	17,2	18,9	16,4
Alargamiento de rotura [%]	2,4	1,4	1,6	1,8	1,8	1,7	1,6	1,3
ISO 179 1eU [kJ/m ²]	48	41	43	47	46	44	42	37
Viscosidad a 10 ³ Hz [350 °C]	690	551	563	560	565	491	625	564
Estabilidad frente a FAM B a 25 °C	+/-	+	+	+	+	+	+	+

Las composiciones están indicadas en partes en peso.

- Las masas moldeables de acuerdo con la invención se caracterizan por una combinación de alta rigidez, buena resistencia, baja viscosidad y buena estabilidad frente a combustible.

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene los siguientes componentes:

- (A) al menos un poliarilenéter,
 (B) al menos un poli(sulfuro de arileno) y
 (C) al menos un anhídrido de un ácido carboxílico polifuncional con un peso molecular promediado en número de como máximo 600 g/mol, comprendiendo el componente (A) las siguientes partes integrantes:

(A1) al menos un poliarilenéter con como máximo el 0,01 % en peso de grupos terminales fenólicos calculado como cantidad en peso de OH con respecto a la cantidad en peso del componente (A1) y

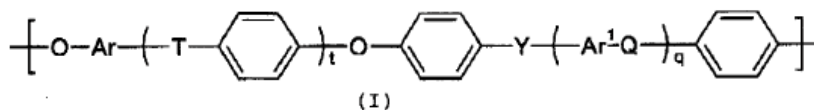
(A2) al menos un poliarilenéter con al menos el 0,1 % en peso de grupos terminales fenólicos calculado como cantidad en peso de OH con respecto a la cantidad en peso del componente (A2).

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el componente (A) presenta un contenido de grupos terminales fenólicos de al menos el 0,04 % en peso, calculado como cantidad en peso de OH con respecto a la cantidad en peso del componente (A).

3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que los poliarilenéteres del componente (A2) pueden obtenerse mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas en la sucesión a-b-c:

- (a) proporcionar al menos un poliarilenéter (P) que presenta predominantemente grupos terminales fenolato en presencia de un disolvente (L),
 (b) añadir al menos un ácido carboxílico polifuncional y
 (c) obtener los poliarilenéteres del componente (A2) como sólido.

4. Composición según la reivindicación 1 a 3, en la que los poliarilenéteres del componente (A) están constituidos por elementos constituyentes 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, alcoilo C₁-C₁₂ o arilo C₆-C₁₆, siendo distinto al menos uno de Q, T e Y de -O-, y al menos uno de Q, T e Y representa -SO₂- y

Ar, Ar¹: independientemente entre sí grupo arileno C₆-C₁₈.

5. Composición según la reivindicación 4, en la que Q, T e Y en la fórmula (I) independientemente entre sí se seleccionan de -O- y -SO₂- y al menos uno de Q, T e Y representa -SO₂-.

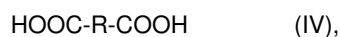
6. Composición según las reivindicaciones 4 ó 5, en la que Ar y Ar¹ en la fórmula (I) independientemente entre sí se seleccionan del grupo constituido por 1,4-fenileno, 1,3-fenileno, naftileno y 4,4'-bisfenileno.

7. Composición según las reivindicaciones 1 a 6 que contiene del 60 % al 94,999 % en peso del componente (A), del 5 % al 49,7 % en peso del componente (B) y del 0,001 % al 0,3 % en peso del componente (C), resultando la suma de los % en peso de los componentes (A), (B) y (C) el 100 % en peso.

8. Composición según las reivindicaciones 1 a 7, en la 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.

9. Composición según las reivindicaciones 1 a 8, en la que el componente (B) es poli(sulfuro de fenileno), preferentemente poli(sulfuro de 1,4-fenileno).

10. Composición según las reivindicaciones 1 a 9, en la que el componente (C) está constituido por al menos un anhídrido de un ácido carboxílico polifuncional de acuerdo con la estructura general IV:



en la que R representa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 20 átomos de carbono, que contiene opcionalmente otros grupos funcionales, preferentemente seleccionados de OH y COOH, con la condición de que al menos dos grupos COOH de cada ácido carboxílico polifuncional estén unidos entre sí a través de dos o tres átomos

de carbono.

11. Composición según las reivindicaciones 1 a 10, en la que el componente (C) es anhídrido del ácido succínico.
12. Composición según las reivindicaciones 1 a 11 que contiene como otro componente (D) al menos una carga.
13. Composición según la reivindicación 12 que contiene de 5 a 250 partes en peso del componente (D) con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de los componentes (A), (B) y (C).
14. Composición según la reivindicación 12 ó 13, en la que el componente (D) está constituido por fibras de vidrio.
15. Uso de anhídridos de ácidos carboxílicos polifuncionales (C) tal como se definen en las reivindicaciones 1 a 14 en composiciones que contienen al menos un poliarilenéter (A) y al menos un poli(sulfuro de arileno) (B) para aumentar la rigidez, para aumentar el alargamiento de rotura o para mejorar la resistencia al choque, comprendiendo el componente (A) las siguientes partes integrantes:
 - (A1) al menos un poliarilenéter con como máximo el 0,01 % en peso de grupos terminales fenólicos calculado como cantidad en peso de OH con respecto a la cantidad en peso del componente (A1) y
 - (A2) al menos un poliarilenéter con al menos el 0,1 % en peso de grupos terminales fenólicos calculado como cantidad en peso de OH con respecto a la cantidad en peso del componente (A2).